

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Дуфанець Марта Василівна

УДК538.9

ДИСЕРТАЦІЯ
СТРУКТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ ФАЗ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

Науковий керівник: Плевачук Юрій Олександрович,
доктор фізико–математичних наук, професор

Львів–2021

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 λ , 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. За умови зменшення вмісту атомів Al посилюється розупорядкування твердого розчину ОЦК фази. Виявлено, що такі сплави мають дендритну структуру, в якій ГЦК-фаза, збагачена міддю, виділяється в проміжках між дендритами основної ОЦК-фази. Встановлено кореляцію між мікротвердістю сплавів і 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 → 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 багатокомпонентні 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 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, speciality 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 λ 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 $\text{Al}_{16,6}\text{Co}_{16,6}\text{Cr}_{16,6}\text{Cu}_{16,6}\text{Fe}_{16,6}\text{Ni}_{16,6}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ and $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ 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**. The structural and thermodynamic analysis of phase formation processes in equiatomic AlCoCuFeNiCr high entropy alloys / **M. Dufanets**, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, Y. Kulyk, S. Mudry // J. of Mater Eng and Perform. –2020. – Vol. 29. – P. 7321–7327.
2. Yu. Plevachuk. The liquid AlCu₄TiMg alloy: thermophysical and thermodynamic properties / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, T. Leitner, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik, **M. Dufanets**, A. Yakymovych // High Temperatures–High Pressures. – 2020. – Vol. 49(1–2). – P. 61–73.
3. **M. Dufanets**. Thermophysical properties of multicomponent model high-entropy melts / **M. Dufanets**, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk // Journal of Physical Studies. – 2020. – Vol. 24(4). – P. 4602 (1–4).
4. **М.В. Дуфанець**. Структурно-чутливі властивості бінарних підсистем на основі Cu високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb / **М.В. Дуфанець**, В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук // Український фізичний журнал. – 2020. – Vol. 65(12). – P. 1082–1086.
5. V. Sklyarchuk. Structural-Phase State of Nanocrystalline Al-based High-Entropy Alloys with Transition Elements / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, S. Mudry, **M. Dufanets**, Y. Kulyk // 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. Густина і молярний об'єм високоентропійних сплавів / Ю. Плевачук, В. Склярчук, І. Штаблавий, А. Якимович, **М. Дуфанець** // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т. 54. – С. 64–73.
7. V. Sklyarchuk. Structure-sensitive properties of model high-entropy liquid alloys / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, **M. Dufanets** // Visnyk of the Lviv University. Series Physics. – 2016. – Issue 52. – P. 91–101.

8. В.М. Склярчук. Розрахунок в'язкості розплавів системи Al–Cu / В.М. Склярчук, А.С. Якимович, **М.В. Дуфанець** // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2008. – Т. 30. – С. 313–319.

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

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

ЗМІСТ

ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. КОНЦЕПЦІЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ	23
1.1 Високоентропійні сплави – новий клас матеріалів	23
1.2 Термодинаміка високоентропійних металевих	25
1.3 Розмірний ефект у формуванні високоентропійних сплавів	30
1.4. Тверді розчини у високоентропійних сплавах	32
1.5 Структурні і структурно-чутливі властивості досліджених високо-ентропійних сплавів	35
Висновки до розділу 1	40
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ	42
2.1 Методика досліджень електрофізичних властивостей	43
2.1.1 Конструкція вимірювальної комірки	46
2.1.2 Методика вимірювання електропровідності	49
2.1.3 Методика вимірювання коефіцієнта термоЕРС	52
2.1.4 Похибки вимірювання електропровідності та термоЕРС	56
2.2 Методика вимірювання в'язкості розплавів	58
2.2.1 Аналіз похибок вимірювання в'язкості	62
2.3 Методика вимірювання густини	63
2.4 Мікроструктурний аналіз зразків	65
2.5 Рентгеноструктурні дослідження	66
РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУР- НИХ ПІДСИСТЕМ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ Bi-Cu-Ga-Sn-Pb	67
3.1 В'язкість бінарних розплавів еквіатомного складу $Cu_{50}Bi_{50}$, $Cu_{50}Ga_{50}$, $Cu_{50}Pb_{50}$, $Cu_{50}Sn_{50}$	67
3.2 В'язкість багатокомпонентних розплавів еквіатомного складу $Cu_{33.3}Bi_{33.3}Sn_{33.3}$, $Cu_{25}Bi_{25}Sn_{25}In_{25}$, $Cu_{20}Bi_{20}Sn_{20}In_{20}Pb_{20}$ та $Cu_{20}Bi_{20}Sn_{20}Ga_{20}Pb_{20}$	73

3.3 Електропровідність і термоЕРС бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$...	78
3.4 Електропровідність і термоЕРС багатокомпонентних розплавів еквіатомного складу $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$	87
Висновки до розділу 3	93
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНИЙ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ЕКВІАТОМНИХ AlCoCrCuFeNi ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВАХ	95
4.1 Структура високоентропійних сплавів AlCoCrCuFeNi	97
4.2 Фазові перетворення в еквіатомних сплавах системи AlCoCrCuFeNi	112
4.3 Густина та молярний об'єм високоентропійних сплавів AlCoCrCuFeNi	115
4.4 Електропровідність і термоЕРС високоентропійних сплавів системи AlCoCrCuFeNi	121
Висновки до розділу 4	130
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	132
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	134
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	150

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

- σ – електропровідність
 α – термоЕРС
 η – в'язкість
 ρ – густина
 M – маса
 E_A – енергія активації
 R – газова постійна
 T_m – температура плавлення
 T_L – температура ліквідусу
 Z – координаційне число
 V – молярний об'єм
 V_p – об'єм у пікселях
 x_{edge} – краєві точки проекції зразка
ЕРС – електрорушійна сила
XRD – X-променева спектроскопія
ОЦК – об'ємно-центрована гратка
ГЦК – гранецентрована гратка
ВЕС – високоентропійний сплав
 S – ентропія
 λ – довжина вільного пробігу електронів
 S_F – поверхня Фермі

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Зростаючі потреби в нових металевих конструкційних матеріалах з керованими властивостями та необхідними експлуатаційними характеристиками стали викликом у пошуку нетрадиційних підходів до створення та дослідження новітніх функціональних сплавів.

Широко використовувані у різних галузях промисловості сплави базуються переважно на одному основному елементі, як матриці, наприклад, на основі заліза, міді, алюмінію чи нікелю, що обмежує сферу їхніх застосувань, навіть якщо для покращення властивостей або обробки додають значну кількість легуючих елементів. Концепція створення за останні два десятиліття багатокомпонентних аморфних сплавів також базувалася на одному принциповому елементі (Pd, Ln, Zr, Fe, Mg). Однак збільшення кількості легуючих домішкових елементів ускладнює структуру сплаву внаслідок численних фазових перетворень і сприяє утворенню інтерметалевих сполук, які є причиною крихкості.

Результати численних досліджень показали, що суттєвого покращення фізико-механічних властивостей металевих матеріалів можна досягти за рахунок ультрадрібнозернистої, тобто субмікрокристалічної, нанокристалічної чи нанофазової структури. Для цього було розроблено різні способи формування таких структур, зокрема, базовані на термічних, таких як швидке загартування з розплаву, і термомеханічних зовнішніх впливах, застосування різних поєднань великих деформацій і відпалів. Використовуючи механо- і термоіндукуючі процеси, ці способи дозволили конструювати оптимальні структурні стани і керувати різними властивостями матеріалів у широких межах.

Останнім часом суттєво зріс інтерес до вивчення сплавів нового класу, так званих високоентропійних, що містять декілька (від 5 до 13) основних елементів з близьким процентним вмістом. Такі сплави складаються з твердих

розчинів з простими кристалічними структурами і унікальним поєднанням властивостей, якими можна керувати в широких межах. Створені за останні роки деякі композиції таких сплавів характеризуються високими твердістю, міцністю, зносостійкістю, термостабільністю, стійкістю до окислення і корозії як за нормальних умов, так і за підвищених температур, що дозволило розглядати їх як перспективні матеріали нового покоління для низки функціональних і конструкційних застосувань. Вже зараз високоентропійні сплави використовують для виготовлення ріжучих інструментів, штампів, деталей машин, мішеней для магнетронного розпилення, дифузійних бар'єрів тощо.

Покращення комплексу фізичних, хімічних, механічних, технологічних та експлуатаційних характеристик таких сплавів неможливе без систематичних досліджень особливостей їхньої структури і властивостей з метою розробки оптимальних хімічних композицій і режимів термічної або термомеханічної обробки.

У зв'язку з цим, з'ясування закономірностей формування структури, фазового складу та електрофізичних структурно-чутливих властивостей багатоконпонентних сплавів є важливим і актуальним завданням, вирішення якого дозволить в майбутньому створювати високоентропійні сплави з наперед заданими властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямками досліджень кафедри фізики металів фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетних тем:

1. Фл-52Ф “Взаємозв'язок структурного стану, елементного складу та термодинамічних умов охолодження розплаву при формуванні властивостей високоентропійних металевих сплавів” (номер державної реєстрації 0115U003252, термін виконання– 1.01.2017 – 31.12.2019);
2. Фл-17 П “Синтез, структура та властивості нанокомпозитних матеріалів на основі легких високоентропійних сплавів”. (номер державної реєстрації 0121U109730, термін виконання –1.01.2021- 31.12.2022).

Мета і завдання дослідження.

Отримати дані про структуру і фазовий склад, встановити закономірності структурно-фазових перетворень і температурні залежності структурно-чутливих властивостей низькотемпературних BiCuGaSnPb і промислових AlCoCrCuFeNi високоентропійних сплавів еквіатомного складу на основі комплексного дослідження, використовуючи високоінформативні методи дослідження структури, мікроструктури та структурно-чутливих властивостей.

Для досягнення поставленої мети, розв'язано такі задачі:

1. Досліджено залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС від температури бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, які є підсистемами низькотемпературного високоентропійного п'ятикомпонентного сплаву BiCuGaSnPb та багатокомпонентних сплавів $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$.
2. На основі отриманих результатів розраховано енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування.
3. Проведено дослідження структури, мікроструктури, електрофізичних та механічних властивостей еквіатомних сплавів шестикомпонентної системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу.
4. Проаналізовано структурні та термодинамічні критерії формування фазового складу та його впливу на механічні властивості сплавів.
5. Досліджено залежність густини та молярного об'єму від температури розплавів високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi та чотири- та п'ятикомпонентних сплавів з еквіатомними складами на його основі.
6. Досліджено залежність електропровідності та термоЕРС від температури розплавів високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi та чотири- та п'ятикомпонентних сплавів на його основі з еквіатомними складами.

Ці задачі визначили основні дослідження, які використали для досягнення поставленої мети.

Об'єкт дослідження – формування структури та властивості високоентропійних сплавів.

Предмет дослідження – структурні параметри, електропровідність, термоЕРС, в'язкість високоентропійних сплавів.

Наукова новизна одержаних результатів. Розширено уявлення про теоретичні основи формування фазового складу, структури та фізичних властивостей досліджених високоентропійних сплавів як в рідкому, так і в твердому станах.

1. Вперше систематично експериментально досліджено структурно-чутливі властивості (в'язкість, електропровідність, термоЕРС) багатоелементних розплавів еквіатомних композицій, що є компонентами низькотемпературних багатокомпонентних високоентропійних сплавів.

2. Вперше показано, що складна структура ентропії процесу “плавлення-затвердіння” зумовлена перебудовою характеру взаємодії між частинками, що приводить до упорядкування розплаву.

3. Вперше показано, що електропровідність Cu—Ga відповідає умові, коли хвильовий вектор $2k_f$ співпадає з положенням першого піку структурного фактору.

4. Показано, що в сплавах AlCoCuFe, AlCoCuFeNi та AlCoCrCuFeNi формується двофазова суміш твердих розчинів з ОЦК та ГЦК ґратками. За умови зменшення вмісту атомів Al посилюється розупорядкування твердого розчину ОЦК фази. Виявлено, що такі сплави мають дендритну структуру, в якій ГЦК-фаза, збагачена міддю, виділяється в проміжках між дендритами основної ОЦК-фази. Встановлено кореляцію між мікротвердістю сплавів і об'ємною часткою фазових складових та їхніми термодинамічними характеристиками.

5. 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 – ґраткою (тип A1).

6. Показано, що додавання Al сприяє утворенню ОЦК ґратки. Крім того, у сплавах з більшим вмістом Al спостерігається впорядкування та поява

надбудови типу В2. Зниження вмісту А1 приводить до переходу до неупорядкованого твердого розчину (В2 → В1).

Практичне значення отриманих результатів. 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 властивостями. Важливим є вплив концентрації хімічних елементів на фазовий склад, розподіл елементів між фазовими складовими, структуру і фізико-механічні властивості високоентропійних сплавів.

Особистий внесок здобувача. Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Ю.О.Плевачуком. Наведені в роботі результати досліджень отримані авторкою у період з 2017 по 2021 р.р. Результати отримано здобувачкою особисто або за її безпосередньої участі. Експериментальні дослідження та вдосконалення методик вимірювань проведено за активної участі дисертантки. Аналіз отриманих даних, їхню інтерпретацію та узагальнення здобувачка проводила спільно з науковим керівником та співавторами публікацій. Вона самостійно опрацювала і систематизувала наукові літературні дані, готувала зразки, здійснила високотемпературні вимірювання електропровідності, в'язкості та термоЕРС, виконала основні розрахунки, сформулювала висновки.

У праці [1] авторка взяла участь в експериментальних дослідженнях структури та мікроструктури, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті; у праці [2] провела експериментальні вимірювання термоЕРС, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів; у працях [3, 4] синтезувала зразки, провела експериментальні вимірювання електропровідності, термоЕРС та в'язкості, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статей; у праці [5] синтезувала зразки, взяла участь в експериментальних дослідженнях структури, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, написала статтю; у праці [6] здійснила обробку,

аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті; у працях [7, 8] – взяла участь в обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів. Результати дослідження мікроструктури обговорено з канд. фіз.-мат. наук Р.Я.Серкізом, результати структурних досліджень обговорено з канд. фіз.-мат. наук Ю.О.Куликом. Вимірювання електропровідності, термоЕРС та в'язкості здійснювали на кафедрі фізики металів разом із старшим інженером Б.І.Соколюком.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації було апробовано на звітних конференціях фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, наукових семінарах кафедри фізики металів та на міжнародних семінарах і конференціях:

1. Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2019” (Львів, Україна, 2019);
2. International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Львів, Україна, 2019);
3. XIV International conference on Crystal Chemistry OF Intermetallic Compounds, (Львів, Україна, 2019);
4. 2nd Ukrainian Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRAINIAN SECTION, UKRCON-2019 (Львів, Україна, 2019);
5. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (Львів, Україна, 2019);
6. International Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2020), (Львів, Україна, 2020);
7. IX-а Міжнародна науково-технічна конференція: Прогресивні технології в машинобудуванні (Львів–Плай, 2020);

За результатами роботи опубліковано загалом 8 статей, з яких 6 у журналах, що індексуються в наукометричних базах даних “Scopus” та/або “Web of Science.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку літературних джерел. Робота містить 59 рисунків, 16 таблиць, 1 додаток

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню літературних відомостей про структуру та фізичні властивості високоентропійних сплавів. Значна увага приділена термодинамічному підходу у проектуванні високоентропійних металевих систем, розглянуто утворення твердих розчинів у високоентропійних сплавах.

У другому розділі описано методику експериментальних досліджень металевих розплавів. Зокрема описано особливості досліджень розплавів за високих температур, проведення вимірювання електропровідності, в'язкості та коефіцієнта термоЕРС, методику вимірювання густини та мікроструктурні та рентгеноструктурні дослідження.

У третьому розділі досліджено залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС від температури бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, які є підсистемами низькотемпературного високоентропійного п'ятикомпонентного сплаву BiCuGaSnPb , а також багатоконпонентних сплавів $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$. Розраховано енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування.

У четвертому розділі наведено результати дослідження структури, мікроструктури, електрофізичних та механічних властивостей низки еквіатомних сплавів шестиконпонентної системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу. Значну увагу приділено аналізу структурних та термодинамічних критеріїв формування фазового складу та його впливу на механічні властивості сплавів.

Розділ 1. КОНЦЕПЦІЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

1.1 Високоентропійні сплави – новий клас матеріалів

У зв'язку з інтенсивним розвитком різних галузей промисловості на основі сучасних технологій досліджуються і виготовляються нові перспективні матеріали, зокрема, металеві сплави. На сьогоднішній день розроблено та комерціалізовано приблизно 30 систем сплавів, кожна з яких базується на одному основному металевому елементі [1]. До відомих промислових сплавів належать швидкорізальні сталі, стелітові сплави, нержавіючі сталі, алюмінієві сплави, алніко- сплави, пермалоєві сплави, сплави Cu–Be, суперсплави та титанові сплави. Нові розроблені сплави включають Ni–Al, Ti–Al, та Fe–Al інтерметалідні сполуки, а також аморфні сплави для спеціального застосування [2, 3]. Оскільки додавання різних легуючих елементів до базової матриці сплаву покращує у конкретному застосуванні його специфічні механічні, фізичні чи хімічні властивості то для практичного застосування найперспективнішими є саме багатокомпонентні матеріали.

Однак синтез нових сплавів шляхом змішування у великих пропорціях багатьох металевих елементів вимагає високих температур, а отримані сплави часто стають твердими і крихкими.

Результати перших досліджень багатокомпонентних рівномасових сплавів, отриманих методом змішування від 5 до 7 найвідоміших на той час елементів (Fe, Cu, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb, As), які проводив ще наприкінці вісімнадцятого століття німецький вчений і металург Франц Карл Архард, показали, що їхні властивості дуже різноманітні, але не особливо привабливі з практичної точки зору.

Очевидно, що це було причиною того, що сплави з великою кількістю основних легуючих елементів у високих пропорціях не реалізовувались раніше. І навіть у наш час дослідження та розробка багатокомпонентних сплавів, крім

сплавів на основі одного основного елемента або однієї сполуки, не заохочувалися у фізичній металургії та матеріалознавстві.

Саме тому наукові дослідження і виготовлення нових сплавів проводилися шляхом поступового збільшення кількості легуючих елементів в основній матриці. Деякі марки сталей і сплавів, перш за все, нержавіючих, жароміцних, високоміцних, вже містили 4–5 контрольованих основних легуючих елементів масою до 30–40%, високоміцні алюмінієві сплави – 3–4 елементи масою до 10–15%, латуні і бронзи — до 40 і 15% тощо.

Більшість бінарних чи потрійних фазових діаграм сплавів містять інтерметалеві сполуки (ІМ), які є впорядкованими структурами з композиціями в стехіометричному або майже стехіометричному співвідношеннях, чи проміжні фази (ІФ), які є твердими розчинами складного типу з відносно широким діапазоном складу, так звані інтерметалідні фази [4, 5].

Наприклад, фазові діаграми Al–Cu і Cu–Zn мають 13 та 5 рівноважних фаз ІМ або ІФ, відповідно. Потрійні фазові діаграми ще складніші за різноманіттям ІМ або ІФ, ніж бінарні. Наприклад, фазова діаграма Al–Cu–Zn містить понад 20 рівноважних ІМ або ІФ у твердому стані. Тобто сплави з більшою кількістю легуючих елементів зазвичай мають більше рівноважних або нерівноважних ІМ або ІФ. Наприклад, додавання різних перехідних металів, таких як Fe, Co, Ti, V, Sc, Mn, Cr та Zr, у невеликій кількості (до ~ 4 мас. %) до сплавів на основі Al може утворити щонайменше дев'ять бінарних ІМ або ІФ (без врахування потрійних сполук) в матриці Al відповідно до їхніх бінарних фазових діаграм з Al. У результаті, природно очікувати, що включення більшої кількості компонентів у високій концентрації призведе до складної мікроструктури з великою кількістю ІМ або ІФ.

Результатом пошуку альтернативних матеріалів стала поява наприкінці минулого і початку теперішнього століть робіт, присвячених створенню та комплексному дослідженню нових, так званих, високоентропійних поліметалевих сплавів [6–9].

Високоентропійні сплави – це сплави, що містять не менше п'яти основних металевих елементів, однаковий вміст кожного з яких становить від

5 до 35 ат. %, іншими словами, в еквімолярних пропорціях. Основною особливістю високоентропійних сплавів (ВЕСів) є формування однофазового стабільного термодинамічно стійкого твердого розчину заміщення переважно з ОКЦ– і ГКЦ–ґраткою [7]. Стабілізація твердого розчину і запобігання утворенню інтерметалевих фаз в процесі кристалізації забезпечується високою ентропією змішування компонентів ($S_{mix} > 1,61R$, де R – універсальна газова стала). Найвище значення ентропії досягається за еквімолярного співвідношення компонентів, а, згідно з гіпотезою Больцмана, конфігураційна ентропія зростає зі збільшенням кількості елементів. Зростання конфігураційної ентропії як у рідкому, так і закристалізованому станах сприяє утворенню простої структури однофазового невпорядкованого твердого розчину заміщення, що має одну кристалічну ґратку, оскільки це термодинамічно вигідно порівняно з багатофазовістю. У зв'язку з цим імовірність утворення впорядкованих структур, а також імовірність сегрегації елементів під час кристалізації знижуються [10, 11].

1.2 Термодинаміка високоентропійних металевих систем

Наявність багатьох елементів є умовою утворення у високоентропійних сплавах простих твердих розчинів заміщення замість упорядкованих інтерметалевих фаз.

Значну роль в утворенні твердих розчинів відіграє ентропія змішування:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1.1)$$

c_i – концентрація i -го елемента.

Хоч загальна ентропія змішування має чотири складові: конфігураційну, коливальну, а також зумовлену магнітним диполем та електронною випадковістю, конфігураційна ентропія домінує над трьома іншими внесками [7]. Тому конфігураційну ентропію часто замінюють ентропією змішування, щоб уникнути складних обчислень для визначення інших трьох

внесків. У табл.1.1 наведені значення конфігураційної ентропії рівноатомних сплавів в значеннях R .

Таблиця 1.1 Ідеальні конфігураційні ентропії в значеннях R для еківатомних сплавів із складовими елементами до 13 [12]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,5

З таблиці бачимо, що конфігураційна ентропія зростає зі збільшенням кількості елементів.

Зміна ентропії під час плавлення ΔS_f становить приблизно одну газову константу R для металів, що визначається, як правило Річарда. Крім того, зміна ентальпії або прихована теплота на моль під час плавлення, ΔH_f , корелює з ΔS_f за рівнянням: $T_m \Delta S_f = \Delta H_f$, оскільки зміна вільної енергії ΔG_f дорівнює нулю. З різниці в кількості зв'язків у твердому та рідкому середовищах ΔH_f розглядається як енергія, необхідна для руйнування приблизно однієї дванадцятої частини всіх зв'язків у щільно упакованому одному молі твердої речовини. Таким чином, $T_m R$ приблизно дорівнює одній дванадцятій енергії зв'язку у щільно упакованому одному молі твердої речовини. Це демонструє, що ентропія змішування на моль сплаву є значною, а добуток RT співмірний з ентальпією змішування на моль, що виникає внаслідок різниці енергії зв'язку між легованим станом та нелегованим станом.

Якщо ефект енергії деформації через різницю атомних розмірів не враховується, ентальпія змішування та ентропія змішування є двома основними факторами, що визначають стан рівноваги. На відміну від негативної ентальпії змішування (рушійної сили для утворення сполук) та позитивної ентальпії змішування (рушійної сили для утворення відокремленого стану), ентропія перемішування є рушійною силою для утворення випадкового твердого розчину. Таким чином, фактичний стан рівноваги залежить від конкуренції між відносними значеннями різних станів. Наприклад, ділення ентальпій

змішування двох типових міцних інтерметалевих сполук, NiAl та TiAl, на їхні відповідні температури плавлення, дає відповідно 1,38 R та 2,06 R [7].

Наприклад, ентальпія змішування Cr–Cu та Fe–Cu становлять 12 та 13 кДж/моль, відповідно. Відношення ентальпій до температур плавлення дасть 1,06 R і 1,15 R, відповідно. Тому можна припустити, що ентропія змішування 1,5 R на моль є відносно великою, щоб конкурувати з ентальпією змішування, і існує більша ймовірність утворення твердих розчинів. Наведена в табл. 1.1 ідеальна конфігураційна ентропія 5–елементного сплаву становить 1,61R [11].

Отже, система з принаймні п'ятьма елементами мала б більшу ймовірність утворення твердих розчинів. Хоча в більшості випадків випадковий твердий розчин може не утворитися, легше отримати тверді розчини з високим ступенем випадковості. Таким чином, висока ентропія змішування підвищує взаємну розчинність між складовими елементами та ефективно зменшує кількість фаз, особливо за високих температур.

Виходячи з вищезазначених міркувань, існує два визначення «сплавів з високою ентропією» [11]. Одне ґрунтується на композиції, а інше – на конфігураційній ентропії. У першому випадку ВЕСи переважно визначаються як сплави, що містять щонайменше п'ять основних елементів, виражається так

$$n_{\text{осн.}} \geq 5, \quad 5\% \leq c_i \leq 35\% \quad \text{та} \quad n_{\text{неосн.}} \geq 0, \quad c_j \leq 5\%;$$

де $n_{\text{осн.}}$ та $n_{\text{неосн.}}$ – кількість, відповідно, п'ять основних елементів, кожен з атомним відсотком від 5 до 35 %. Атомний відсоток кожного неосновного елемента, якщо такий є, отже, становить менше 5 %. c_i та c_j – вміст в атомних відсотках основних та неосновних елементів.

У другому випадку ВЕСи визначаються як сплави, що мають конфігураційні ентропії у випадковому стані, більшу за 1,5 R, незалежно від того, чи є вони однофазними або багатофазними за кімнатної температури. Це виражається як

$$\Delta S_{\text{conf}} \geq 1,5 R \quad (1.2)$$

З двох визначень ВЕСів зрозуміло, що основний принцип ВЕСів з кількома основними елементами полягає у високій ентропії змішування, щоб посилити утворення фаз твердого розчину та пригнітити утворення інтерметалевих сполук. Тому цей принцип дуже важливий і гарантує, що більшість ВЕСів можна буде синтезувати, обробляти, аналізувати, модифікувати та використовувати. Оскільки $1,5R$ є нижньою межею для ВЕСів, додатково визначають сплави із середньою ентропією (medium-entropy alloys) та сплави з низькою ентропією (low-entropy alloys), щоб розрізнити вплив ефекту ентропії змішування. Тут $1R$ є межею між сплавами із середньою ентропією та низькою ентропією.

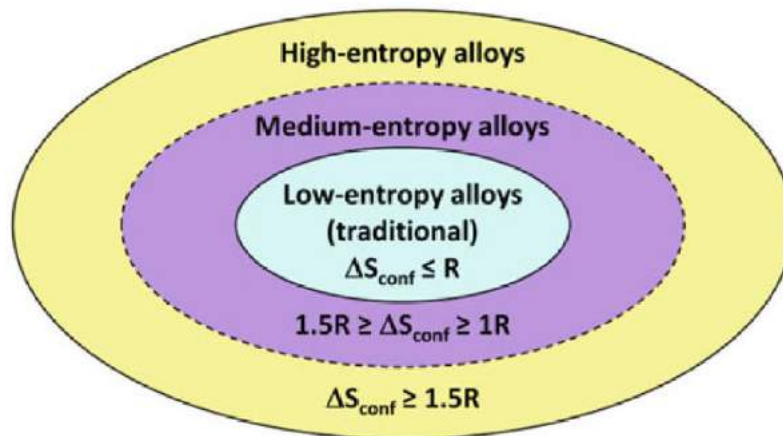


Рис. 1.1 Розподіл сплавів за ентропією змішування [13]

Ентропія змішування сприяє зменшенню вільної енергії Гіббса ΔG_{mix} , зменшуючи ймовірність утворення інших фаз [14].

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (1.3)$$

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування, T – температура.

Основним фактором, що спрощує складові фази більшості сплавів з високою ентропією, є ентропія змішування [7]. Пояснення базується на другому законі термодинаміки для системи в ізотермічному та ізобарному процесі: рівновага досягається, коли вільна енергія Гіббса досягає свого мінімального значення. Таким чином, стан рівноваги – це стан найменшої вільної енергії. За співвідношенням Больцмана між ентропією та складністю системи, ΔS_{mix} на

моль для утворення неупорядкованого еквімолярного твердого розчину з n -елементів можна вивести як $R \ln(n)$. На рис. 1.2 показано збільшення ентропії змішування з кількістю елементів для еквімолярних сплавів.

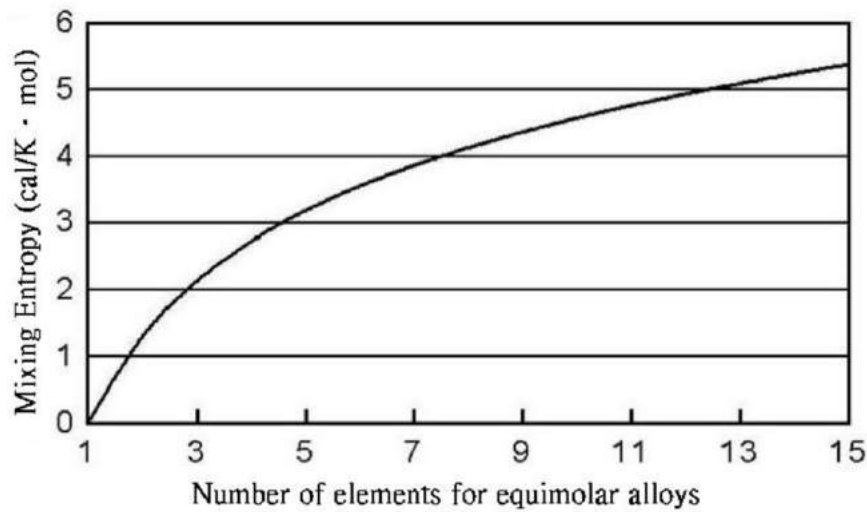


Рис. 1.2 Ентропія змішування як функція кількості елементів у еквімолярних сплавах у повністю неупорядкованому стані [18].

Рис. 1.2 ілюструє факт, що ентропія змішування для фаз розчину зростає від малих значень для звичайних сплавів до великих значень для сплавів з високою ентропією навіть для нееквімолярних складів.

У роботі [18] було розраховано величину термодинамічної потенціалу Гіббса для високоентропійних сплавів і проведено порівняння з відповідними значеннями інтерметалевих сполук. Як засвідчив аналіз, потенціал Гіббса багатокомпонентних систем є значно нижчим у високоентропійних сплавах, наприклад у AlCrFeNiCu, ніж у інтерметалідах. Відповідно до цього стає зрозумілим, чому у високоентропійних сплавах в першу чергу йде формування простих фаз, таких як ОЦК і ГЦК, і тільки потім формуються інтерметалічні фази зі складнішим типом кристалічної структури.

Рівноважний стан – це стан при мінімумі вільної енергії. Дотримуючись залежності Больцмана між ентропією і складністю системи, ΔS_{mix} для формування неупорядкованого еквімолярного твердого розчину з n елементів може бути обчислено, як:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln(n) \quad (1.4)$$

Оскільки твердорозчинні полікомпонентні сполуки мають високу ΔS_{mix} , тоді як інтерметалідні з'єднання мають малу ΔS_{mix} , твердорозчинний стан має тенденцію бути більш стабільним, ніж стан атомновпорядкованого з'єднання, особливо при підвищених температурах, через ефект зниження ΔG_{mix} . З іншого боку, ентальпія змішування ΔH_{mix} багатоконпонентних твердих розчинів є не суттєво нижчою порівняно з такими ж впорядкованими інтерметалідними сполуками, оскільки в даній моделі переважають в основному пари різних атомів. Це призводить до того, що ентропія змішування приводить до зменшення ΔG_{mix} твердих розчинів, крім випадків, в яких переважає сильний (ковалентний, іонний) зв'язок атомів серед легованих елементів, що приводить до сильних з'єднанням фаз, таких як, оксиди, бориди, карбіди, нітриди і силіциди, диспергованих у сплаві [18].

Високоентропійний ефект активації виникнення неупорядкованої твердої фази по суті зустрічається у полі високоентропійних сплавів і повинен в меншій мірі бути присутнім у середньоентропійних сплавах. Стабілізація простої фази твердого розчину дуже важлива для мікроструктури і властивостей, які можуть бути отримані в цих матеріалах [18].

1.3 Розмірний ефект у формуванні високоентропійних сплавів

У зв'язку із значною хімічною несумісністю елементів підвищене значення ентропії не завжди забезпечує утворення твердих розчинів [15, 20]. Іншими важливими факторами формування високоентропійних сплавів є різниця атомних радіусів, ентальпія змішування, ентропія змішування, термодинамічні параметри, різниця електронегативності, концентрація валентних електронів, геометричні параметри, що характеризують можливість утворення твердих розчинів [16–40].

Відповідно до правила Юм–Розері, двома домінуючими факторами є різниця в розмірах атомів та ентальпія змішування. Для ВЕСів ці параметри визначаються наступним чином [41, 42]:

Різниця атомних радіусів у багатокомпонентних системах визначається за формулою:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - r_i / (\sum_{i=1}^N c_i r_i)\right)^2} \quad (1.5)$$

де r_i – атомні радіуси елементів, c_i – концентрації

Ентальпія змішування визначається зі співвідношення

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N \Omega_{ij} c_i c_j \quad (1.6)$$

де $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}^{mix}$ параметр взаємодії компонентів в розплаві, ΔH_{AB}^{mix} – ентальпія змішування бінарного екіатомного розплаву, що складається з компонентів A і B .

Однією з умов отримання високоентропійних сплавів є виконання правила Юм–Розери: утворення твердих розчинів заміщення можливо, якщо кристалічні ґратки розчинника та розчинюваної речовини однакові, відмінність в атомних радіусах не перевищує 15 %, а електронегативність не перевищує 0,4 [21].

У роботі [21] зазначено, що у сплаві CrFeNiCoCu формується твердий розчин, у якому подвійні системи Co–Cr, Ni–Cr, Ni–Fe мають різницю атомних радіусів більшу ніж 15 %, хоч сплав утворює багатокомпонентний твердий розчин. Отже, правило формування твердих розчинів в ВЕСах не є достовірним і має бути уточненим.

Багатокомпонентні тверді розчини заміщення можуть формуватися, коли значення $\delta < 8,5$ % [23, 24], а при значеннях $\delta \geq 9$ формуються ВЕСи з аморфною структурою. У літературі наводяться значення $\delta \leq 6 - 6,6$, при яких формуються тверді розчини заміщення за умови, що значення параметра $\omega \geq 1,1$

$$\omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1.7)$$

де T_m – середня температура плавлення, яка розраховується за формулою

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i T_{mi} \quad (1.8)$$

де T_{mi} —температура плавлення i -го елемента.

Як показано в [23], формування твердих розчинів та відсутність інтерметалічних та аморфних фаз спостерігається при значеннях параметра δ в межах $1 \leq \delta \leq 6 \%$. Формування однофазних неупорядкованих твердих розчинів з ОЦК (ГЦК) структурою є можливим при значеннях параметра $\delta \leq 4 \%$, тобто розчин з ОЦК – ґраткою може формуватись за більшої невідповідності атомних радіусів компонентів.

Значення ентальпії теж відіграє важливу роль у формуванні твердих розчинів заміщення у високоентропійних сплавах. ΔH_{mix} , що визначається за формулою (1.6), має знаходитись в діапазоні: $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ кДж/моль.

Як зазначається у роботі [25] при значенні $-35 \leq \Delta H_{mix} \leq -8,5$ відбувається формування твердих розчинів. Але їх формування, для цього параметру, обмежено значенням різниці атомних радіусів, при $\delta \geq 9$, формується аморфна структура в сплавах. При значеннях ΔH_{mix} значно більших від нуля збільшується імовірність формування інтерметалідних сполук.

1.4 Тверді розчини у високоентропійних сплавах

Оскільки тверді розчини – це фази змінного складу, в яких атоми різних елементів розташовані в спільній кристалічній ґратці, причому один із компонентів сплаву зберігає свою ґратку, а атоми інших компонентів розміщуються у ґратці першого компонента, так званого розчинника, змінюючи її параметри, то, залежно від характеру розміщення атома елемента, що розчиняється, в ґратці розчинника розрізняють тверді розчини заміщення і проникнення. Під час утворення твердого розчину заміщення атоми елемента, що розчиняється, заміщують частину атомів розчинника в його кристалічній ґратці. Зазначимо, що тверді розчини заміщення можуть бути як з необмеженою розчинністю компонентів, так і з обмеженою.

Умовою обмеженої чи необмеженої розчинності компонентів у твердих розчинах, якщо їхні кристалічні ґратки однакові, є наявність певних факторів, досліджених у роботах Юм–Розері [26]. Згідно з отриманими висновками, якщо розчинена речовина відрізняється за розміром атома більше, ніж приблизно на 15 % від розчинника, то, ймовірно, вона має низьку розчинність у цьому металі. Розмірний фактор вважається несприятливим. Якщо електронегативність розчиненої речовина суттєво відрізняється від електронегативності розчинника, то найімовірнішим є утворення сполуки. Тому її розчинність буде обмеженою. Метал з меншою валентністю з більшою ймовірністю розчиняється в металі з вищою валентністю, ніж навпаки.

У праці [8] проаналізовано виконання правил Юм–Розері на добре вивченому однофазовому високоентропійному сплаві системи CoCrFeNiMn з ГЦК ґраткою. Характеристики кожного елемента, який міститься у сплаві, наведено у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 Характеристики елементів сплаву CoCrFeNiMn

Елемент	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V	Al	Cu
Атомний радіус, пм	125	128	126	124	127	134	143	128
Модуль зсуву, ГПа	75	115	82	76	81	47	26	45
Електронегативність за Полінгом	1,88	1,66	1,83	1,91	1,55	1,63	1,61	1,90
КВЕ	9	6	8	10	7	5	3	11
Кристалічна структура	ГЦК (T>422°C) Гексагон (T<422°C)	ОЦК	ОЦК (T>1394°C), ГЦК (911°C<T<1394°C), ОЦК (T<911°C)	ГЦК	ОЦК (T>1138°C) ГЦК (1087°C<T<1139°C) Змішана куб. (T<1138°C)	ОЦК	ГЦК	ГЦК

Аналіз таблиці показує певні труднощі у застосуванні правила Юм–Розера для прогнозування формування твердих розчинів у високоентропійних сплавах, оскільки важко підібрати велику кількість елементів, які мають однаковий тип ґраток і валентності. Наприклад, спираючись тільки на (ГЦК), що складається з елементів з абсолютно різними кристалічними ґратками, має утворитися багатофазна структура. Однак формується структура простого твердого розчину на основі ГЦК кристалічної ґратки [8].

У той же час, додавання Cu (ГЦК) і заміна Mn на Al (ГЦК) повинно приводити до утворення структури на основі простого твердого розчину за рахунок схожості типів ґраток, тим не менше, заміна елементів веде до формування багатофазової структури.

Одне з правил Юм–Розері визначає, що кількість валентних електронів на один атом, e/a , впливає на стабільність структури твердих розчинів на основі подвійних систем. Подібна стабілізація залежить від електронної концентрації, так як відповідна щільність станів виявляє піки в місцях зіткнення сфери Фермі із зоною Бріллюена. Звідси випливає, що при певних величинах електронної концентрації структура стабілізується внаслідок накопичення більшої кількості електронів на низькоенергетичних рівнях, ніж це було б можливо на рівнях іншої структури. Як зазначається авторами [28, 25] в обговоренні перехідних металів, які мають не повністю заповнений d -рівень, визначення числа валентних електронів на один атом, основного параметра для розрахунку зв'язків для оцінки щільності станів з перших принципів, є нетривіальним завданням. Варто також зазначити, що ентальпія змішування, яка використовувалася для прогнозування структур ВЕСів, залежить від електронної концентрації.

У високоентропійних сплавах через високу конфігураційну ентропію змішування термодинамічно вигідніше утворення твердих розчинів. Це було повідомлено Yeh та його колегами [29], які показали, що сплав CoCrCuFeNi складається із твердого розчину на основі фази з ГЦК–структурою, а сплав AlCoCrCuFeNi із 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 В2 та неупорядкованої по типу А2.

1.5 Структурні і структурно–чутливі властивості досліджених високоентропійних сплавів

Високоентропійні сплави – це новий клас металевих матеріалів з чіткою стратегією проектування [44, 7]. Як показали дослідження, високоентропійні сплави мають багато привабливих властивостей, таких як висока твердість [43–49], тривала зносостійкість [50, 51] висока опірність до втоми [52], відмінна міцність за високих температур [53, 54] добра термічна стабільність [55] і, загалом, стійкість до окислення [50] та корозії [56, 57]. Ці властивості передбачають великий потенціал сплавів у широкому спектрі застосувань. На сьогодні вже створено понад 300 ВЕСів, які сформували новий клас металевих матеріалів. Більшість досліджень високоентропійних сплавів зосереджені на взаємозв'язках між фазою, мікроструктурою та механічними властивостями. У той же час фізичним властивостям високоентропійних сплавів приділялося значно менше уваги.

Дослідження магнітних властивостей ВЕСів проводили переважно у сплавах на основі $\text{AlCoCrCuFeNiTi} - \text{Ti}$ [58–66]. Ці сплави зазвичай містять понад 50 ат. % магнітних елементів (Fe, Co та Ni). Вони або парамагнітні [61] або феромагнітні, насичення намагніченості (M_s) яких зазвичай становить близько 10–50 $\text{см}^3/\text{г}$ і залежить, в основному, від складу та кристалічної структури. Загалом, більша кількість магнітних елементів приводить до більшої намагніченості [66]. Однак легуючі елементи можуть мати значний вплив. Наприклад, додавання Cr значно зменшує намагніченість [66]. Наприклад, обидва сплави CoFeNi та CoCrFeNi мають структуру ГЦК. Перший з них має високе значення M_s , але додавання 25% Cr робить сплав (CoCrFeNi) парамагнітним. Автори [66] стверджують, що це відбувається тому, що магнітний момент Cr є антипаралельним моменту Fe/Co/Ni (тобто антипаралельна магнітна зв'язка), що призводить до скасування

намагнічування. Автори [67] проводили *ab initio* дослідження сплаву CoCrFeNi. Вони використовували метод Muffin–tin потенціалу орбіталей у поєднанні з наближенням когерентного потенціалу для обчислення локальних магнітних моментів кожного елемента в парамагнітному ГЦК CoCrFeNi. Встановлено, що Fe є єдиним елементом з магнітним моментом. Крім того, були розраховані та порівняні парамагнітна та немагнітна загальна густина стану (DOS) та часткова густина стану (pDOS) сплаву [67].

Додавання різних елементів до сплаву CoCrFeNi зумовлює утворення різноманітних структур та фаз і, відповідно, різну поведінку магнітних властивостей. Додавання Cu лише призводить до утворення фази інтердендриту, збагаченої Cu, і не сильно впливає на твердий розчин CoCrFeNi з ГЦК структурою. Таким чином, сплав CoCrFeNiCu залишається парамагнітним [58]. Додавання Al до CoCrFeNi перетворює його єдину ГЦК структуру на фази ОЦК+B2 [60, 68]. Дві фази мають майже ідентичні параметри ґратки, але дуже різний склад. Фаза ОЦК багата (Co, Cr, Fe), а фаза B2–(Al, Ni). Фаза ОЦК далі розпадається на нанокластери, багаті на Cr та (Fe, Co), шляхом спінодального розпаду. Виявлено, що ця фаза ОЦК є джерелом феромагнетизму в сплаві. Крім того, ступінь розпаду спінодалі впливає на феромагнітну поведінку. Більш високий ступінь розпаду приводить до більшого насичення намагніченості, коерцитивності та залишкової намагніченості [62]. Той факт, що відділення Cr від Fe та Co приводить до збільшення намагніченості, схоже, узгоджується з висновком, зробленим Чжаном та ін., тобто наявність Cr призводить до зникнення намагніченості [66]. Додавання Pd до CoCrFeNi не змінює кристалічну структуру та фазу сплавів, але сплав стає феромагнітним [61]. Виявлено, що додавання Ti зменшує Ms, але причина незрозуміла. Більшість із цих сплавів є м'якими магнітними матеріалами з коерцитивною силою меншою за 100 ерстед, проте деякі мають високі значення коерцитивної сили (біля 250 ерстед) [59, 65, 66]. Вищі значення коерцитивної сили пов'язані з більш тонкими мікроструктурами, як у випадку звичайних магнітних матеріалів.

Серед досліджених ВЕСів сплав $\text{FeCoNiAl}_{0,2}\text{Si}_{0,2}$ має комбінацію властивостей, таких як високий M_s (1,151 Т), високий питомий опір (69,5 мкОм·см) та добру пластичність, що робить його потенційним м'яким магнітним матеріалом [66]. Однак із збільшенням вмісту Al та Si M_s суттєво зменшується. Наприклад, M_s сплаву $\text{FeCoNiAl}_{0,8}\text{Si}_{0,8}$ дорівнює 0,46 Т. Магнітні властивості іншої серії сплавів, FeNiCuMnTiSn_x , також досліджувалися у роботі [63]. При $x = 0$ сплав складається з різних інтерметалевих фаз, таких як Fe_2Ti , NiTi , FeTi та Fe_3Mn_7 , і є парамагнітним. При $x = 1$ сплав містить дві фази, які мають структуру Cu_3Sn та TiNi_2Sn відповідно (обидві належать до структури цинкової обманки). Для розрахунку атомного магнітного моменту можливих структур цинкової обманки використана методика теорії функціонала густини [63]. Серед можливих структур $\text{Ti}_4(\text{Ni}_4\text{Fe}_4)\text{Sn}_4$ є магнітним, і співвідношення між елементами також узгоджується з результатами ЕДС аналізу.

Нечисленні дослідження електричних властивостей показали, що електричний опір високоентропійних сплавів за кімнатної температури зазвичай є в межах від 100 до 220 мкОм·см [69, 70]. Ці значення на 1–2 порядки вищі, ніж у багатьох традиційних металів, і подібні до значень металевих стекел. Вищий електричний опір ВЕСів зумовлений сильно спотвореною ґраткою, яка розсіює електронні хвилі [44, 70].

Зміну питомого опору як функції температури досліджували у сплавах $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ [60, 70]. Як і у звичайних сплавах, питомий опір $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ зростає із підвищенням температури. Однак нахил кривої залежності питомого опору від температури, – температурного коефіцієнта питомого опору, зазвичай на порядок менший, ніж у звичайних сплавах [60, 70]. У деяких сплавах за низьких температурах спостерігалася також Кондоподібна поведінка [60]. Деякі сплави, такі як $\text{Al}_{2,08}\text{CoCrFeNi}$, мають надзвичайно малі значення температурного коефіцієнта питомого опору. Середній його показник у $\text{Al}_{2,08}\text{CoCrFeNi}$ в діапазоні від 4,2 до 360 К становить лише 72 ppm/K [69], порівняно з кількома тисячами ppm/K для більшості чистих металів. Низьке значення температурного коефіцієнта питомого опору, що охоплює такий

широкий температурний діапазон, дозволяє використовувати сплави як точні резистори у спеціальних умовах.

Повідомлялося про коефіцієнти Холла у сплавах $Al_xCoCrFeNi$ при 5 К та 300 К [60]. Через те, що ці сплави стають феромагнітними при 5 К, у всіх виявляється аномальний ефект Холла. Подібно до звичайних сплавів, аномальний коефіцієнт Холла значно більший за звичайний коефіцієнт Холла. У всіх цих сплавах носії є діркоподібними. Тим часом густина носіїв у цих сплавах ($1022\text{--}1023\text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) близька до густини у звичайних сплавах [60]. Навпаки, рухливість носіїв нижча, ніж у звичайних сплавах [60]. Причина такої поведінки досі невідома.

Теплопровідність і температуропровідність вимірювали у сплавах $Al_xCoCrFeNi$ та $Al\text{ CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}\text{Mo}_y$ [70, 76]. Теплопровідність сплавів $Al_xCoCrFeNi$ є в діапазоні 10–27 Вт/м·К. Ці значення нижчі, ніж у більшості чистих металів, але подібні до значень сильнолегованих звичайних металів, таких як високолегована сталь або суперсплави на основі Ni [70, 73]. Низька теплопровідність у ВЕСах може бути результатом спотвореної ґратки, яка сильно розсіює фонони.

У температурному інтервалі між 27°C та 300°C теплопровідність і температуропровідність зростає зі збільшенням температури [70, 76]. Ця тенденція протилежна тій, що спостерігається у більшості чистих металів, але подібна до того, що спостерігається у нержавіючій сталі та сплаві Інконель [70, 73]. Підвищена тепловіддача при більш високих температурах у сплавах $Al_xCoCrFeNi$ пояснювали збільшенням середнього вільного пробігу фононів при більш високій температурі внаслідок теплового розширення ґратки [76]. Зауважимо, що електропровідність у сплавах $Al_xCoCrFeNi$ зменшується із підвищенням температури, а це означає, що електро- та теплопровідність у сплавах $Al_xCoCrFeNi$ демонструють протилежні тенденції щодо температури. Тому закон Відемана–Франца у цих сплавах не виконується.

Таким чином знання про фізичні властивості ВЕСів ще дуже фрагментарні. Хоча повідомлялося про деякі фундаментальні фізичні параметри, такі як намагніченість, питомий опір та теплопровідність, дані

обмежені лише кількома системами сплавів. Механізм співвідношення композиція–властивість також залишається в основному незрозумілим, що ускладнює контроль фізичних властивостей. Деякі важливі фізичні характеристики, наприклад, зонна структура та поведінка фононів, досі повністю невідомі. Очевидно, що подальші дослідження є необхідними.

Тому, незважаючи на те, що інформація з фізичного металознавства та фазових діаграм вказує на те, що такі багатокомпонентні сплави можуть утворювати десятки фаз та інтерметалевих сполук, що приводить до складних і крихких мікроструктур, які важко піддаються аналізу та інженерії, і тому мають обмежений практичний спектр використання, експериментальні результати показують, що вища ентропія змішування цих сплавів порівняно з традиційними сплавами ($S_{\text{mix}} > 11$ Дж/моль/К) сприяє утворенню твердих фаз з простими структурами і, таким чином, протидіє утворенню інтерметалевих сполук [23, 7].

Такі властивості, мають першорядне значення для розробки та застосування цих сплавів. Для них характерні висока міцність/твердість, зносостійкість, виняткова високотемпературна міцність, структурна стійкість, стійкість до корозії та окислення [24, 54, 77].

Завдяки цим властивостям, високоентропійні сплави можуть використовуватися як покриття інструментів, пресформи, як дифузійні бар'єри і магнітні яки плівки. Такі перспективні властивості високоентропійних сплавів пов'язані з повільною дифузією атомів у багатокомпонентній елементній матриці, сильним спотворенням ґратки, яке виникає внаслідок різниці атомних радіусів складових елементів сплаву, та взаємодією між елементами у фазах на основі твердих розчинів.

Проте, у згаданих роботах багатокомпонентні високоентропійні еквіатомні або близькі до еквіатомних сплави вивчені недостатньо. Проводили, в основному, дослідження фазового складу, мікроструктурних і морфологічних особливостей деяких різних за хімічним складом литих високоентропійних сплавів. Для цього використовували насамперед методи скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської спектроскопії, а

також вимірювання деяких фізико–механічних властивостей. Суттєво стримує розвиток фундаментальних уявлень про високоентропійні сплави, а також не дає можливості знайти нові сфери практичного застосування відсутність єдиної думки про природу явищ та фізичних процесів у цих сплавах, їхню структуру в рідкому стані та її трансформацію при охолодженні, а також механізми та послідовності структурно–фазових перетворень під час кристалізації. Саме у рідкому стані відбуваються процеси формування атомарних розчинів і тому саме у цьому початковому випадку зародження структури найлегше впливати на неї і змінювати у потрібному напрямі.

Дослідження металевих систем, що складаються з багатьох елементів, таких як Co, Fe, Ni, Cr з високими температурами плавлення, є надзвичайно складними, тому інформація про властивості їхніх підсистем з меншою кількістю компонентів, що можуть розглядатися у певному розумінні як модельні системи, є необхідною як для подальшого дослідження характеристик сплавів, так і для їхнього промислового виготовлення.

Висновки до розділу 1

З аналізу літературних даних випливає, що в попередніх дослідженнях багатокомпонентні високоентропійні еквіатомні або близькі до еквіатомних сплави були вивчені явно недостатньо. Було проведено в основному вивчення фазового складу, мікроструктурних і морфологічних особливостей деяких різних за хімічним складом литих високоентропійних сплавів. Для цього використовували перш за все методи скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізу.

Еквіатомний сплав системи AlCoCrCuFeNi продемонстрував всі основні особливості сплавів такого класу, а саме, фазовий склад на основі простих типів структур ОЦК і ГЦК, високу твердість і стійкість до знеміцнення за високих температур, дисперсійне твердіння, позитивний температурний коефіцієнт зміцнення і високий рівень міцності і пластичних характеристик при підвищених температурах, привабливу зносостійкість, корозійну стійкість і

низку інших властивостей. Однак, дотепер не було проведено комплексних досліджень теплофізичних, електрофізичних характеристик, фазового складу і фазових перетворень цих високоентропійних багатокомпонентних сплавів у рідкому стані, що мають значний вплив на формування властивостей сплавів у твердому стані.

Тому метою роботи є отримати дані про енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування, дослідження структури, мікроструктури та механічних властивостей еквіатомних сплавів шестикомпонентної системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу, проаналізувати структурні та термодинамічні критерії формування фазового складу та його впливу на механічні властивості сплавів, дослідити залежність густини та молярного об'єму від температури розплавів високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi та чотири- та п'ятикомпонентних сплавів з еквіатомними складами на його основі, дослідити температурні залежності електропровідності та термоЕРС розплавів високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi та чотири- та п'ятикомпонентних сплавів на його основі з еквіатомними складами.

З огляду на сказане, дослідження у цьому напрямі є особливо актуальними як з точки зору фундаментальної науки, так і для практичних застосувань.

Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕТАЛЕВИХ РОЗПЛАВІВ

На відміну від експериментальних досліджень у твердому стані, дослідження розплавів пов'язані із значними труднощами. В першу чергу це зумовлено високими температурами і тисками, за яких проводяться вимірювання. Крім того, металеві розплави є, як правило, агресивними, що викликає корозію вимірювальних комірок, конструкційних елементів, електродів, особливо за температур, вищих за 1000 К [78]. Істотними є проблеми, пов'язані з токсичністю, швидким окисненням досліджуваних зразків і високим тиском їхніх насичених парів [79].

Поряд із загальними проблемами є багато специфічних задач, що виникають у разі дослідження конкретних систем і їх властивостей. Наприклад, виготовлення зразків, заповнення розплавом експериментальних комірок, створення, підтримування і контролювання однорідного теплового поля, або заданого градієнта температури у зоні зразка.

Дуже важливим є порівняння результатів, отриманих різними методами, у разі використання специфічного обладнання з властивими йому похибками [80]. Таке зіставлення дозволяє розширити довірчий інтервал комплексних експериментальних даних, що своєю чергою приховує деякі особливості досліджуваних об'єктів і фізичних явищ. Підвищення точності експериментальної інформації вимагає збільшення масиву первинних результатів, а також об'єднання вимірювання декількох параметрів в одному експерименті на тому самому зразку. Це стало можливим завдяки застосуванню нових методів і автоматизованих комплексів для отримання, реєстрації та обробки експериментальних даних.

У розділі описано методи і обладнання, які використані для вимірювання температурних залежностей електропровідності, термоЕРС, коефіцієнта динамічної в'язкості, питомої густини, мікроструктури та структурні дослідження.

2.1 Методика досліджень електрофізичних властивостей

Однією з основних проблем експериментальних досліджень рідких сплавів за високих температурах є забезпечення стабільності хімічного складу досліджуваного розплаву. З метою уникнення таких негативних явищ, як дисоціація і випаровування, характерних для рідких сплавів, що призводить до порушення стехіометрії, вимірювання проводять під тиском інертного газу [81]. Застосована у даній праці методика досліджень електрофізичних властивостей реалізована на установці [84], схема якої наведена на рис. 2.1

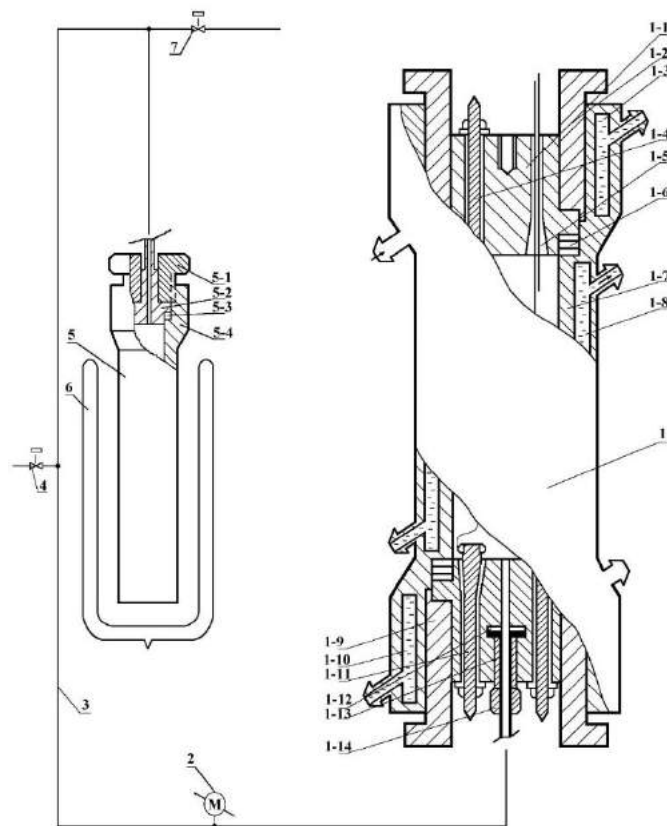


Рис. 2.1 Схема установки високого тиску, що використовується для високотемпературних вимірювань $\sigma(T)$ і $\alpha(T)$

Робоча камера складається з таких елементів: 1–1, 1–9 – верхній і нижній обтюратори; 1–2 – затискувальний фланець; 1–3, 1–8, 1–10 – контури водяного охолодження; 1–4 – вимірювальні зонди; 1–5 – термоелектроди; 1–6, 1–12 – тефлонові ущільнювачі; 1–7 – суцільно виточений корпус; 1–11 – електровводи; 1–13 – штуцер газопроводу; 1–14 – затискувальна гайка; 2 – манометр; 3 – газопровід високого тиску; 4 – кран для подачі газу з балона; 5 – ємність–

зріджувач; 5–1 – затискувальна гайка; 5–2 – обтюратор; 5–3 – тефлонове ущільнення; 5–4 – корпус; 6 – посудина Дюара; 7 – випускний газовий кран.

Корпус і деталі камери виконані із сталі ЭИ 439Б. В нижньому обтюраторі на тефлоновому ущільненні встановлено шість конічних мідних електроводів перерізом $\sim 12 \text{ мм}^2$ для підведення струму до нагрівача. Верхній обтюратор містить мідні зонди перерізом $\sim 7 \text{ мм}^2$ для виводу вимірювальних проводів від зразка, а також 12 керамічних гермовводів з епоксидним ущільненням для підключення електрозондів і термопар комірки. Для уникнення додаткових похибок у разі вимірювання термоЕРС, що виникають внаслідок появи додаткових е.р.с. на проміжних контактах з інородними провідниками, вольфрам–ренієві (WRe5/20) і платино–родієві (Pt/PtRh10) термоелектроди виведені через обтюратор безпосередньо. Система теплових екранів і водяне охолодження введені для запобігання перегріву камери.

Високотемпературні вимірювання в щільному газовому середовищі, на відміну від подібних у вакуумі, вимагають мінімізації процесів теплопереносу. Градієнти температури в робочій камері сприяють поширенню конвективних потоків [82], що можуть викликати небажане розсіяння потужності нагрівного елемента і ускладнити точне контролювання теплового поля навколо зразка.

Відтак, у разі високотемпературних досліджень у газовому середовищі під тиском, вільна конвекція є суттєвим додатковим джерелом похибок, що не піддається точному розрахунку, оскільки залежить від багатьох чинників (геометричних параметрів, природи середовища тощо). За методикою, викладеною у [83], у діапазоні робочих температур до 2000 К під тиском аргону до 500 атм до 20% потужності нагрівача передається комірці шляхом теплопереносу.

Для експериментів використано трисекційний нагрівач [86], схема якого наведена на рис.2.2а. Каркас кожної секції – це керамічний циліндр з нітриду бору (BN) з внутрішнім діаметром 24мм і висотою 60мм. Товщина стінки циліндра – 8мм. Всередині циліндра розміщена нагрівна спіраль з молібденового або вольфрамового дроту діаметром $(0,6 \div 1,0) \text{ мм}$. Таке розміщення нагрівного елемента дозволяє істотно зменшити розсіяння

потужності, а також знизити інерційність, що важливо у разі автоматичного регулювання теплового поля в процесі експерименту. Три секції, розміщені вертикально одна над одною, скріплені між собою і перебувають у металевому кожусі. Простір між кожухом і керамікою заповнено теплоізоляційним порошком нітриду бору.

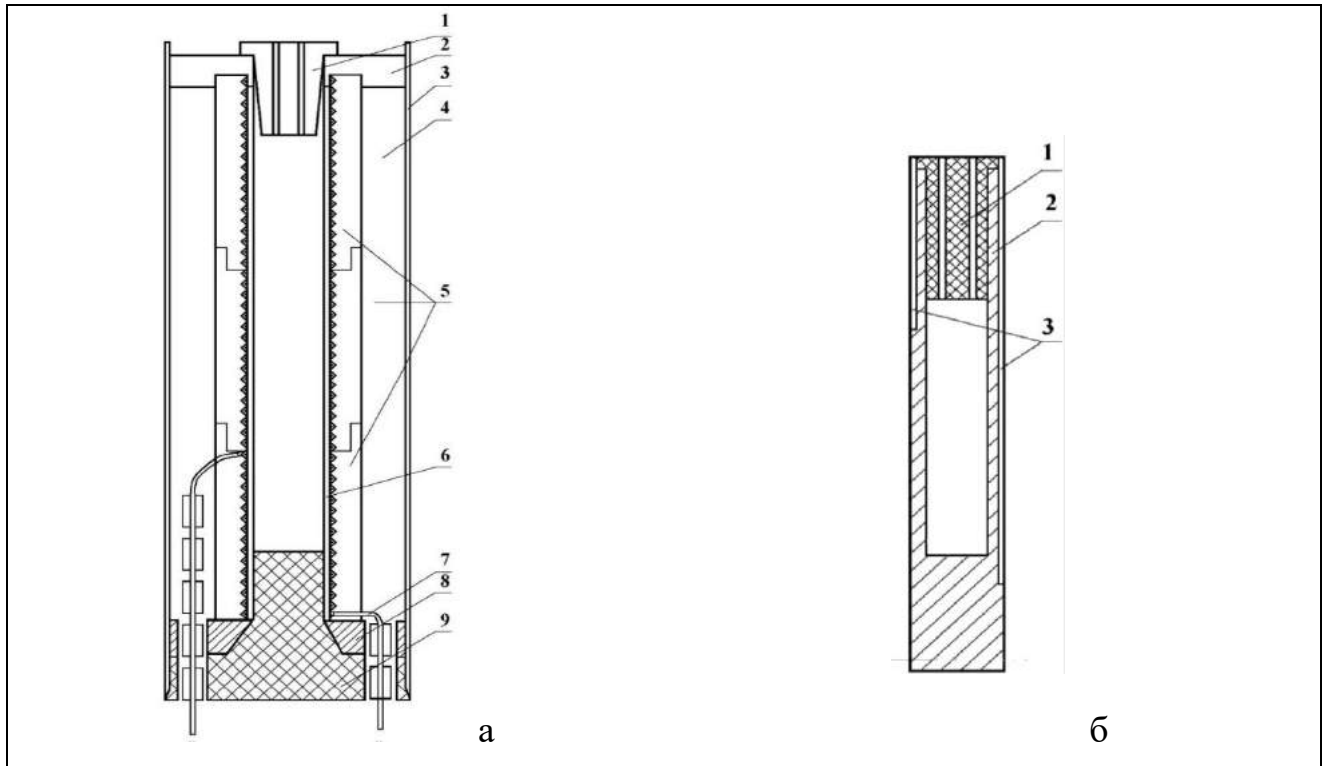


Рис. 2.2 (а) Нагрівач: 1 – корок з BN; 2,8,9 – теплові ущільнювачі з BN; 3 – кожух; 4–засипка з BN; 5 – діелектричні каркаси з BN; 6–діелектричний циліндр з BN; 7– нагрівний елемент. (б) схема контейнера–термостата 1 – кришка з отворами для підвідних проводів; 2 – корпус; 3–пази для термопар

Для забезпечення однорідного температурного поля вздовж вимірювальної комірки, тобто зведення до мінімуму вільної конвекції аргону, в гарячій зоні нагрівача встановлено масивний мідний контейнер–термостат (рис.2.2б), ізольований від нагрівних спіралей. Така конструкція практично виключає конвективний теплоперенос від нагрівача до термостата і, відповідно, зводить до мінімуму передачу тепла комірці з рідким сплавом. Заземлений контейнер, до того ж, дозволяє екранувати зразок від мережних наведень нагрівних елементів, що є важливим у разі вимірюванні електропровідності.

У верхній та нижній частинах нагрівача встановлені теплові ущільнювачі з BN, що також запобігають вільній конвекції нагрітого аргону з робочої зони нагрівника. Секції живляться змінним струмом з частотою 50 Гц від ВРТ–3 через узгоджуючий трансформатор потужністю 2 кВт. Управління нагрівом кожної секції здійснюється від сигналів Pt/PtRh10 термопар, розміщених у виїмках контейнера поблизу нагрівного елемента, що істотно знижує інерційність системи регулювання теплового поля. Така конструкція нагрівача з трьома незалежно контрольованими нагрівними елементами, а також відносно велика теплоємність контейнера у поєднанні з високою теплопровідністю міді дозволяє забезпечити однорідне температурне поле в межах $(0.2 \div 0.3)$ К у вимірювальному інтервалі. Градієнт температури вздовж комірки контролювався у кожному експерименті спеціально виготовленою п'ятиточковою платино–родієвою диференціальною термопарою. Без термостата нагрівач дозволяє проведення вимірів у температурному інтервалі до 2000 К з контрольованим градієнтом температури $(10 \div 40)$ К вздовж зразка.

2.1.1 Конструкція вимірювальної комірки

Дослідження розплавів (на відміну від твердих тіл) передбачає заповнення зразком вимірювальної комірки. Вибір матеріалу для виготовлення комірки диктується як хімічною природою досліджуваних систем, так і властивостями. У разі високотемпературних експериментів цей вибір суттєво звужується. Найчастіше використовувались кераміка Al_2O_3 , BeO тощо. Однак, пористість, що погіршує діелектричні властивості кераміки, а також складність виготовлення комірок з кераміки заданої конфігурації примусили нас відмовитись від згаданих матеріалів і зупинити свій вибір на нітриді бору (BN), оскільки ця кераміка легко обробляється і має добрі антикорозійні та діелектричні властивості [87].

Форма, конструкція та орієнтація комірок, повинні запобігти конвекції, що виникає в розплаві внаслідок градієнтів температури і може привести до того, що похибка вимірювання стане співмірною з абсолютною величиною

досліджуваних параметрів [82]. У той же час, у разі вимірювання термоЕРС необхідно створити градієнт температури. Цим вимогам відповідає комірка у формі вертикального циліндричного контейнера з малим внутрішнім діаметром, який є умовою зменшення горизонтальних складових градієнтів концентрації та температури, що дозволяє зменшити конвекцію. Щодо виникнення конвекції за вертикальних градієнтів T , то критерієм її появи є параметр Релея:

$$R = \frac{\bar{g} \beta r^4 |\text{grad}T|}{\nu K}, \quad (2.1)$$

де r – радіус робочої порожнини контейнера, β – коефіцієнт теплового розширення зразка, ν – в'язкість рідини, K – її температуропровідність. При $R < R_{\text{крит}}$ конвекція відсутня. Це досягається за відношення довжини робочої порожнини циліндричної комірки l до її радіуса r $l/r \cong 25$, якщо напрями $\text{grad}T$ і g співпадають [89].

На основі отриманих результатів із $R_{\text{крит}}$, а також враховуючи властивості досліджуваних об'єктів і роздільну здатність приладів, визначено оптимальні розміри комірок, в яких проведено комплексні вимірювання температурних залежностей електропровідності і термоЕРС до ~ 1770 К.

Схему комірки представлено на рис. 2.3. Висота робочої порожнини змінювалась в діапазоні $50 \div 60$ мм, діаметр – $3 \div 4.2$ мм в експериментах із різними системами. У стінці комірки вздовж вертикальної осі на однаковій відстані один від одного $5 \div 10$ мм вмонтовані графітові електроди, що є контактами у разі під'єднання зразка до окремих вимірювальних кіл.

Термопари застосовують як для визначення температури, так і для визначення термоЕРС зразка. Окремі термоелектроди термопар також використовуються як потенціальні електродонди у випадку вимірювання електропровідності. Оптимальною для таких досліджень є тризонна комірка, яка дозволяє прецизійно вимірювати електропровідність, а також суттєво зменшити похибку вимірювань $\sigma(T)$ і $\alpha(T)$ завдяки наявності декількох вимірювальних зон. Це досягається, по-перше, за рахунок збільшення кількості однотипних результатів у різних зонах, тобто, розширюється статистичний

набір даних. По-друге, виміри одних і тих же параметрів на окремій зоні і відразу на двох, трьох, а також по всій робочій довжині комірки дають змогу аналітично вилучити як електричні наведення, що виникають у підвідних проводах та на контактах, так і систематичні похибки вимірювальних приладів. Для сильноагресивних розплавів розроблена спеціальна дворадіусна комірка [138].

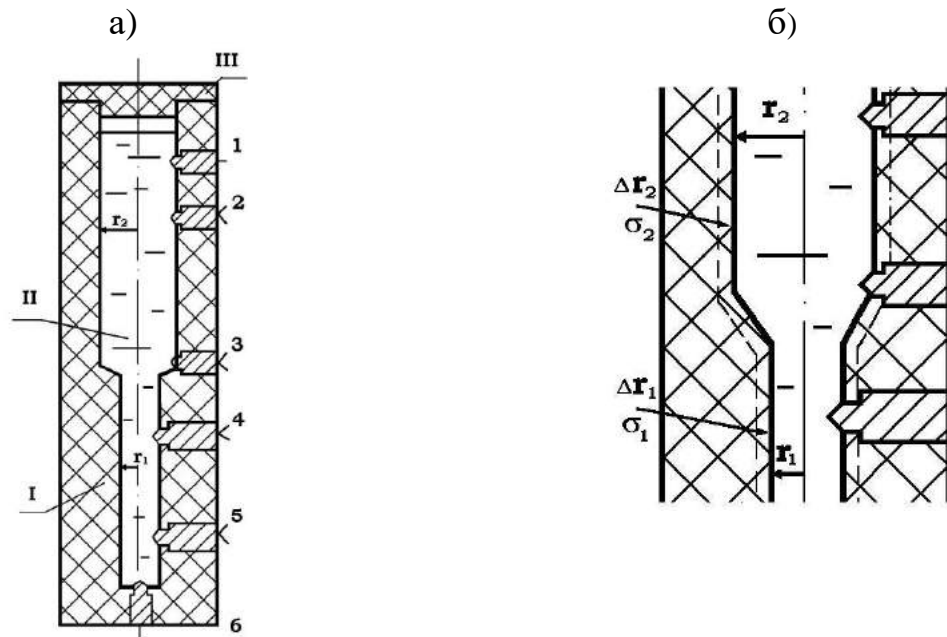


Рис. 2.3 Дворадіусна комірка

а) I – керамічний контейнер, II – розплав, III – кришка, 1–6 – електроди.

б) схематичне пояснення шунтуючого ефекту.

Синтез, підготовка зразка і заповнення ним комірки так, щоб не допустити утворення пустот у досліджуваному розплаві, є запорукою достовірності результатів. Для усунення окисного шару попередньо наважені зразки занурюються на декілька секунд у водний розчин HNO_3 , потім промиваються дистильованою водою і осушуються ацетоном. Далі вони поміщаються в кварцові ампули, що відкачуються до 10^{-2} – 10^{-3} мбар, після чого запаюються. Зразки синтезуються у камері високого тиску. Температура синтезу і надлишковий зовнішній тиск визначаються індивідуальними властивостями дослідних зразків. Перетікання розплавленого зразка в комірку відбувається під невеликим тиском ($\sim 2 \cdot 10^5$ Па). Критерієм заповнення комірки є поява електричного контакту між струмовими електродами [152].

2.1.2 Методика вимірювання електропровідності

Однією з найважливіших умов, необхідною для коректних досліджень і отримання достовірних результатів, є комплексне вимірювання декількох властивостей досліджуваного об'єкта. У разі дослідження металевих сплавів важливе місце займає вивчення поведінки електронної підсистеми. Тому, для глибшого аналізу цієї поведінки крім вимірювання електропровідності, досліджують термоЕРС, магнітну сприйнятливність, коефіцієнт Холла тощо. Якщо ці властивості визначають незалежно, різними методами в окремих експериментах, то кожному чисельному значенню відповідає свій температурний інтервал ΔT . Таке прив'язування даних до температурної шкали є складним, а співставлення окремих отриманих температурних залежностей, наприклад $\sigma(T)$ і $\alpha(T)$, у багатьох випадках некоректне. Окрім цього, незалежні експерименти не забезпечують ідентичності умов вимірів – неоднакова концентрація, розміри і маса зразків, зовнішній тиск, тощо. Водночас, для детального аналізу фазового переходу важливо спостерігати за кореляцією між окремими змінними експериментальними характеристиками речовини. Оскільки чутливість різних властивостей до зовнішніх умов різна, то неспівпадіння останніх також призводить до розкиду даних і, звичайно, ускладнює їхню теоретичну інтерпретацію.

Відтак, перевагу слід надавати методикам, які забезпечують однозначне прив'язування “властивість – температура” і, за необхідності, дозволяють в одному експерименті на одному зразку протягом оптимального проміжку часу виміряти декілька фізичних характеристик. У наших експериментах завдяки застосуванню автоматичної системи одержання даних, що базується на принципі, викладеному в роботі [91], забезпечена можливість як окремого, так і комплексного вимірювання температурних залежностей електропровідності, $\sigma(T)$ і термоЕРС, $\alpha(T)$. Використання універсальної вимірювальної комірки забезпечує ідентичність умов вимірювання обидвох властивостей. Надійне прив'язування даних до температурної шкали зумовлена тим, що температура,

у разі комплексних вимірювань, відраховується декількома, але одними і тими ж термопарами, а у разі окремих вимірювань $\sigma(T)$ додатково контролюється її просторова однорідність.

Всі відомі методи вимірювання електропровідності [96] поділяють на два класи: безконтактні і контактні. Перевага перших полягає у тому, що досліджуваний зразок перебуває в герметичному діелектричному контейнері і не взаємодіє з металевими контактами. Стехіометрія у цьому разі практично постійна, оскільки хімічний склад розплаву може змінюватись за підвищення температури лише за рахунок змін умов термодинамічної рівноваги між рідкою і газовою фазами. Ці методи не вимагають застосування вакуумної техніки чи техніки для створення і підтримування надлишкового тиску нейтрального газу. До недоліків безконтактних методів слід у першу чергу віднести невисоку точність вимірювань. Окрім того, безконтактні вимірювання $\sigma(T)$ не вдається поєднати з вимірюваннями інших електричних параметрів.

Ми проводили вимірювання електропровідності контактним методом. Для правильного відліку абсолютних значень $\sigma(T)$ попередньо визначали геометричні фактори комірки $K_{ij} = l_{ij}/S_{ij}$, де l_{ij} – довжина зони між i - та j - електродами, S_{ij} – переріз зони. Тарування проводили за ртуттю і за 20% водяним розчином NaCl, питомий опір яких вимірювали в допоміжних експериментах за кімнатної температури. З цією метою використовували спеціальні прецизійні комірки, розміщені в термостаті. Визначені у такий спосіб геометричні фактори перераховували для всього температурного інтервалу вимірювань на основі літературних даних з врахуванням теплового розширення нітриду бору [88]. У разі тарування стабілізований змінний струм (63 Гц) пропускали між електродами 1–6 (див.рис.2.3). Падіння напруги між електродами 2–3, 3–4, 4–5, 2–4, 3–5, 2–5 вимірювали шляхом комутації відповідних електричних кіл. Вимірювані напруги у кожному випадку можна записати у вигляді:

$$U_{\text{вим.}} = \sigma^{-1} I K_{ij} + U_i + U_j + U_0, \quad (2.2)$$

де $\sigma^{-1} = \rho_0$ – відомий питомий опір тарувальної рідини, K_{ij} – невідомий геометричний фактор, U_0 – паразитний сигнал вимірювального приладу, U_i

($U_i=U_j$ за $i=j$) – паразитний сигнал – наведення в електричному колі "i- зонд – прилад". Зауважимо, що U_0 і U_i є джерелами значних похибок за тарування і особливо у разі високотемпературних вимірювань, тому їхнє вилучення є особливо важливим.

У разі дослідження зразків у тарованій комірці в результаті проведення аналогічних вимірів вирішуємо зворотню задачу: за відомими K_{ij} , U_{3m} та I визначаємо електропровідність σ_x . Для цього досліджуємо гомогенний зразок в однорідному температурному полі, вимірюючи спади напруг між різними парами потенціальних зондів. Набравши мінімальну кількість необхідних комбінацій, отримуємо систему лінійних рівнянь:

$$\begin{aligned} U_{23} &= \sigma^{-1} I K_{23} + U_2 + U_3 + U_0, \\ U_{34} &= \sigma^{-1} I K_{34} + U_3 + U_4 + U_0, \\ U_{45} &= \sigma^{-1} I K_{45} + U_4 + U_5 + U_0, \\ U_{24} &= \sigma^{-1} I K_{24} + U_2 + U_4 + U_0, \\ U_{25} &= \sigma^{-1} I K_{25} + U_2 + U_5 + U_0, \\ U_{35} &= \sigma^{-1} I K_{35} + U_3 + U_5 + U_0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Звідки

$$\sigma^{-1} = \frac{U_{25} - U_{24} + U_{35} - U_{23}}{K_{25} - K_{24} + K_{35} - K_{23}} I^{-1}. \quad (2.4)$$

Як видно з (2.4), всі наведення аналітично вилучені. У разі вимірювання термоЕРС необхідно створити градієнт температури, тобто однорідність температурного поля порушується. Система рівнянь (2.3) стає непридатною для розрахунку $\sigma(T)$. Тому у разі комплексного вимірювання $\sigma(T)$ і $\alpha(T)$ температуру зразка через кожних 25÷50 К вирівнювали, завдяки чому точно визначали електропровідність і наведення $U_0 \div U_5$, значення яких екстраполювали в інтервал наступних 25÷50 К і використовували для визначення електропровідності окремих зон. Решта складових U_i , що виникають на контактах лінії "i-зонд-прилад", суттєво не змінюються за величиною в діапазоні 500÷1300 К і лінійно залежать від T .

Для обчислення $\sigma(T)$ у (2.3) використано вираз для струму $I=(U_{ET.}-U_0)/R_{ET.}$, де $U_{ET.}-U_0$ – спад напруги на співмірному з опором досліджуваного

зразка еталонному опорі R_{ET} . (P310:0.01), U_0 – паразитний сигнал вимірювального приладу. Це дозволяє аналітично вилучити зумовлену наведеннями похибку визначення струму I , як складову загальної похибки вимірювання $\sigma(T)$. Остання складається з:

- похибки у разі визначення K_{ij} , яка дорівнює похибці σ^{-1} калібрувальних рідин, що залежить від типу вимірювальної апаратури і оцінена нами як $3\varepsilon_B$, де ε_B – граничне значення основної допустимої похибки вольтметра В7–34;
- похибки, що спричинена тепловим розширенням комірки з нітриду бору BN і складає 0,3%;
- похибки вимірювання різниці потенціалів між парами зондів U_{ij} , що проводиться за допомогою вольтметра В7–34 на межі 1В, у разі вимірювання величин не нижче 0,3В, що, згідно паспорту приладу, відповідає $\varepsilon_B \leq 0.02\%$. Внаслідок нелінійності виходу У2–8 виникає додаткова похибка $\sim 0,6\%$, оцінена нами з використанням набору еталонних резисторів ПТН–0.5 (клас точності 0.002). Відтак, наша методика забезпечує визначення $\sigma(T)$ з відносною похибкою, не більше 2%.

2.1.3 Методика вимірювання коефіцієнта термоЕРС

ТермоЕРС виникає в електричному колі, що складається, принаймні, з двох різнорідних провідників A і B , контакти між якими мають різну температуру T_1 і T_2 . В таке коло можна внести вимірювальний пристрій з високоомним входом (вольтметр). Оскільки у цьому разі виконується закон проміжних металів (алгебраїчна сума термоЕРС в електричному колі, що складається з довільної кількості провідників із різнорідних металів за однакової температури дорівнює нулю, то виміряну різниця потенціалів запишемо так:

$$\Delta U = (\alpha_A + \alpha_B)(T_2 - T_1), \quad (2.5)$$

де α_A і α_B – коефіцієнти термоЕРС провідників A і B , ΔU – термоЕРС матеріалу A відносно B . Якщо α_B відомо, то:

$$\alpha_A = \Delta U / (T_2 - T_1) - \alpha_B. \quad (2.6)$$

Отже, для визначення α_A необхідно знати значення T_2 , T_1 , ΔU і α_B .

У наших експериментах вимірювання температури проводили за допомогою WRe5/20 термопар, а один із термоелектродів термопари використовували у разі вимірювання термоЕРС. Оскільки у випадку високотемпературних досліджень рідких сплавів безпосередній контакт термопар із зразком неможливий внаслідок агресивності останнього, то використовують різноманітні захисні оболонки, найчастіше з графіту. Товщина такого проміжного шару для зведення температурного градієнта до мінімуму повинна бути якнайменшою. Крім того, спай термопари повинен перебувати в об'ємі графіта, що також необхідно для виконання закону проміжних металів.

Ми використовували термопари WRe5/20, впресовані в графітові електроди комірки. За допомогою цих самих термопар проводили вимірювання і контроль температури, а окремі електроди WRe20 використовували як потенціальні зонди у випадку вимірювання електропровідності. Набір термопар для кожного експерименту виготовляли із термоелектродів однієї партії, а гарячі кінці спрямовані в одну сторону відносно напрямку витяжки дроту. Це дозволяло частково компенсувати похибки, пов'язані з анізотропією термоелектричних властивостей вольфрам–ренієвих сплавів. Абсолютні коефіцієнти термоЕРС WRe5 і WRe20 вимірювали відносно платини. Кожну термопару WRe5/20 градуювали до і після експерименту. Для усунення мікронеоднорідностей і напружень, що виникають у разі виготовлення і монтування комірки, остання, з уже впресованими термопарами, перед заповненням зразком відпалювали в аргоновій атмосфері за ~ 1600 К протягом однієї години.

У високотемпературній зоні термопари захищені соломкою з окису берилію і змонтовані так, щоб температура на спаях відповідала температурі зразка. Холодні кінці термостатовані за температури танення льоду. Як подовжувальні проводи використовували компенсаційний екранований кабель.

Для визначення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ досліджуваного зразка вздовж робочої зони комірки створювали різницю температури $\sim 10 \div 20$ К. Розподіл температури вздовж гомогенного зразка, як впливає із закону Магнуса [91],

може бути довільним. Поміж кожними двома термопарами вимірювали термоЕРС ΔU_5 і ΔU_{20} по двох електричних колах WRe5 – зразок – WRe5 і WRe20 – зразок – WRe20. В результаті отримуємо систему двох рівнянь, аналогічних (2.5):

$$\begin{aligned}\Delta U_5 &= (\alpha_x - \alpha_5)(T_2 - T_1), \\ \Delta U_{20} &= (\alpha_x - \alpha_{20})(T_2 - T_1),\end{aligned}\tag{2.7}$$

де α_5 і α_{20} – коефіцієнти термоЕРС сплавів WRe5 і WRe20. Для обчислення коефіцієнта термоЕРС за середньої температури $(T_1 + T_2)/2$ достатньо розв'язати систему (2.7) відносно α_x :

$$\alpha_x = \frac{\Delta U_{20} S_5 - \Delta U_5 S_{20}}{\Delta U_{20} - \Delta U_5}\tag{2.8}$$

Така методика виключає з розгляду значення температур T_1 і T_2 , що спрощує обробку даних, а також вилучає похибки, зумовлені неточним визначенням абсолютних значень T_1 і T_2 .

За даною методикою термоЕРС можна визначити як в окремій зоні, так і на сумі кількох з них, а також по всій робочій довжині комірки шляхом комутації відповідних пар електродів. У цьому випадку розширюється статистичний набір даних за рахунок отримання кількох результатів з різними ΔT за однієї середньої температури T , К.

У разі обчислення $\alpha(T)$ використано табличні дані $\alpha_5(T)$ і $\alpha_{20}(T)$, отримані при градуванні вольфрам–ренієвих термоелектродів з похибкою $\varepsilon_s = \pm 2,0\%$. Тому максимальна систематична похибка у разі визначення термоЕРС за (2.7) складається з ε_s та ε_u – похибки вимірювання інтегральних термоЕРС. Остання визначається як сума похибок підсилювача Ф–756 ($\varepsilon_y = \pm 0,5\%$) і похибки вольтметра В7–34, вирахованої за формулою $\varepsilon_B = [0,02 + 0,01(U_K/U_{ax} - 1)]$ приведеної в ТО Т_р.2.710.010 паспорту приладу. Мінімальне вимірюване у експерименті значення $U_{ax} \geq 0,002$, що визначає $\varepsilon_B \leq 0,6\%$ і, відповідно, $\varepsilon_u \leq 1,1\%$. У наших вимірюваннях додаткова похибка виникає за рахунок захисту термоелектродів. Графіт має термоЕРС $\sim 6\text{--}7\text{ мкВ/К}$ у широкому інтервалі температур. У випадку товщини $0,2 \div 0,3$ мм, завдяки добрій теплопровідності,

перепад температури на захисному шарі становить долі градуса, що вносить у вимірювану між термопарами термоЕРС зразка похибку $0,1 \div 0,3$ мкВ. Ця величина, як правило, є в межах похибки вимірів і в процентному відношенні складає не більше 0,3%. У результаті максимальна систематична похибка вимірів термоЕРС не перевищує $\sim 5\%$. Для вимірювань і обробки в одному циклі великого масиву первинної експериментальної інформації, необхідної для отримання одного надійного результату із $\sigma(T)$ чи $\alpha(T)$, використана модернізована система для комплексного вимірювання температурних залежностей електропровідності і термоЕРС розплавів в інтервалі температури до 1800 К.

Як основний вимірювальний прилад використано цифровий вольтметр В7–34. У випадку вимірювання електропровідності для створення змінного струму з частотою 63 Гц використано генератор ГЗ–109, до виходу якого підключено підсилювач–стабілізатор. (У випадку вимірювання термоЕРС струм не подається). Еталонний резистор Р321 застосовано для визначення струму шляхом вимірювання спаду напруги на ньому.

Оскільки вимірювання $\sigma(T)$ проводили на змінному струмі, то для збільшення чутливості вимірювального приладу у схему введений модифікований вимірювальний підсилювач–перетворювач У2–8, який перетворює змінну напругу у постійну. Підсилювач Ф–756 використано для підсилення вимірюваних постійних напруг. Для візуального контролю за сигналом підключено осцилограф.

У програмному блоці закладена основна програма і підпрограма керування комутатором, блоком живлення системи нагрівання і реєструючим пристроєм. Основна програма визначає монотонний режим зміни температурного поля досліджуваного зразка: швидкість і почерговість реєстрації постійно вимірюваних електричних параметрів і температур, а також порогове значення відносної різниці двох послідовних однотипних вимірювань Крп. У процесі експерименту за заданою основною програмою монотонно вимірюється температура зразка, з якого вимірювані параметри у вигляді електричних напруг подаються на електронний комутатор. Комутатор почергово підключає

електричні кола для вимірювань відповідних параметрів на вольтметр через підсилювач Ф–756 (у разі вимірювання $\Delta U_{ij}, T$) або підсилювач У2–8 (у разі вимірювання U_{ij}). З виходу вимірювального приладу інформація у вигляді цифрового коду надходить для реєстрації в реєструючий пристрій та паралельно в аналізуючий вузол мікропроцесора, де відбувається порівняння двох послідовних однотипних результатів. У разі появи вищої від порогової різниці двох послідовних однотипних вимірювань хоча б одного параметра аналізуючий вузол автоматично переключає програмний блок у режим підпрограми. Згідно з останньою, монотонний тепловий режим переводиться в режим жорсткої стабілізації температури і за допомогою потенціометра Р363 (кл.точн. 0,002) виконується контрольне вимірювання градієнта температури вздовж рідкого зразка, а також прецизійний відлік її абсолютного значення. Після набору заданої в підпрограмі кількості експериментальних точок в області переходу програмний блок автоматично відновлює режим основної програми. Таким чином, набір експериментальних даних протягом всього експерименту відбувається автоматично, що практично виключає суб'єктивні похибки результатів вимірювань. Сигнал від вольтметра через спеціальний інтерфейс надходить на вхідний порт комп'ютера.

2.1.4 Похибки вимірювання електропровідності та термоЕРС

Із аналізу первинної експериментальної інформації випливає, що отримані температурні залежності електропровідності та термоЕРС можна описати відповідними апроксимаційними функціями. Оптимальний степінь апроксимаційних поліномів вибирався за допомогою критерію Фішера.

Обчислення поліномів нульового і першого ступеня лінійного наближення здійснюється за формулами:

$$B_1 = \frac{\sum_1^N x_i \sum_1^N y_i - N \sum_1^N x_i y_i}{\left(\sum_1^N x_i \right)^2 - N \sum_1^N x_i^2}, \quad (2.10)$$

$$B_0 = N^{-1} \left(\sum_1^N y_i - B_1 \sum_1^N x_i \right). \quad (2.11)$$

Параметри B_0 і B_1 експоненціального наближення визначаються з формул:

$$B_1 = \frac{\sum_1^N x_i \sum_1^N \ln y_i - N \sum_1^N x_i \ln y_i}{\left(\sum_1^N x_i \right)^2 - N \sum_1^N x_i^2}, \quad (2.12)$$

$$B_0 = \exp \left[N^{-1} \left(\sum_1^N \ln y_i - B_1 \sum_1^N x_i \right) \right]. \quad (2.13)$$

Після знаходження апроксимаційних рівнянь проведена оцінка похибки отриманих експериментальних результатів. Розрахунок випадкових і невиключених систематичних похибок проведений у відповідності за стандартною методикою. У даних розрахунках закон розподілу випадкових похибок приймався як нормальний закон розподілу, а для невиключених систематичних похибок застосовувався рівномірний закон розподілу. Для оцінки точності отриманих результатів вибраний довірчий інтервал з довірчою ймовірністю рівною 0,95.

Розрахунок випадкової складової похибки проводився за формулою:

$$\Delta_{вин.} = t(\alpha, k) S_{вин.} = t(\alpha, k) \sqrt{\sum (y_i - y_p)^2 / n - 1}, \quad (2.14)$$

де $t(\alpha, k)$ – коефіцієнт Стюдента; y_i , y_p – експериментальні і розрахункові за апроксимаційними рівняннями значення електропровідності, або термоЕРС

У загальному вигляді рівняння для обчислення систематичної складової похибки має вигляд:

$$\Delta_{суст.} = t(\alpha) \sqrt{\sum_1^n (dy / dx_i)^2 (\Delta x_i)^2}. \quad (2.15)$$

Сумування систематичної та випадкової похибок проведено за наступною схемою:

$$\Delta_{\Sigma} = t_{\Sigma} S_{\Sigma}, \quad (2.16)$$

$$\text{де } S_{\Sigma} = \sqrt{S_{вин.}^2 + S_{суст.}^2}; \quad t_{\Sigma} = \frac{S_{суст.} + t(\alpha, k) S_{вин.}}{S_{суст.} / \sqrt{3} + S_{вин.}}.$$

Проведені за описаною процедурою розрахунки відносної похибки електропровідності досліджених розплавів знаходяться в інтервалі $1,6 \div 2,0$ %. Розрахунки для термоЕРС показали максимальне значення похибки 5%.

2.2 Методика вимірювання в'язкості розплавів

Дослідження в'язкості проводилися методом згасаючих крутильних коливань циліндра, заповненого рідиною, що є одним з різновидів методу крутильного маятника. Серед численних сучасних методів експериментального дослідження в'язкості [95] цей метод найбільше придатний для монотектичних та евтектичних іонно–електронних розчинів [115], оскільки дає змогу виконувати вимірювання у широкому температурному інтервалі до 2500 К. Однією з переваг такого методу є можливість багаторазового вимірювання одного і того самого зразка в режимі нагрівання–охолодження в герметично закритому тиглі.

Вимірювання в'язкості проводилися на автоматизованому, керованому комп'ютером віскозиметрі з поворотним тиглем (рис. 2.4).

Осцилююча система складається з канталового дроту довжиною 36 мм і діаметром $\sim 0,22$ мм (1), затиснутого у двох фіксаторах (2), а також зі стержня з неіржавної сталі (3), який разом з інерційним рухомим корпусом (5) розміщено у верхній низькотемпературній зоні системи. Нижня частина осцилюючої системи складається з тонкого керамічного стержня (6), до якого кріпиться поворотний контейнер з неіржавної сталі (7). Усередині цього контейнера розташовано кварцову ампулу зі зразком (8). Нагрівник віскозиметра виготовлено як біфілярний канталовий резистивний елемент довжиною 500 мм і внутрішнім діаметром 60 мм; проводи розташовано коаксіально з метою мінімізації впливу залишкового магнітного поля. Температура вимірювалась за допомогою (Pt–Rh)/Pt термопари S–типу (10), розміщеної відразу під поворотним контейнером на мінімально допустимій відстані від його дна і контролювалася контролером температури (15). Термопари були попередньо відкалібровані за реперними точками чистих Pb, Sb і Ag, що дало змогу визначити температуру з похибкою $\pm 0,5$ К в усьому інтервалі вимірювань. Значення напруги з термопар записувались на комп'ютер (13) за

допомогою програмованого сенсор-модуля ISM-110 (14) [125]. Механічні коливання задавались за допомогою невеликого двигуна з кінцевим вимикачем (16), контрольованим комп'ютером. Період та логарифмічний декремент затухання коливань визначались за допомогою оптичної системи.

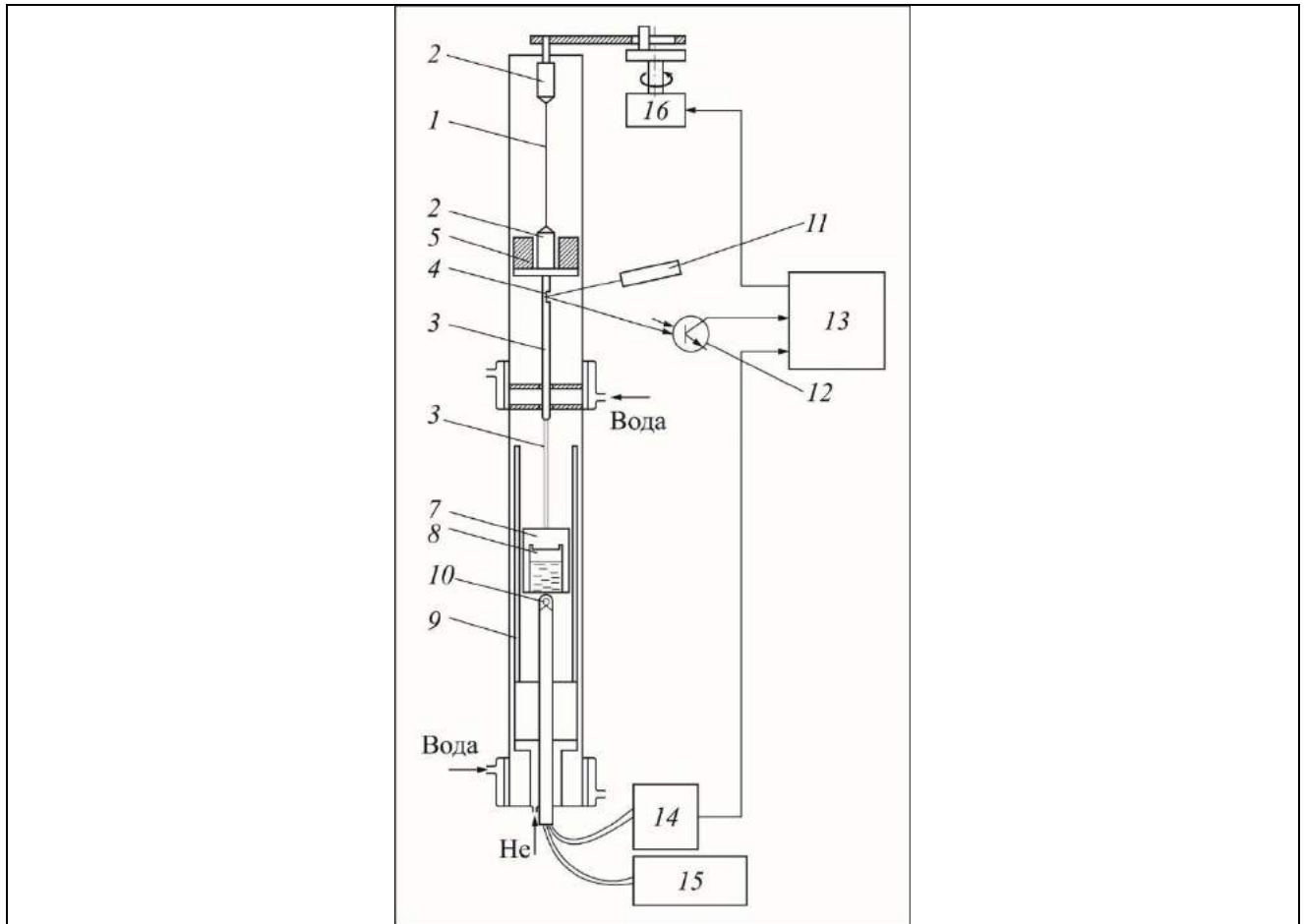
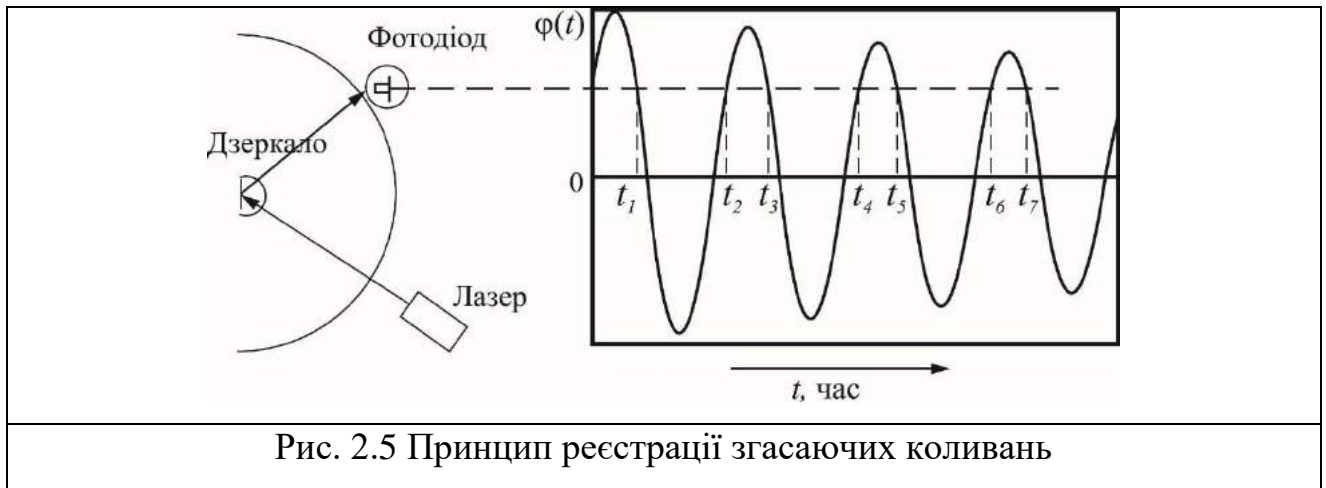


Рис. 2.4 Схема віскозиметра з поворотним тиглем

Лазерний промінь (11) спрямовувався на дзеркало (4), закріплене на маятнику. За час одного коливання відбитий промінь двічі потрапляв на фотодіод (12), довільно закріплений на дещо зміщеній позиції від нульового положення коливання. Імпульс фотодіода передавався на внутрішній годинник комп'ютера, відповідні часові проміжки вимірювались і записувались (рис. 2.5).



Розрахунок і аналіз періоду і логарифмічного декременту згасаючих крутильних коливань виконували в автоматичному режимі з використанням спеціально розробленої програми, що виключає суб'єктивну складову похибки вимірювань [103]. Розрахунок абсолютних значень в'язкості здійснювався згідно з модифікованим рівнянням Роско для зразків циліндричної форми радіусом r , висотою h , з відкритою поверхнею за формулою

$$\eta = \left(\frac{2J(\Delta - \Delta_0)}{r^3 h z} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho \tau_s},$$

де

$$z = \left(1 + \frac{r}{4h} \right) a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4r}{\pi h} \right) \frac{1}{p} + \left(\frac{3}{8} + \frac{9r}{4h} \right) \frac{a_2}{2p^2}$$

$$a_0 = 1 - \frac{3\Delta}{2} - \frac{3\Delta^2}{8} - \frac{\Delta^3}{16}$$

$$a_2 = 1 + \frac{\Delta}{2} + \frac{\Delta^2}{8} - \frac{\Delta^3}{16} \quad (1.7)$$

$$p = R \sqrt{\frac{\pi \rho}{\tau_s \eta}}$$

$$h = \frac{m}{\pi r^2 \rho}$$

Тут J – момент інерції осцлюючої системи з порожнім контейнером; $\Delta = \delta/2\pi$ – логарифмічний декремент з 2π ; τ_s – період коливань системи з рідким зразком;

ρ – густина зразка; m – маса зразка. Коефіцієнт корекції $\Delta_0 = \delta_0/2\pi$, який враховує згасання, зумовлені як внутрішнім тертям дроту, так і оточуючим газом, визначався, згідно з Швидковським, з урахуванням згасання системи з твердим зразком і моменту інерції твердого зразка J' за формулою:

$$\delta_0 = \delta'_0 \sqrt{\frac{J + J'}{J}}$$

Наведені рівняння дають сумарну похибку, яка не перевищує 0,1%. Густини сплавів визначались через густини компонентів, які запозичені з літературних джерел. Віскозиметр тестувався за допомогою води і ртуті за кімнатної температури. У першому випадку абсолютна похибка вимірювання в'язкості становила 0,3%, у другому – 1,2%. Вимірювання виконувалися в атмосфері чистого аргону. Зразки вставлялись у циліндричні кварцеві, графітові або керамічні (з нітриду бору) тиглі висотою 55–60 мм і внутрішнім діаметром 20–22 мм. Тиглі закривалися кришками і герметично заклеювалися спеціальним термічно стійким клеєм. Температура зразка визначаємо за допомогою термопар WRe5/20, процес нагрівання і охолодження керуємо приладом РИФ–101.

Залежно від досліджуваного об'єкту визначають час, необхідний для гомогенізації зразка. Це пов'язано з особливостями будови і можливими трансформаціями структури у рідкому стані. Здебільшого дослідження проводили таким чином: нагрівання зразків при швидкості ≈ 15 К/хв., швидкість охолодження – $\approx 1,5$ К/хв. Для гомогенізації зразок утримували за найвищої температури приблизно 2 години. В цей час періодично проводили експерименти, метою яких було встановити чи відбуваються зміни з часом значень логарифмічного декременту згасання і періоду. Незмінні значення параметрів системи із зразком протягом певного часового інтервалу є свідченням гомогенізації розплаву.

Отримані в такий спосіб експериментальні дані були використані для розрахунку в'язкості.

2.2.1 Аналіз похибок вимірювання в'язкості

Перш ніж почати вимірювання потрібно розробити математичну модель для оптимізації експериментів. Параметри експерименту можна поділити на три групи: а) параметри установки (ПУ): коефіцієнт згасання і циклічна частота порожньої коливальної системи, радіус, маса, момент інерції системи; б) спостережувані параметри коливань (СП): коефіцієнт згасання і циклічна частота; в) фізичні параметри рідини (ПР): густина, в'язкість. Однією з найбільших труднощів даного методу є оцінка коефіцієнта згасання порожньої системи. Це пов'язано з тим, що такий коефіцієнт залежить від характеристик (склад і можливість дефектів матеріалу нитки підвісу, теплова і механічна історія, умови тертя елементів підвісної системи на межі з атмосферою в установці), які важко піддаються теоретичному розрахунку. Виконуючи таке моделювання, можна передбачити поведінку спостережуваних параметрів як функцій в'язкості за вибраних параметрів установки.

Автори праці [99] розраховували максимально можливу похибку у разі обчислення в'язкості, залежно від похибки прямих вимірювань, яку можна записати так:

$$\varepsilon_v^{\max} = \sqrt{4.2\varepsilon_R^2 + 0.027\varepsilon_H^2 + 2.174\varepsilon_\tau^2 + 6.16\varepsilon_\delta^2}, \quad (2.32)$$

де ε_v^{\max} – максимальна похибка визначення кінематичної в'язкості; ε_R , ε_H , ε_τ , ε_δ – похибка визначення радіуса зразка, висоти зразка, періоду коливань і декременту згасання відповідно. Також автори детально розглянули похибку вимірювання, яка пов'язана з визначенням декременту згасання у випадку візуального спостереження за амплітудами першого (A_0) і n -го коливань (A_n):

$$\varepsilon_\delta = \left(\frac{\Delta}{A_0} \right) \left(\frac{\sqrt{1+n}}{\ln n} \right), \quad (2.33)$$

де Δ – абсолютна похибка визначення амплітуди; n – кількість коливань. Мінімальне значення відповідає певному відношенню між початковою і кінцевою амплітудами коливань тигля з розплавом:

$$\frac{A_0}{A_n} = 3,031. \quad (2.34)$$

У роботі [99] рекомендовано для зменшення випадкової складової похибки забезпечити ідентичні початкові амплітуди коливань за повторних вимірювань декременту згасання.

У разі автоматизації установок широко застосовують фотодатчики для вимірювання інтервалів часу, які можна визначити з більшою точністю, ніж лінійні величини; фіксують тільки часові відрізки проходження світлового променя через фотодіод [125]. Методом найменших квадратів розв'язують рівняння гармонійних згасаючих коливань:

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= \varphi_{\max} \exp\left(-\frac{\delta t}{\tau}\right) \sin\left(\frac{2\pi t}{\tau} + \alpha\right) \\ \varphi(t_k) &= \varphi_{\max} \exp\left(-\frac{\delta t_k}{\tau}\right) \sin\left(\frac{2\pi t_k}{\tau} + \alpha\right), \end{aligned} \quad (2.35)$$

де α – початкова фаза, t_k – k -ий визначений часовий відрізок і φ_{\max} – максимальний кут вимірювання.

Використовуючи фотодіоди, потрібно зважати на наступні фактори [100]:

- як швидко встановлюється рівномірний режим згасання коливань;
- отримані дані не дають інформації про наявність чи відсутність окрім крутильних коливань, також коливань підвісної системи.

У разі вимірювання в'язкості рідини слід враховувати її фізичні властивості (змочування, здатність окислюватись, неньютонівські властивості і т.д.).

За аналізу всіх можливих факторів, які мають вплив на точність вимірювання в'язкості методикою, аналогічною до використаної нами, суттєвий вклад в загальну похибку вносять неточності вимірювання параметрів пустої коливної системи [101]. Загальна похибка вимірювання в'язкості становить 5%.

2.3 Методика вимірювання густини

Густину досліджено безконтактним методом електромагнітної левітації. Зразки позиціонували і розплавляли електромагнітними полями. Використано

метод оптичної дилатометрії [129]. Об'єм зразка визначали за "тіньовим зображенням" у паралельному розширеному лазерному промені [134]. Зображення аналізували з використанням цифрової відеокамери високої роздільної здатності. Температуру вимірювали інфрачервоним пірометром і повторно калібрували для кожного зразка по відношенню до температури ліквідусу, взятої з даних диференційно-термічного аналізу. Зразок охолоджували в ламінарному потоці газу Ar або He. Точність пірометричних вимірювань становить 10–15 К.

Внаслідок великої різниці у температурах плавлення Al та інших складових елементів спостерігалось випаровування Al під час вимірювань, що призводило до зміни складу зразка та забруднення оптичного шляху. Тому, щоб виключити можливі відхилення в значеннях густини, вимірювали декілька зразків з тим самим складом і зважували до та після експериментів. Якщо зразок втрачав понад 0,1% від початкової маси, вимірювання не брали до уваги. Загальна похибка вимірювань густини оцінена як $\Delta\rho/\rho = 1\%$ [129]. Оскільки похибка маси, $\Delta m/m$, становить близько 0,1%, основним джерелом похибок є визначення об'єму $\Delta V/V$, що пов'язано з калібруванням цифрових зображень, яке становить порядку 1%. Похибка температури зумовлена невизначеністю температурної залежності коефіцієнта випромінювання і оцінюється приблизно як 5–10 К.

Зображення проаналізовано в реальному часі за допомогою спеціального алгоритму. Алгоритм використовує просторовий оператор $|\partial/\partial x| + |\partial/\partial y|$ для обробки країв картинки. Ці краєві точки x_{edge} виражено в полярних координатах відносно центру краплі, (x_0, y_0) :

$$x_{edge} \rightarrow R(\varphi) \quad (2.40)$$

де R – радіус, φ – полярний кут.

Основна складність у аналізі густини полягає в тому, що поверхня розплавленого зразка зазнає осциляцій. Тому кожне зображення має відхилення від форми ідеальної рівноваги. Отже, для визначення об'єму недостатньо краєвих точок, отриманих з одиничного зображення. Оскільки амплітуда цих осциляцій є малою порівняно з середнім діаметром зразка, то рівноважна форма

може бути отримана усередненням $R(\varphi)$ багатьох картинок (1000 або більше).

Усереднена крайова крива апроксимована поліномами Лежандра P_i ($i \leq 6$)

$$\langle R(\varphi) \rangle = \sum_{i=1}^6 a_i P_i(\cos(\varphi)) \quad (2.41)$$

Припускаючи, що зразок має осьову симетрію, об'єм визначено як:

$$V_p = \frac{2}{3} \pi \int_0^{\pi} \langle R(\varphi) \rangle^3 \sin(\varphi) d\varphi \quad (2.42)$$

де V_p – об'єм в пікселях. Комп'ютерна програма розраховує значення густини за відомою масою зразка і визначеним об'ємом.

2.4 Мікроструктурний аналіз зразків

Фазовий склад зразків аналізували за допомогою X–променевої спектроскопії (XRD) та скануючої електронної мікроскопії (SEM). Порошкові XRD вимірювання проводили на дифрактометрі Bruker D8 за температури навколишнього середовища з використанням Ni фільтрувального випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (прискорююча напруга 40 кВ, електричний струм 40 мА). Дифрактометр працював в режимі $\theta/2\theta$. Порошок фіксували вазеліновим желе на монокристалічному носії з кремнеземом, який обертався під час вимірювання. Використовувався детектор Lynxeye. Індексація фаз визначалася за структурною базою неорганічних кристалів (ICSD). Удосконалення Rietveld XRD–моделей здійснювали за допомогою програмного забезпечення Topas3®, наданого компанією Bruker AXS.

Для металографічних досліджень був використаний скануючий електронний мікроскоп Zeiss Supra 55 VP. Енергія збудження електронного пучка становила 15–20 кВ; Відбиті електрони (BSE) були виявлені для візуалізації поверхонь зразків. Чистий Со також використовувався для калібрування енергії сигналу детектора EDX. Накладено напругу прискорення 20 кВ. Стандартне відхилення хімічного складу, отриманого з EDX, становило близько $\pm 1\%$.

2.5 Рентгеноструктурні дослідження

Рентгеноструктурні дослідження матеріалів проведено на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН–3. Використовували $\text{Co K}\alpha$ -випромінювання, монохроматизоване відбиванням від монокристала піролітичного графіту, встановленого на дифрагованому пучка. Дифрактограми записували в режимі неперервного переміщення детектора з швидкістю $1/2$ град./хв. Обробку дифракційних спектрів (визначення положень та півширин дифракційних ліній, уточнення параметрів елементарної комірки, розділення складних максимумів) проводили за допомогою пакету програм DHN_PDS. Для визначення відносної мікродеформації кристалічної ґратки фаз використовували метод Стокса–Вільсона:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4tg(\theta)} \quad (2.43)$$

Де β – інтегральна ширина, 2θ – положення дифракційного максимуму. Розміри нанозерен фаз визначали за формулою Шерера:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.44)$$

Об’ємні частки ОЦК та ГЦК–фаз оцінювали порівнянням відносних інтенсивностей дифракційних ліній (220) ГЦК та (211) ОЦК–фази за формулою:

$$\frac{I_{(211)}}{I_{(220)}} \approx \frac{X}{1 - X} \quad (2.45)$$

де: X – об’ємна частка ОЦК– фази.

Мікроструктуру відполірованих зразків вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопу PEM –106І виробництва ВАТ„Selmi” (м. Суми), оснащеного системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дало змогу проводити локальний аналіз хімічного складу фазавих складових сплаву з розділенням 1 мкм. Мікротвердість зразків вимірювали на мікротвердомірі ПМТ–3 під навантаженням 1,65 Н за стандартною методикою.

Розділ 3. СТРУКТУРНО–ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ ПІДСИСТЕМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ BiCuGaSnPb

Дослідження високоентропійних багатокомпонентних систем, перспективних для промисловості, навіть у твердому стані є надзвичайно складними, але ще більше труднощів виникає під час досліджень цих сплавів у екстремальних термодинамічних умовах рідкого стану. Основні ускладнення експериментів пов'язані, в першу чергу, з високими температурами плавлення складових елементів.

З огляду на це, доцільним є вивчення подібних багатокомпонентних сплавів, елементи яких мають нижчі температури плавлення. Інформація про властивості таких низькотемпературних систем, а також їхніх підсистем з меншою кількістю компонентів, що можуть розглядатися як модельні системи, є необхідною як для подальшого дослідження характеристик високотемпературних сплавів, так і для їхнього промислового виготовлення. У цьому розділі досліджено залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС від температури бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ еквіатомних концентрацій, які є підсистемами високоентропійного п'ятикомпонентного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb. На основі отриманих результатів розраховано енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування.

3.1 В'язкість бінарних розплавів еквіатомного складу $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Досліджено температурні залежності в'язкості бінарних розплавів еквіатомних концентрацій $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, які є компонентами високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb та багатокомпонентних сплавів $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$,

$\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$. На основі отриманих результатів розраховано енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування [131].

Фазові діаграми стану досліджуваних бінарних систем мають різний ступінь складності (Рис. 3.1).

Ліквідус системи Cu-Sn , визначений методом термічного аналізу, складається з шести гілок первинної кристалізації фаз α , β , γ , ϵ , η і Sn . Крім цих фаз в системі знайдено ще дві фази ζ і δ , які утворюються внаслідок перетворень у твердому стані.

Система Cu-Pb характеризується наявністю монотектичної і евтектичної рівноваг та двох твердих розчинів Cu і Pb . Область незмішуваності за температури монотектики $954-955^\circ\text{C}$, простягається від 15,3 до 65,3 ат.% Pb . Розчинність Pb в Cu за температури 600°C , не перевищує 0,09 ат.%, а розчинність Cu в Pb не перевищує 0,023 ат.%.

Діаграма стану системи Cu-Ga досліджувалася багатьма авторами методами металографічного, термічного і рентгенівського аналізів, особливо докладно в області концентрацій 20–30 ат. % Ga . Однак відомості про характер фазових перетворень в сплавах з 20–22 ат. % Ga суперечливі. Система в цілому характеризується наявністю декількох проміжних фаз. У процесі охолодження з розплаву кристалізуються фази α , β , λ , λ_1 , λ_2 , λ_3 і θ .

Рівноважними фазами системи Cu-Bi є (1) рідина, що змішується у всіх пропорціях; (2) твердий розчин ГЦК, (Cu), з обмеженою розчинністю Bi , що становить 0,003 ат.% Bi за 800°C ; і (3) твердий ромбоєдричний розчин (Bi) з незначною розчинністю Cu . Фазова діаграма системи Cu-Bi є евтектичного типу з евтектичною точкою, розташованою близько до чистого Bi .

Експериментальне вивчення температурної залежності в'язкості $\eta(T)$ проведено за допомогою віскозиметра методом згасаючих крутильних коливань циліндра, заповненого рідиною. Досліджуваним розплавом заповнювали графітовий тигель, розміщений у сталевому циліндрі. Для запобігання можливому випаровуванню зразка тигель герметично закривали кришкою і поміщали в камеру з надлишковим тиском аргону.

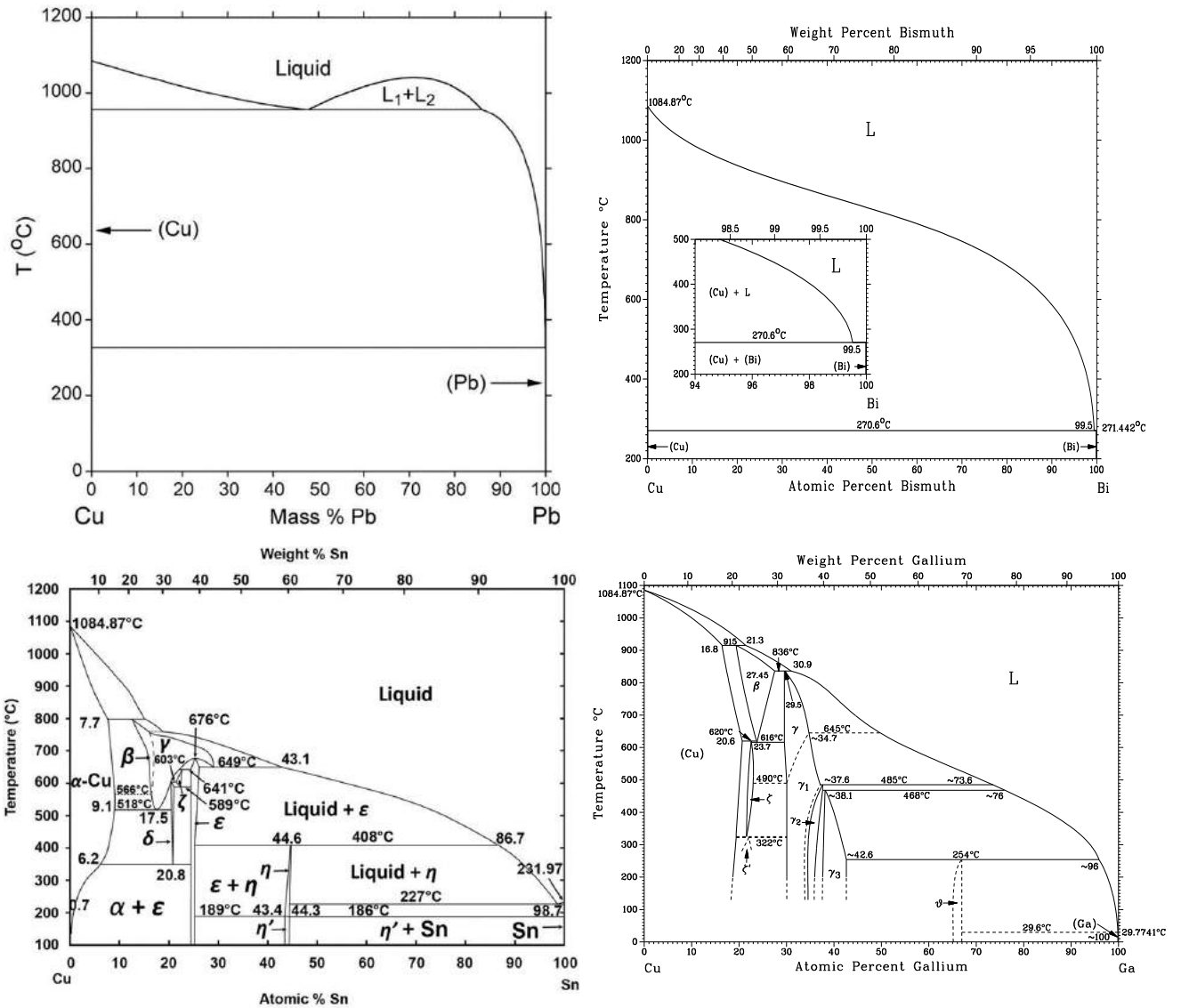


Рис. 3.1 Фазові діаграми бінарних Cu–Bi, Cu–Ga, Cu–Pb [132] та Cu–Sn [133] систем

Вимірювання в'язкості проведено в режимі охолодження. Розрахунок в'язкості за результатами вимірювань здійснено за модифікованими формулами Роско для крутильних візкозиметрів такого типу. При використанні цього методу відносна похибка вимірювання в'язкості становила $\sim 5\%$.

На рис. 3.2 – 3.5 показано температурні залежності динамічної в'язкості бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$.

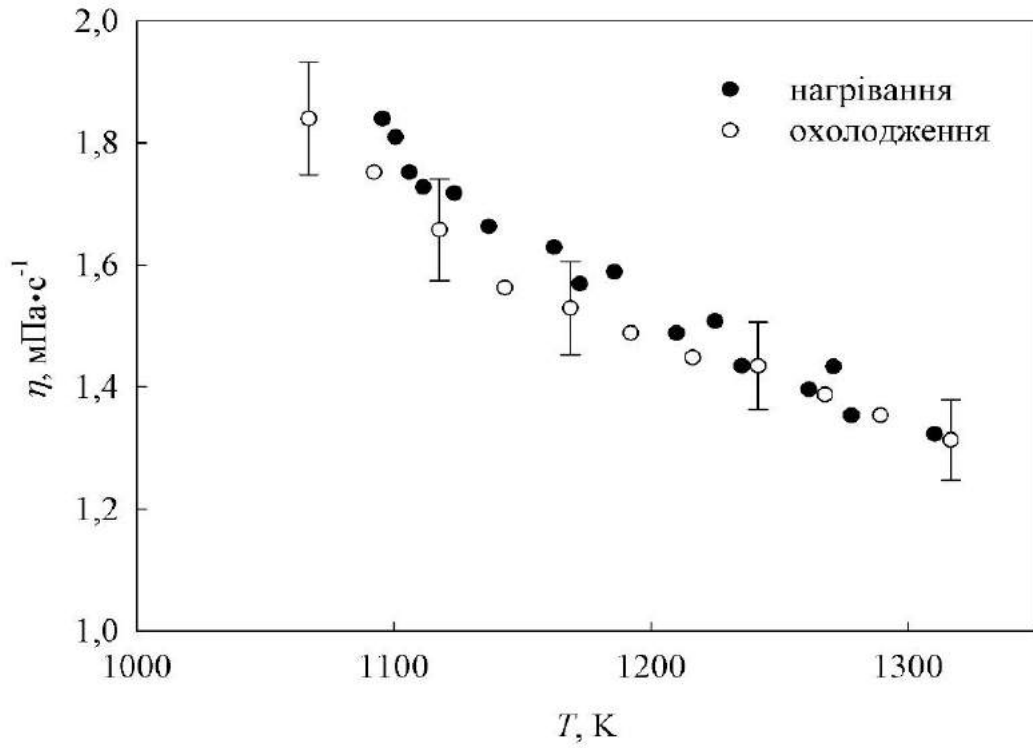


Рис. 3.2 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Vi}_{50}$

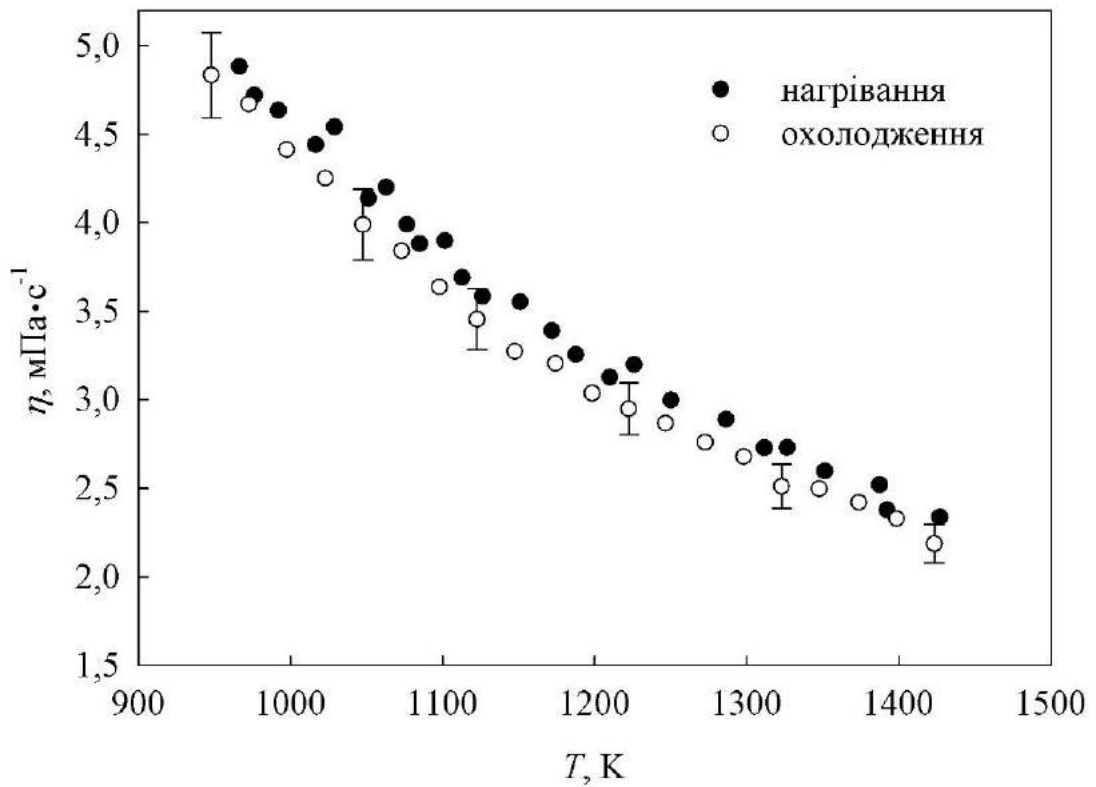


Рис. 3.3 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$

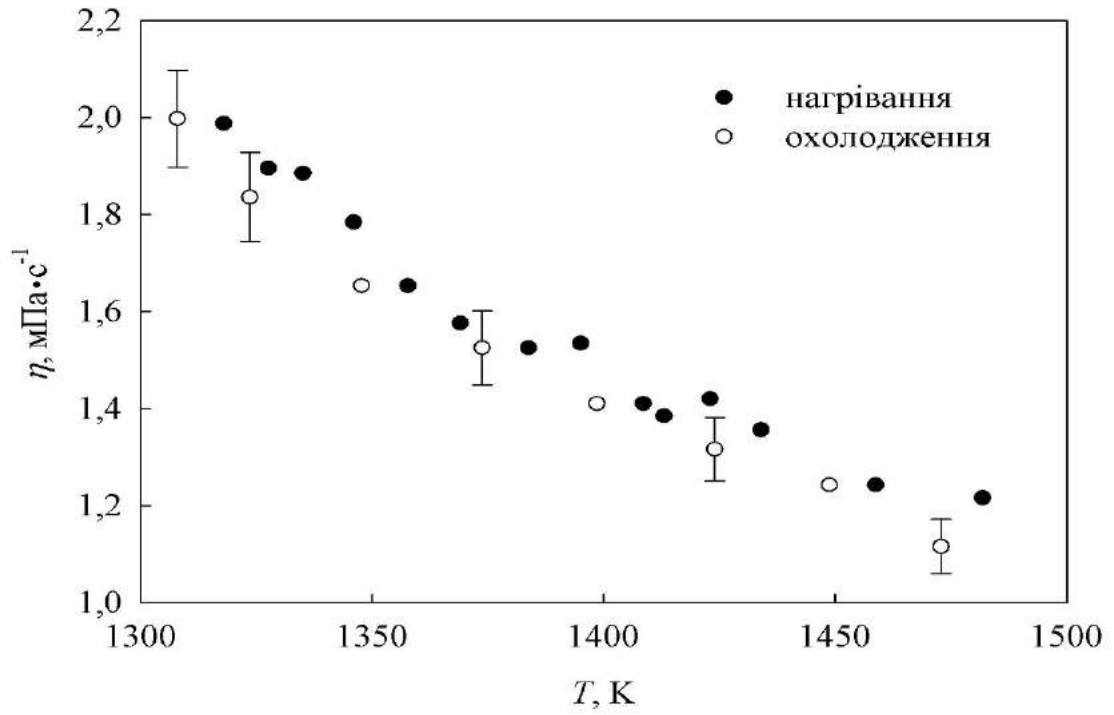


Рис. 3.4 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$

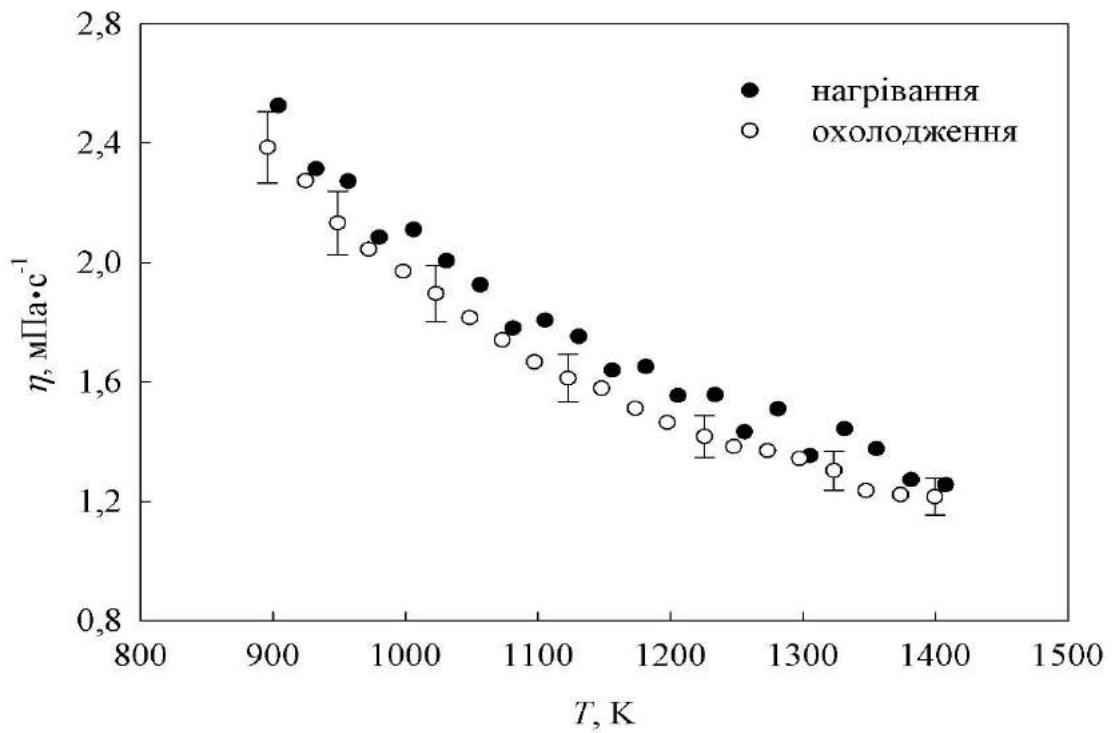


Рис. 3.5 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

На рис. 3.6 показано порівняльні температурні залежності динамічної в'язкості бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$. У процесі охолодження в'язкість зростає за законом Ареніуса:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_A}{RT}} \quad (3.1)$$

де η_0 – в'язкість ідеальної рідини, що є константою або слабо залежною від температури величиною, E_A – енергія активації в'язкої течії, R – універсальна газова стала. Зазначимо, що отримані результати узгоджуються з даними, отриманими авторами праці [140], однак криві в'язкості $\eta(T)$ є гладкими і в усьому діапазоні температур аномалій не виявляють.

Розраховані енергії активації в'язкої течії становлять: 18,5 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$, 18,4 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, 45,8 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, 13,0 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$. Найбільше значення динамічної в'язкості виявлено в розплаві $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ – 5 мПа·с в ділянці кристалізації, і яка зменшується до 2,5 мПа·с за 1400 К. З експериментальних результатів встановлено передекспоненційний множник η_0 , який дозволив у подальшому розрахувати ентропію змішування розплаву (Табл. 3.1). Отримані від'ємні значення ентропії змішування свідчать про структурне впорядкування у розплаві.

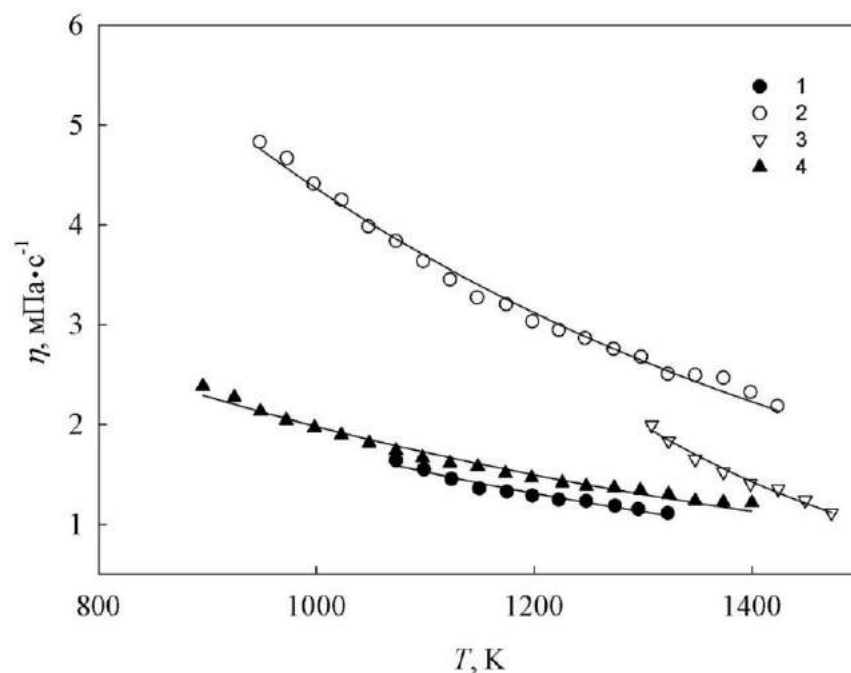


Рис. 3.6 Залежність в'язкості від температури розплавів: 1 – $\text{Cu}_{50}\text{V}_{50}$, 2 – $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, 3 – $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, 4 – $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Таблиця 3.1 Параметри апроксимації рівняння (3.1) для в'язкості розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Хімічний склад, ат. %	η_0 , мПа·с	E_A , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$	0,208	18,5	-21,5
$\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$	0,488	18,4	-23
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	0,029	45,8	-18
$\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$	0,411	13,0	-17

3.2 В'язкість багатоконпонентних розплавів еквіатомного складу

$\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

На рис. 3.7–3.10 показано температурні залежності динамічної в'язкості багатоконпонентних розплавів еквіатомного складу $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$. Розплави є ньютонівськими рідинами і подібні до інших рідких сплавів, що містять ті самі елементи (див., наприклад, [138]), температурну залежність їх в'язкості можна описати емпіричним рівнянням типу Ареніуса (3.1). Отримані результати узгоджуються з даними, наведеними в [141]. Як і у випадку бінарних розплавів, криві залежності $\eta(T)$ є гладкими і не виявляють помітних аномалій у дослідженому інтервалі температур.

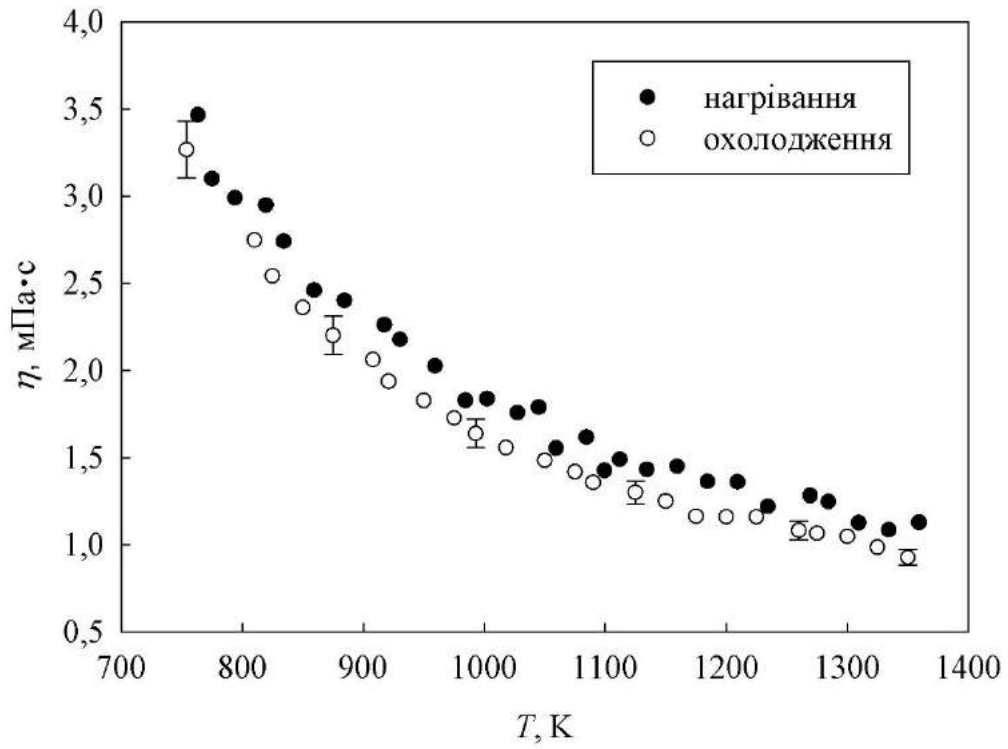


Рис. 3.7 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$

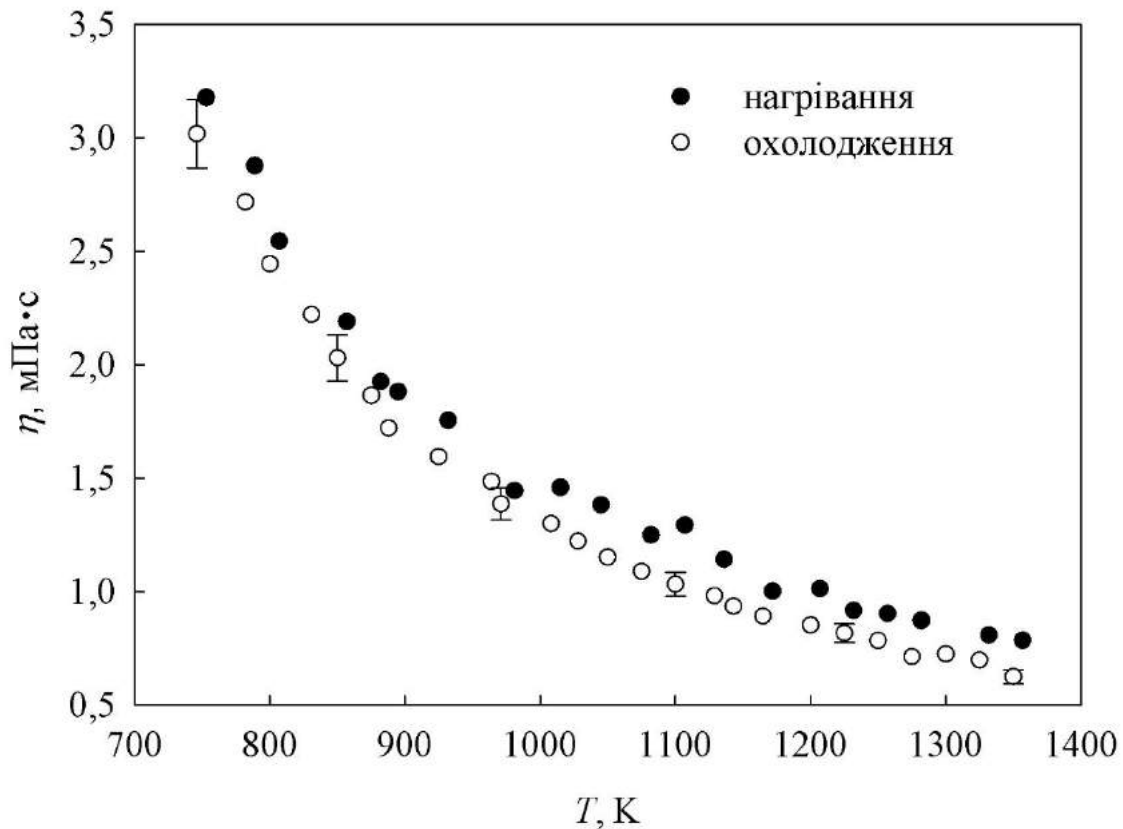


Рис. 3.8 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$

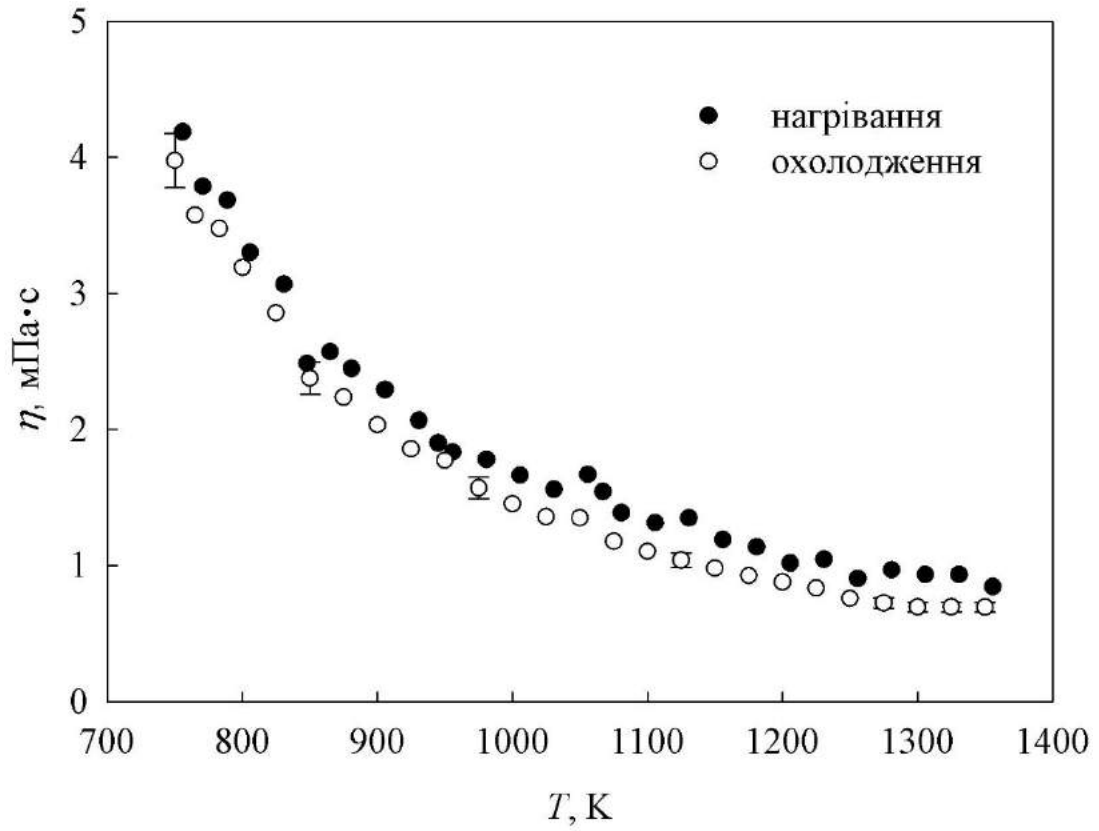


Рис. 3.9 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{20}\text{Vl}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$

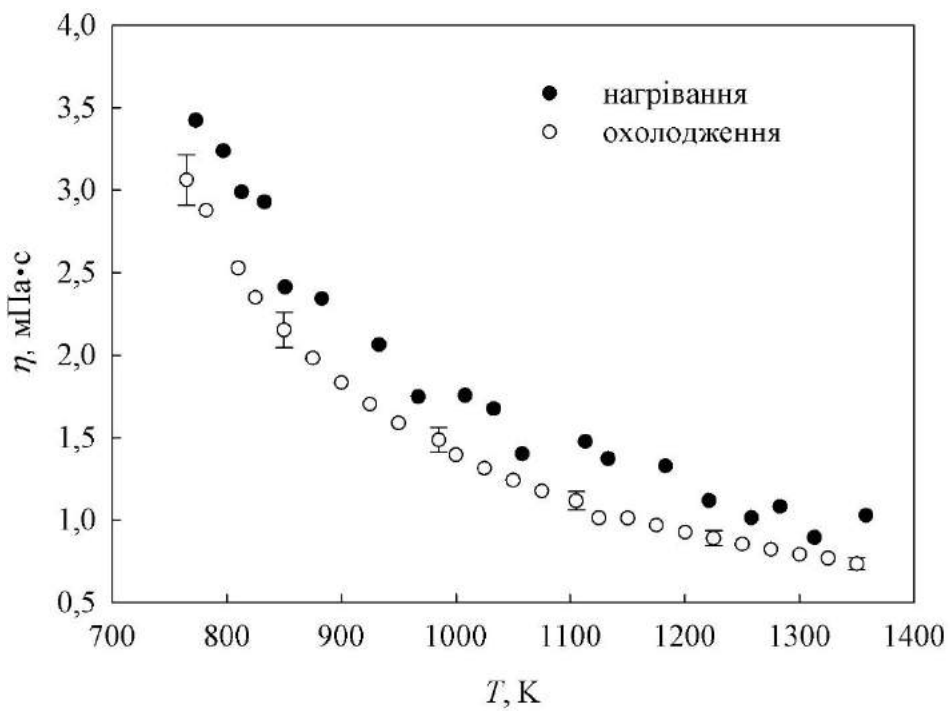


Рис. 3.10 Залежність в'язкості від температури розплаву $\text{Cu}_{20}\text{Vl}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

Порівняльні залежності динамічної в'язкості від температури багатокомпонентних розплавів еквіатомного складу $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$ показано на рис. 3.11.

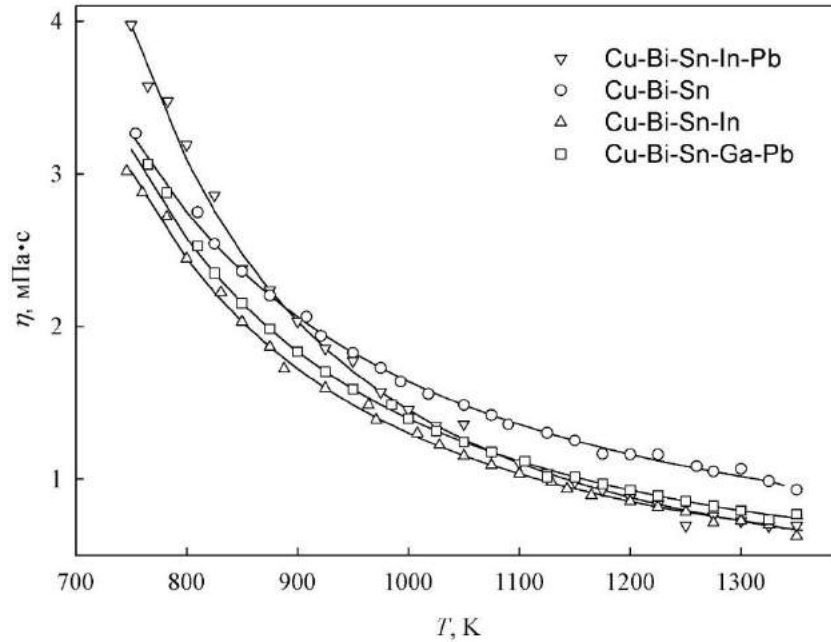


Рис. 3.11 Залежність в'язкості від температури розплавів $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

Розрахована енергія активації в'язкого потоку, E_A , дала такі значення: 17,2 кДж/моль для $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, 21,0 кДж/моль для $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, 25,1 кДж/моль для $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та 20,4 кДж/моль для розплавів $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$. З експериментальних даних було визначено параметр η_0 (див. Табл. 3.2), що дозволяє обчислити конфігураційну ентропію змішування розплаву ΔS з рівняння [138]

$$\eta_0 = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (3.2)$$

де \hbar – константа Планка, N_A – число Авогадро, μ – молярна маса. Негативні значення ентропії свідчать про впорядкування структури в розплаві (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 Параметри апроксимації рівняння (3.1) для в'язкості розплавів $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

Хімічний склад, ат. %	η_0 , мПа·с	E_A , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
$\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$	0,207	17,2	-22
$\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$	0,104	21,0	-20
$\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$	0,071	25,1	-18,5
$\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$	0,120	20,4	-15

Не викликає сумнівів, що вся багатогранність структурних перетворень у фізиці конденсованого стану концентрується саме в процесах плавлення і кристалізації. Утворення (або зникнення) далекого порядку, характер ближнього впорядкування також змінюються як за інтегральними характеристиками (координація атомів, середня міжатомна відстань), так і за особливостями індивідуального руху атомів. Особливо великі структурні зміни відбуваються в сплавах, що містять у своєму складі напівметали. Ці зміни проявляються в аномальній поведінці електропровідності, а також в тому, що термоЕРС набуває значень, близьких до значень, які передбачає теорія майже вільних електронів. Зрозуміло, що така суттєва зміна стану системи не може не відобразитися на такій фундаментальній характеристиці, як ентропія плавлення, ΔS . За теорією Мотта [139] зміна ентропії плавлення приблизно може бути визначена із співвідношення:

$$\Delta S_1 = \frac{1}{80} \ln \frac{\sigma_s}{\sigma_l} \quad (3.3)$$

де ΔS_1 – зміна ентропії плавлення, σ_s – електропровідність у твердому стані, σ_l – електропровідність у рідкому стані.

Однак, як з'ясувалося в подальших дослідженнях, ця формула має обмежене використання. Відомо, що майже в усіх випадках електропровідність металів зменшується під час плавлення. Зростання провідності повинно бути пов'язане з ентропією плавлення. Ряд авторів прагнули розділити ентропію

рідин і твердих тіл на частини, пов'язані з різними фізичними механізмами [130], і якщо це застосувати до плавлення, то ентропію плавлення в першому наближенні можна подати як адитивну суму:

$$\Delta S = \Delta S_v + \Delta S_{el} + \Delta S_{pos} \quad (3.4)$$

У цій формулі ΔS_v і ΔS_{pos} позначають, відповідно, вібраційну і структурну компоненти. Складова ΔS_v враховує зникнення дальнього порядку і, згідно з теорією структурної дифузії містить інформацію про зміну спектру коливань атомів біля центрів рівноваги. Тому можна вважати, що $\Delta S_v = \Delta S_1$ з рівняння (3.3).

Друга складова ΔS_{el} – це зміна ентропії переносу носіїв заряду і, відповідно до термодинаміки необоротних процесів, $\Delta S_{el} = F\Delta\alpha$, де F – константа Фарадея; $\Delta\alpha$ – зміна термоЕРС під час плавлення.

Третя складова ΔS_{pos} описує зміну структури ближнього порядку за плавлення, в тому числі і атомну динаміку з врахуванням кооперативних процесів. Оскільки коректного виразу для ΔS_{pos} немає, емпірично приймемо, що вона пропорційна відносній зміні координаційного числа Z . Тоді ентропію плавлення можна виразити як:

$$\Delta S = \frac{1}{80} \ln \frac{\sigma_s}{\sigma_l} + F\Delta\alpha + \Delta S \left(\frac{Z_l - Z_s}{Z_s} \right) \quad (3.5)$$

де Z_l і Z_s позначають координаційні числа у твердому і рідкому станах, відповідно [130].

Значення ентропії плавлення, розраховані за цією формулою для ряду металів, які входять до складу досліджених розплавів, показують, що більше половини значення ΔS складається з електронного і позиційного внесків. Це

підтверджує складну структуру ентропії процесу “плавлення–кристалізація”, що зумовлено перебудовою характеру міжчастинкової взаємодії.

Отримані від’ємні значення ентропії змішування свідчать про структурне впорядкування в системі.

3.3 Електропровідність і термоЕРС бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Залежність від температури електропровідності $\sigma(T)$ і термоЕРС $\alpha(T)$ вимірювали контактним методом, за 4–точковою схемою. Для комплексних вимірювань $\sigma(T)$ (відносна похибка $\sim 2\%$) і $\alpha(T)$ (відносна похибка $\sim 5\%$) досліджуваного розплаву під тиском аргону в температурному інтервалі від 850 К до максимальної температури експерименту 1500 К використано багатозонні комірки з нітриду бору з графітовими електродами. Вимірювання термоЕРС виконано за стандартною методикою внаслідок створення різниці температури (10–20) К уздовж зразка. Вимірювання температури проведено за допомогою вольфрам–ренієвих термопар WRe5/20. Окремі електроди термопари використовували як потенціальні зонди у випадку вимірювання електропровідності в режимі нагрівання та охолодження.

Результати експериментальних досліджень температурних залежностей електропровідності представлено на рис. 3.12 – 3.15.

Простежується добре узгодження між кривими нагрівання і охолодження, які майже збігаються, зберігаючи такий самий нахил. Абсолютні значення електропровідності під час охолодження є вищими, ніж відповідні значення у разі нагрівання. Сплави були нагріті і охолоджені кілька разів з різними швидкостями, але зміна швидкості помітно не впливає на поведінку електропровідності. Помітний розкид точок на кривих нагрівання свідчить про те, що розплав не є гомогенним відразу після плавлення, і структурні неоднорідності ще зберігаються в певному температурному інтервалі під час нагрівання.

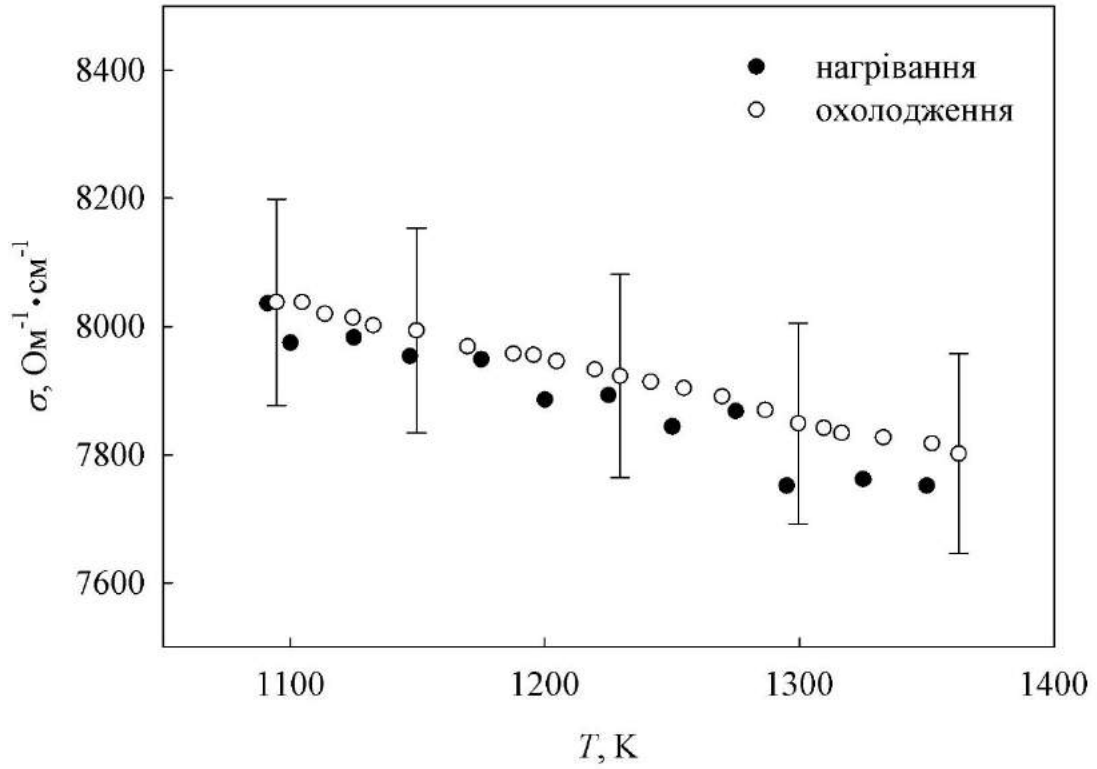


Рис. 3.12 Залежність електропровідності розплаву $\text{Cu}_{50}\text{V}_{150}$ від температури

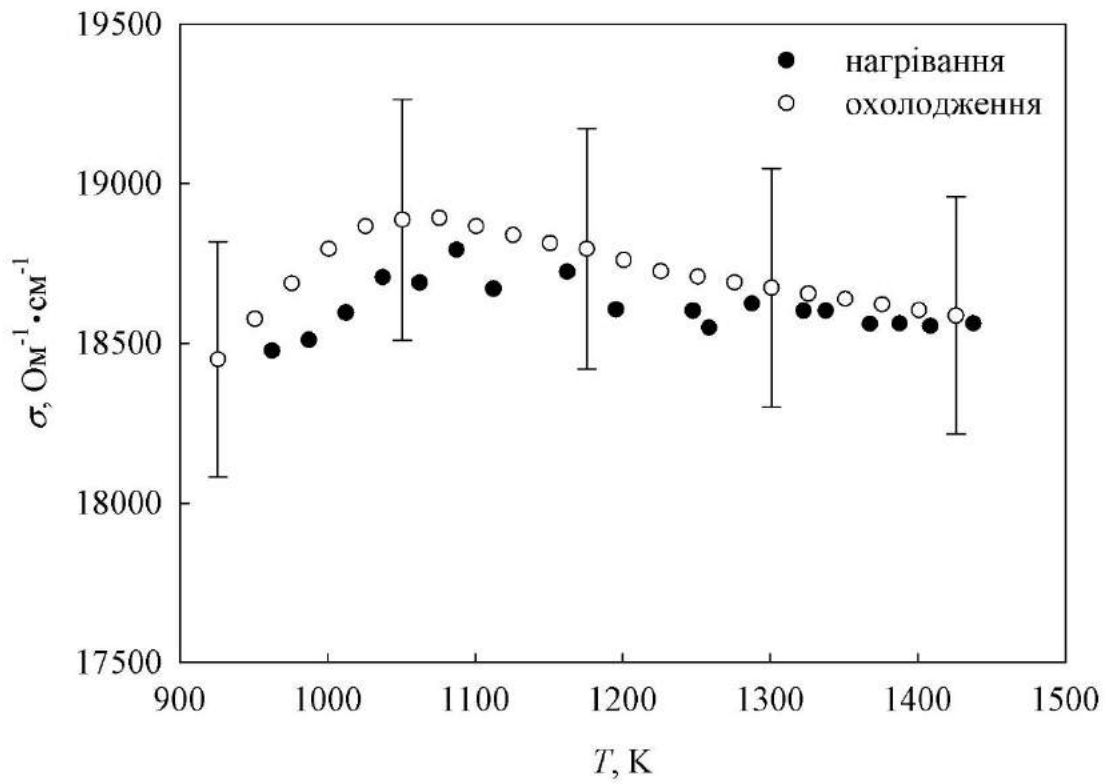


Рис. 3.13 Залежність електропровідності розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ від температури

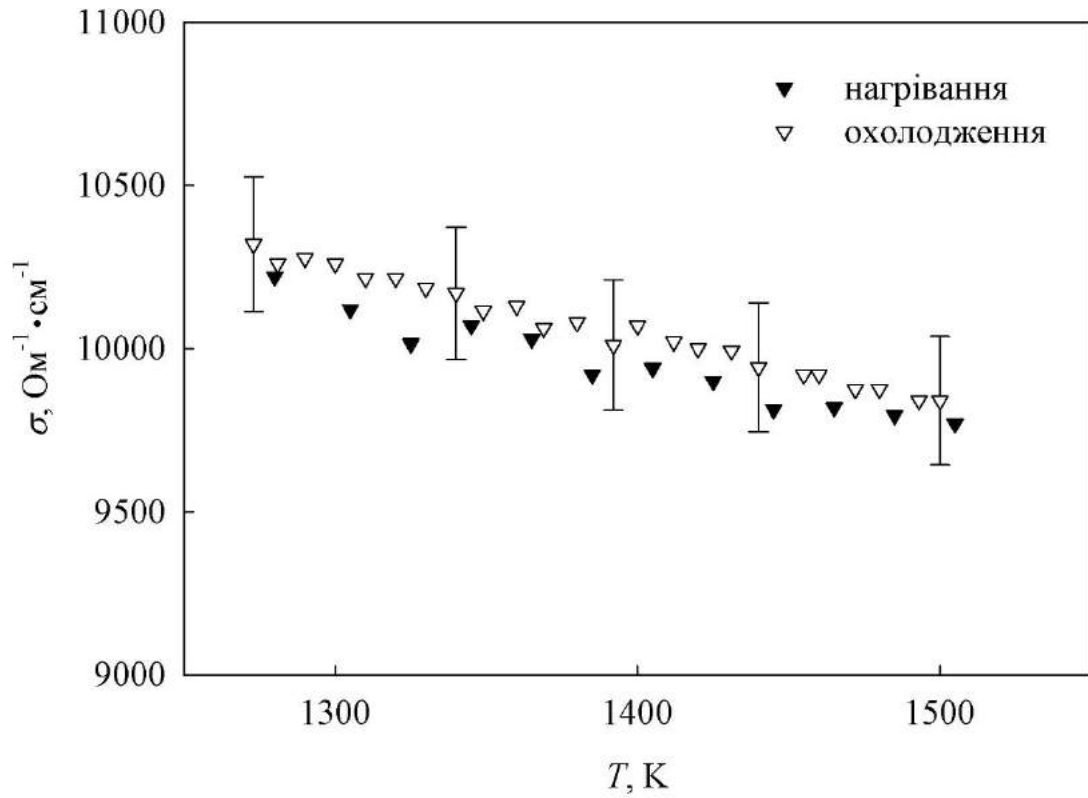


Рис. 3.14 Залежність електропровідності розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ від температури

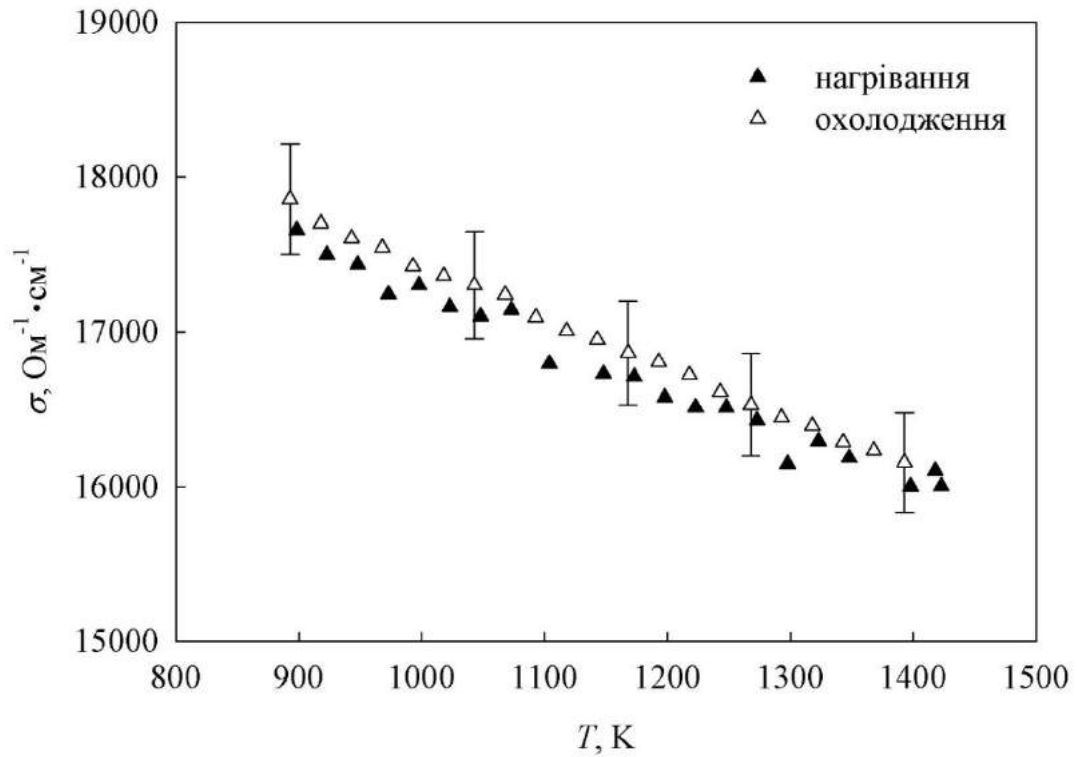


Рис. 3.15 Залежність електропровідності розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ від температури

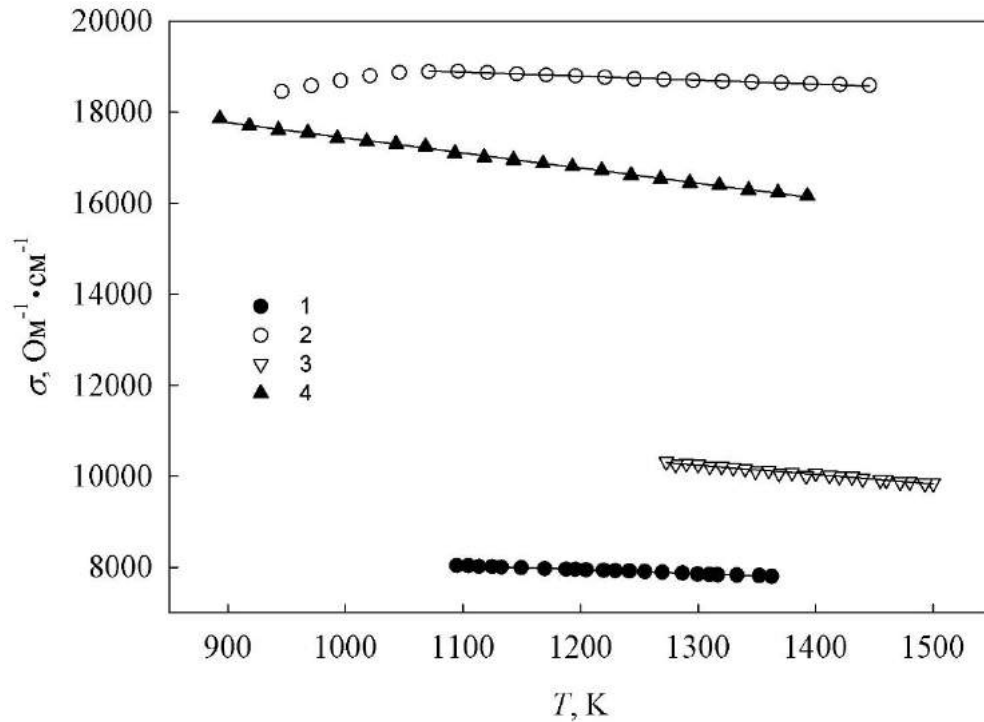


Рис. 3.16 Порівняльні графіки залежностей електропровідності від температури розплавів 1 – $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, 2 – $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, 3 – $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, 4 – $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Як видно з рис. 3.16, на якому представлені криві температурної залежності електропровідності під час охолодження, у діапазоні високих температур рідкого стану електропровідність досліджених розплавів змінюється лінійно, а криві $\sigma(T)$ описуються рівнянням

$$\sigma(T) = \sigma_L + \frac{d\sigma}{dT}(T - T_L) \quad (3.6)$$

Де σ_L – електропровідність за температури T_L , коли зразок стає повністю розплавленим, і яка близька за значенням до температури ліквідусу відповідного хімічного складу, $\frac{d\sigma}{dT}$ – температурний коефіцієнт електропровідності. Температури T_L були визначені під час вимірювань електропровідності в режимі охолодження за стрибкоподібним зростанням σ , що сигналізувало про початок кристалізації. Значення T_L , σ_L , $\frac{d\sigma}{dT}$ для експериментальних даних у рідкому стані представлено в Табл. 3.3.

Таблиця 3.3 Коефіцієнти рівняння (3.6) в інтервалі температур від від T_L до 1500 К

Хімічний склад, ат. %	T_L , К	σ_L , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\frac{d\sigma}{dT}$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
$\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$	1091	8044	-0,8943
$\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$	від 1070	18898	-0,8644
$\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$	1273	10300	-2,0756
$\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$	891	17794	-3,3166

Отримані результати електропровідності системи Cu–Pb добре узгоджуються з даними праці [141]. Абсолютні значення електропровідності розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ і $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ є в межах $16000 - 18000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, а розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ – в діапазоні $8000 - 10000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Така суттєва різниця в абсолютних значеннях зумовлена, очевидно, впливом напівметалевої складової (Pb, Bi). На відміну від електропровідності розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, яка лінійно зменшується в процесі нагрівання в усьому дослідженому температурному інтервалі, електропровідність розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ з підвищенням температури зростає, досягаючи максимуму в околі 1070 К, а потім монотонно лінійно спадає.

На рис. 3.17. – 3.20 показано результати експериментальних досліджень температурних залежностей термоЕРС.

Як видно з рис. 3.17–3.20, залежність термоЕРС від температури досліджених сплавів поводить себе по різному. ТермоЕРС розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ є додатною в усьому діапазоні температур і зменшується з підвищенням температури в межах від 4,8 до 3 мкВ/К. Виняток становить розплав $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, термоЕРС якого є від'ємною і зменшується за абсолютними значеннями з підвищенням температури від -1,1 до 0,4 мкВ/К.

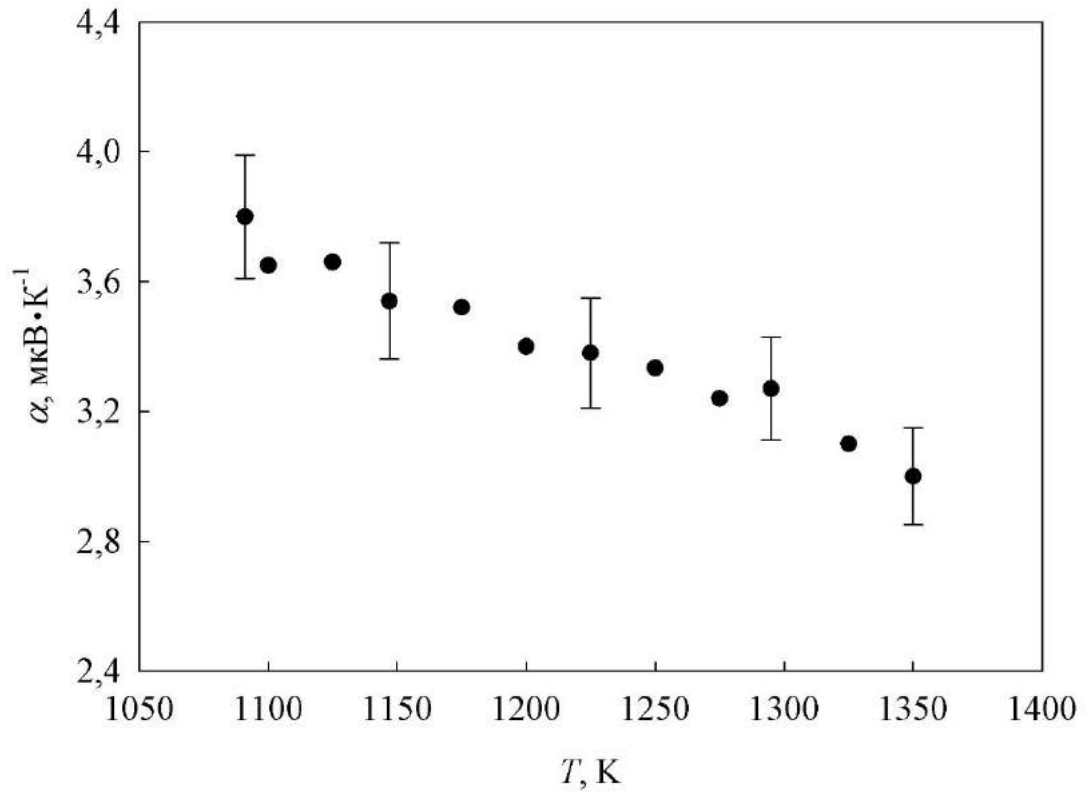


Рис. 3.17 Залежність термоЕРС розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$ від температури

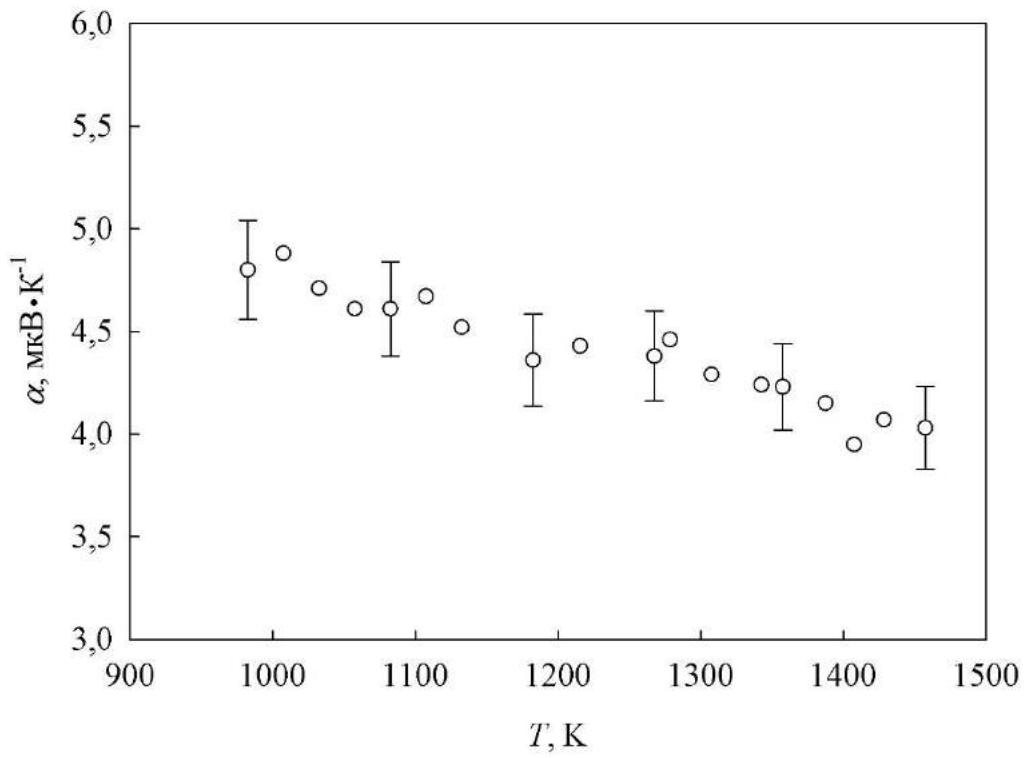


Рис. 3.18 Залежність термоЕРС розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ від температури

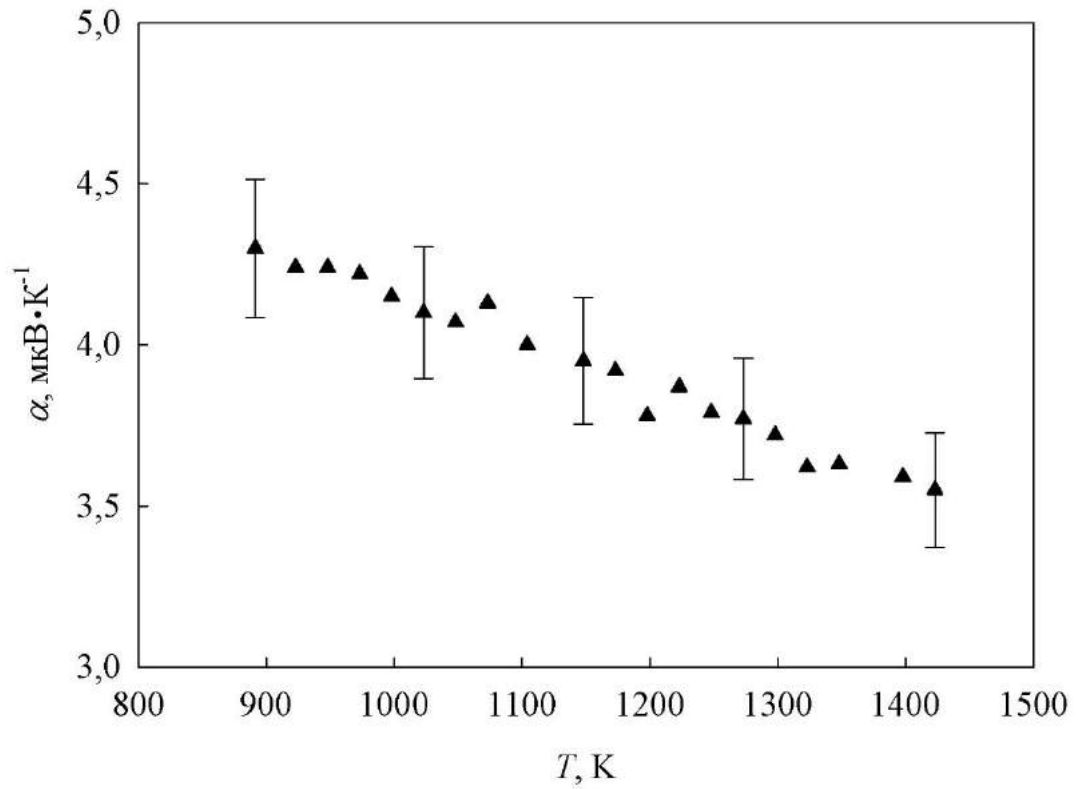


Рис. 3.19 Залежність термоЕРС розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ від температури

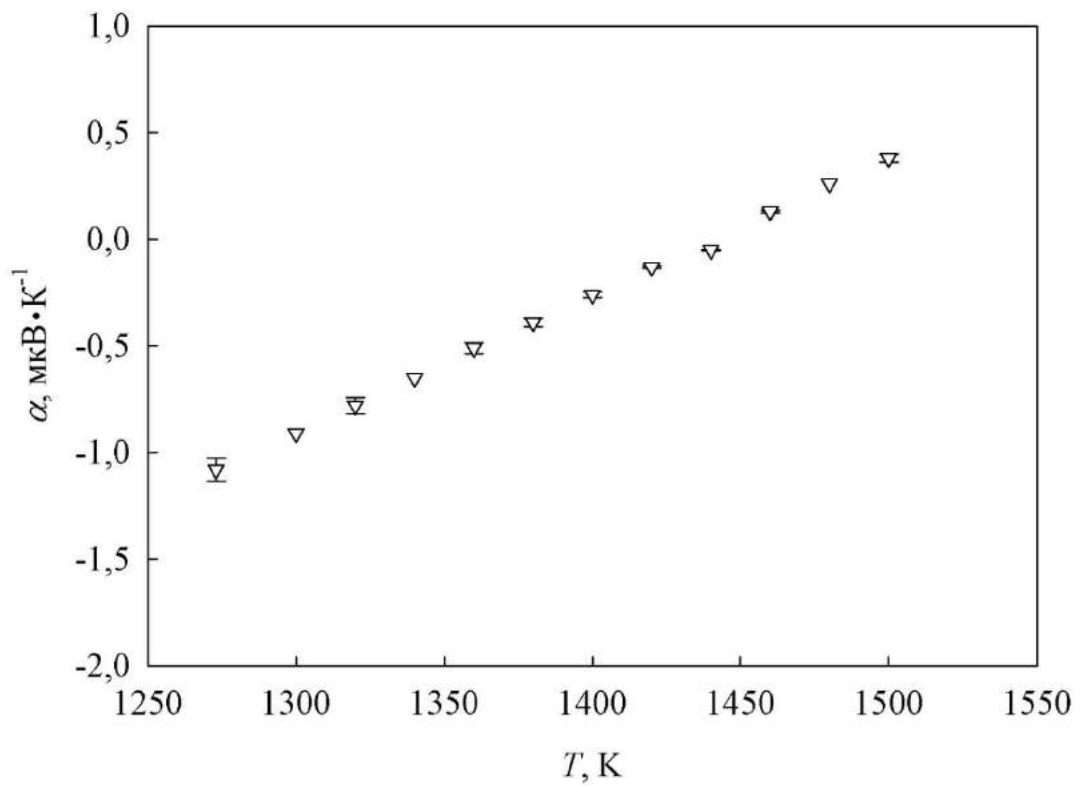


Рис. 3.20 Залежність термоЕРС розплаву $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ від температури

Як видно з рис. 3.21, на якому представлені криві температурної залежності термоЕРС під час охолодження, у діапазоні високих температур рідкого стану термоЕРС досліджених розплавів змінюється лінійно, а криві $\alpha(T)$ описуються рівнянням

$$\alpha(T) = \alpha_L + \frac{d\alpha}{dT}(T - T_L) \quad (3.7)$$

Де α_L – термоЕРС за температури T_L , $\frac{d\alpha}{dT}$ – температурний коефіцієнт термоЕРС. Значення T_L , α_L , $\frac{d\alpha}{dT}$ для експериментальних даних у рідкому стані представлено в Табл. 3.4.

Таблиця 3.4 Коефіцієнти рівняння (3.7) в інтервалі температур від від T_L до 1500 К

Хімічний склад, ат. %	T_L , К	α_L , мкВ·К ⁻¹	$\frac{d\alpha}{dT}$, мкВ·К ⁻²
Cu ₅₀ Bi ₅₀	1091	3,7327	-0,0027
Cu ₅₀ Ga ₅₀	918	4,9224	-0,0017
Cu ₅₀ Pb ₅₀	1273	-1,0802	0,0064
Cu ₅₀ Sn ₅₀	891	4,3145	-0,0015

Така поведінка термоЕРС зумовлена як виглядом діаграм стану досліджених систем (див Рис.3.1), так і механізмами розсіювання заряду в досліджених розплавах. Розплав Cu₅₀Pb₅₀ знаходиться в області розшарування, тобто концентраційної неоднорідності компонент. А розплави Cu₅₀Bi₅₀, Cu₅₀Ga₅₀, Cu₅₀Sn₅₀ вище від лінії ліквідусу перебувають в більш термодинамічно рівноважному стані. ТермоЕРС Cu у рідкому стані має додатні значення на рівні 15–17 мкВ·К⁻¹. В той же час Pb (-5 мкВ·К⁻¹), Bi (-2,2 мкВ·К⁻¹), Ga (0,7 мкВ·К⁻¹), Sn (-0,5 мкВ·К⁻¹). Зміни термоЕРС за плавлення металів є відносно невеликі, тому в сплавах визначну роль будуть відігравати парціальні вклади компонентів.

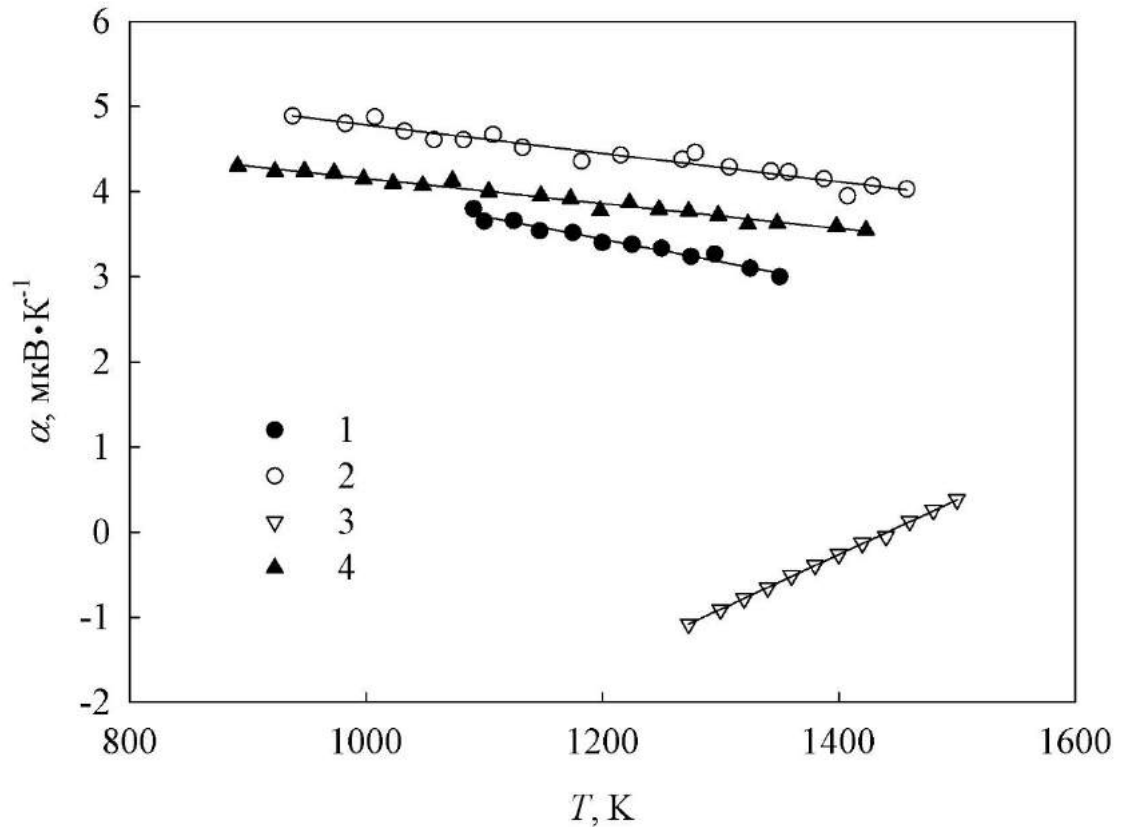


Рис. 3.21 Порівняльні графіки залежностей термоЕРС від температури розплавів 1 – $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, 2 – $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, 3 – $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, 4 – $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Таке припущення ілюструє приклад розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, де домінуючу роль відіграє мідь. У той же час за низьких температур у сплаві $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ термоЕРС є від'ємною, що свідчить про концентраційну неоднорідність. За зростання температури термоЕРС розплаву набуває позитивних значень, тобто переходить до рівноважного стану.

3.4 Електропровідність і термоЕРС багатоконпонентних розплавів еквіатомного складу $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

Результати експериментальних досліджень температурних залежностей електропровідності та термоЕРС потрійного розплаву $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, а також розплавів, що складаються з чотирьох $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$ і п'яти $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$ елементів еквіатомного складу, представлено на рис. 3.22 – 3.25, відповідно.

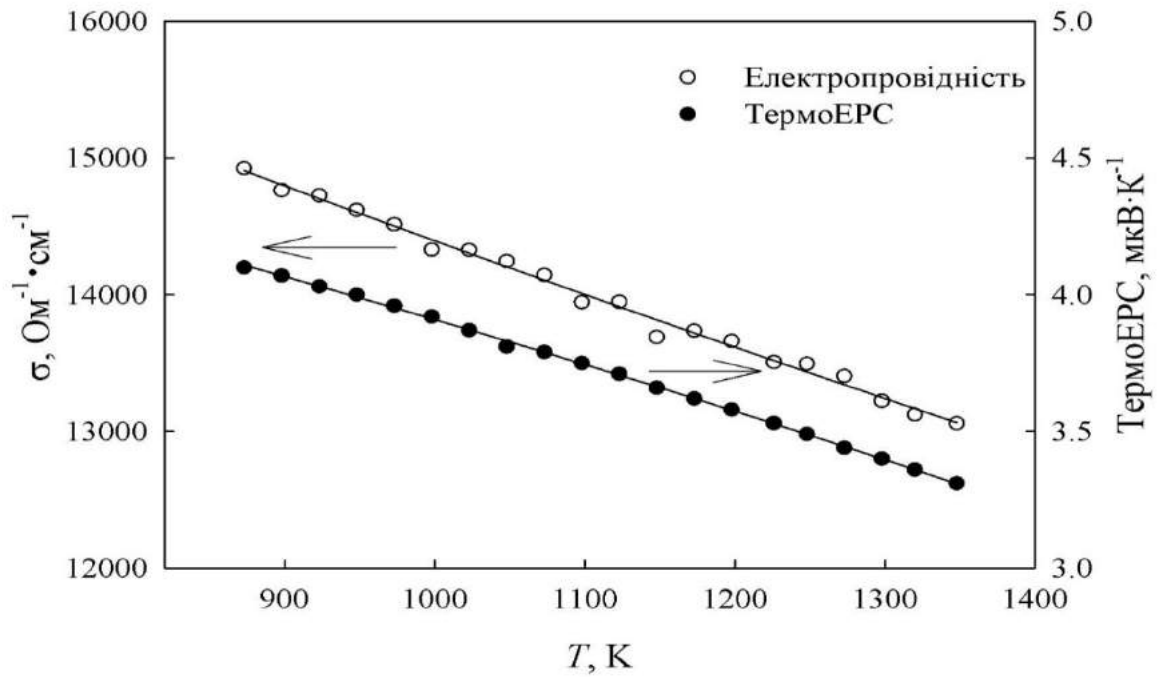


Рис. 3.22 Залежність електропровідності та термоЕРС від температури розплаву $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$

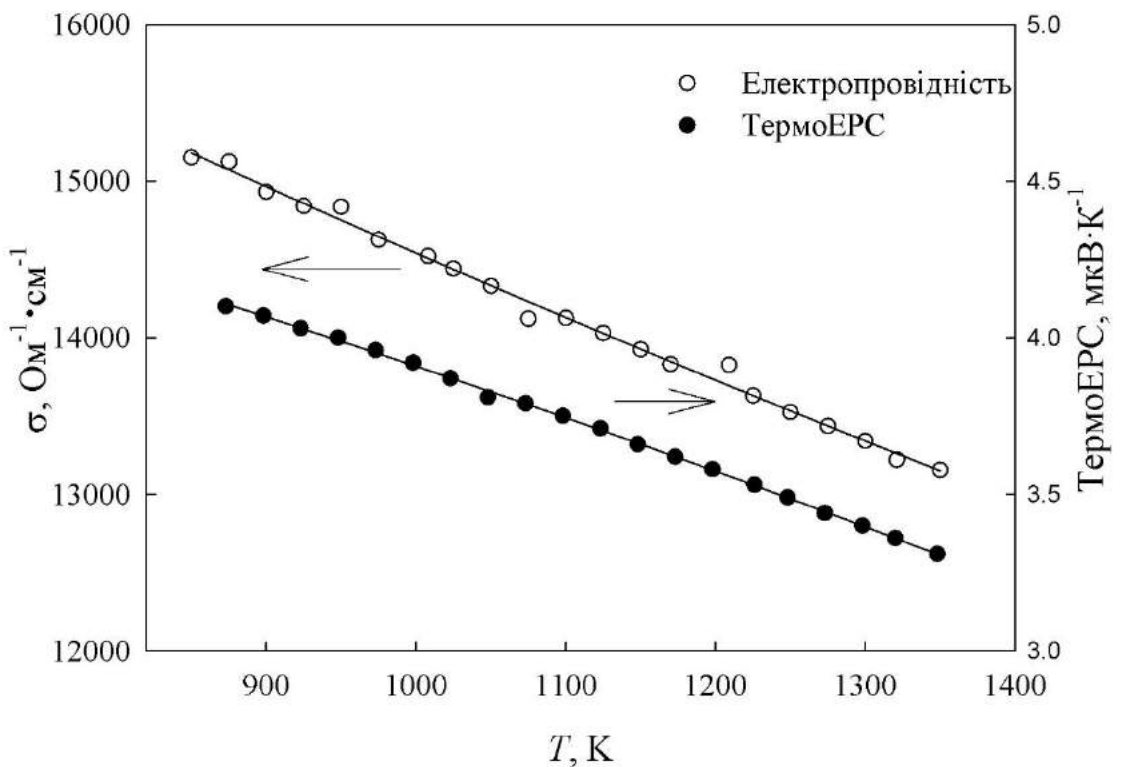


Рис. 3.23 Залежність електропровідності та термоЕРС від температури розплаву $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$

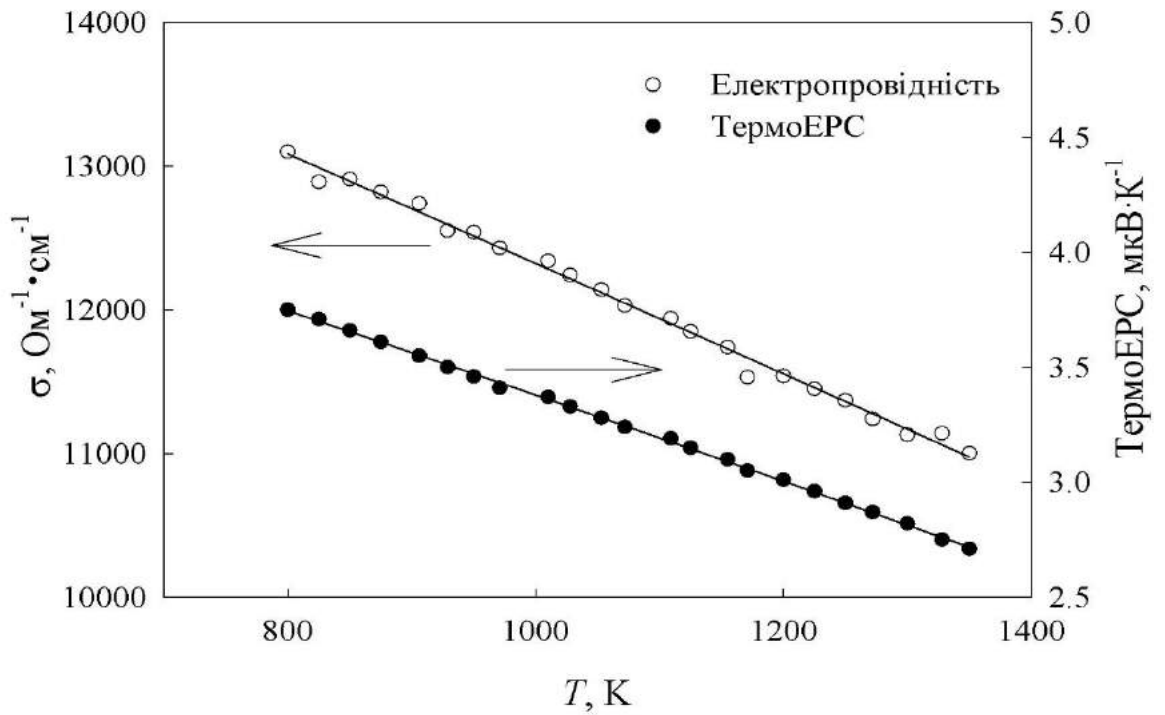


Рис. 3.24 Залежність електропровідності та термоЕРС від температури розплаву $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$

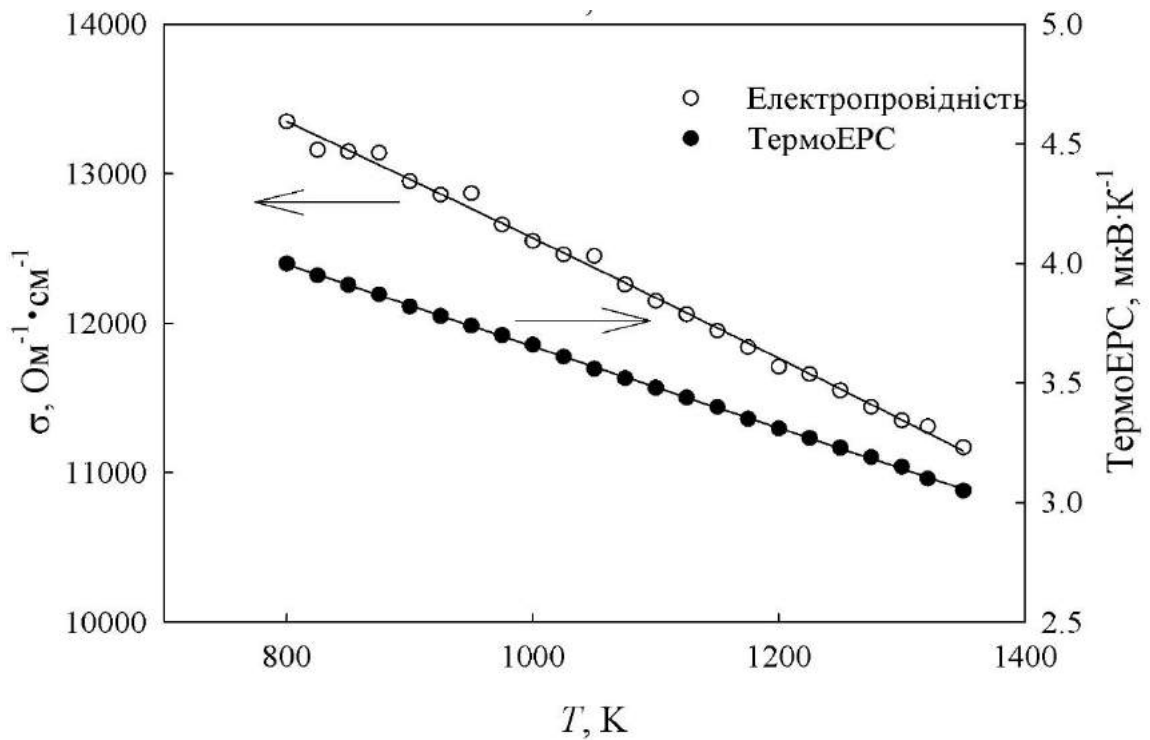


Рис. 3.25 Залежність електропровідності та термоЕРС від температури розплаву $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

У діапазоні високих температур рідкого стану електропровідність досліджених розплавів поступово знижується під час нагрівання, а криві $\sigma(T)$ описуються поліномом

$$\sigma(T) = \sigma_L + a_L(T - T_L) + b_L(T - T_L)^2 \quad (3.8)$$

де σ_L – електропровідність за температури T_L , коли зразок стає повністю розплавлений, і яка близька за значенням до температури ліквідусу відповідного хімічного складу. Значення коефіцієнтів поліномів a_L , b_L для експериментальних даних у рідкому стані представлено в Табл. 3.5.

Таблиця 3.5 Коефіцієнти поліномів рівняння (3.8) в інтервалі температур від T_L до 1120 К

Хімічний склад, ат. %	σ_L , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	a_L , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	b_L , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$
$\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$	14906	—4,0858	0,0004
$\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$	15080	—4,3258	0,0006
$\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$	13085	—3,7993	—0,00065
$\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$	13350	—3,8404	—0,0003

ТермоЕРС досліджених розплавів також знижується під час нагрівання, а криві $\alpha(T)$ описуються поліномом

$$\alpha(T) = \alpha_L + c_L(T - T_L) + d_L(T - T_L)^2 \quad (3.9)$$

де α_L – електропровідність за температури T_L , коли зразок стає повністю розплавлений, і яка близька за значенням до температури ліквідусу відповідного хімічного складу.

Таблиця 3.6 Значення коефіцієнтів поліномів c_L , d_L для експериментальних даних у рідкому стані

Хімічний склад, ат. %	α_L , мкВ·К ⁻¹	c_L , мкВ·К ⁻²	d_L , мкВ·К ⁻³
Cu _{33.3} Bi _{33.3} Sn _{33.3}	4,1076	-0,0015	-3,3543E-007
Cu ₂₅ Bi ₂₅ Sn ₂₅ In ₂₅	4,1076	-0,0015	-3,3543E-007
Cu ₂₀ Bi ₂₀ Sn ₂₀ In ₂₀ Pb ₂₀	3,7458	-0,0018	-1,0773E-007
Cu ₂₀ Bi ₂₀ Sn ₂₀ Ga ₂₀ Pb ₂₀	3,9964	-0,0017	2,2941E-008

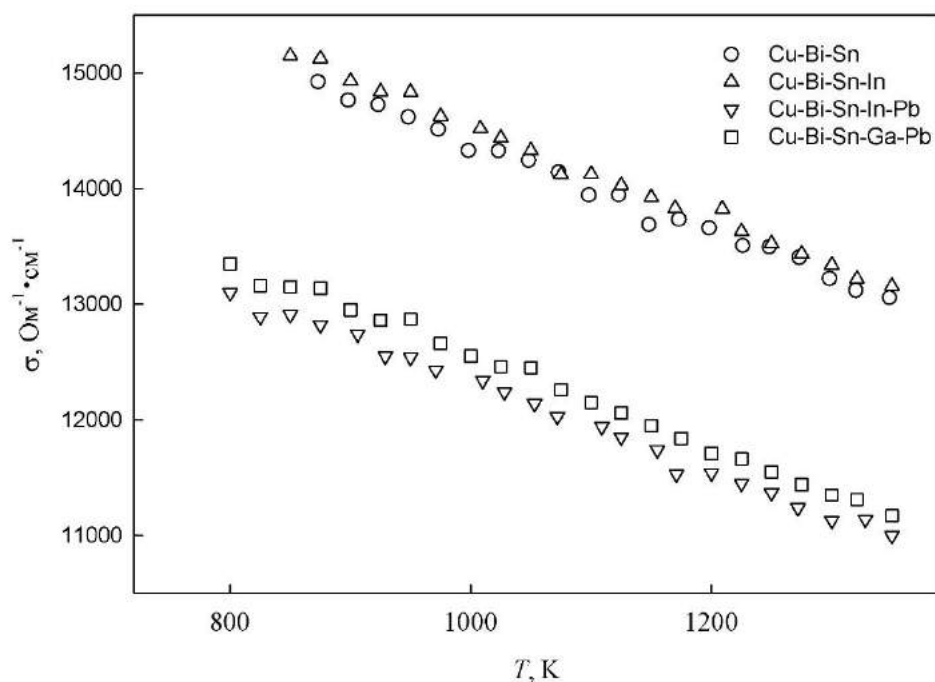


Рис. 3.26 Залежність електропровідності від температури розплавів еквіатомного складу Cu_{33.3}Bi_{33.3}Sn_{33.3}, Cu₂₅Bi₂₅Sn₂₅In₂₅, Cu₂₀Bi₂₀Sn₂₀In₂₀Pb₂₀ та Cu₂₀Bi₂₀Sn₂₀Ga₂₀Pb₂₀

Відомо, що розв'язок кінетичного рівняння Больцмана для електронів в металі встановлює зв'язок між термоЕРС і електропровідністю:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (3.10)$$

Вираз в дужках означає, що необхідно знайти залежність електропровідності від енергії, а потім похідну по енергії за реальної енергії Фермі E_F . З формули (3.10) випливає, що термоЕРС має власний знак. Дійсно, можна записати:

$$\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \lambda}{\partial E} + \frac{\partial \ln S_F}{\partial E} \quad (3.11)$$

Тобто залежність термоЕРС від енергії визначається як довжиною вільного пробігу електронів λ , так і площею поверхні Фермі S_F . Причому, якщо перший доданок завжди додатній, то другий може бути і від'ємним, залежно від форми поверхні Фермі, що й спостерігається на прикладі сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (для всіх інших досліджених сплавів термоЕРС є додатною).

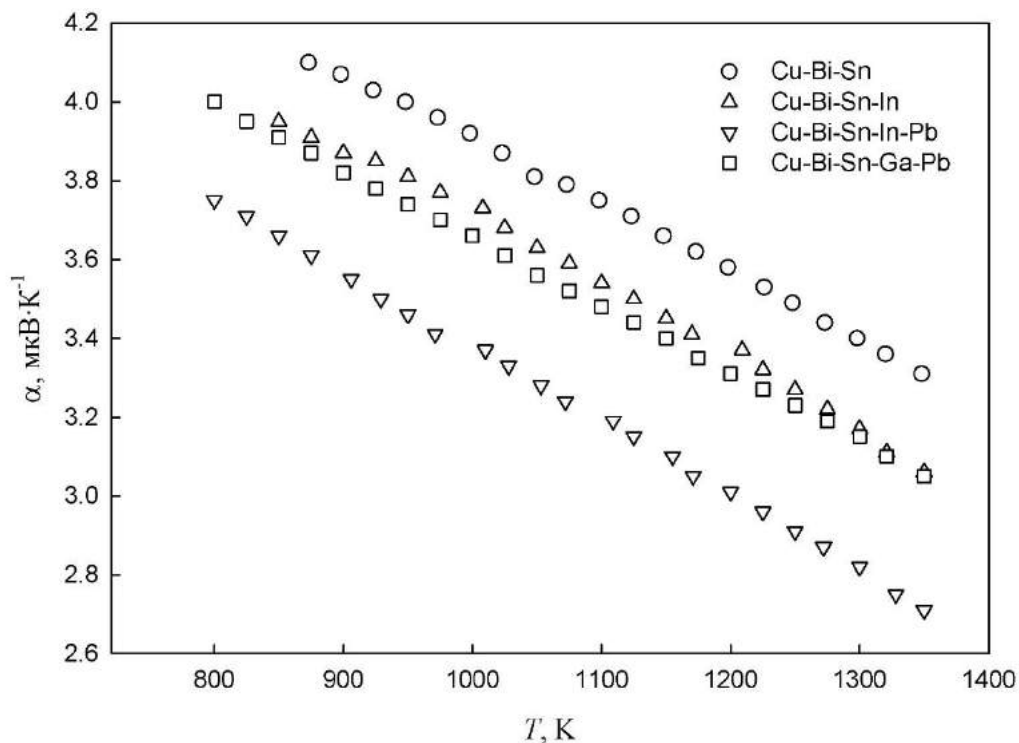


Рис. 3.27 Залежність термоЕРС від температури розплавів екіатомного складу $\text{Cu}_{33.3}\text{Bi}_{33.3}\text{Sn}_{33.3}$, $\text{Cu}_{25}\text{Bi}_{25}\text{Sn}_{25}\text{In}_{25}$, $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}$ та $\text{Cu}_{20}\text{Bi}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Pb}_{20}$

Особливий інтерес викликають сплави, які містять моновалентні метали (мідь) і полівалентні метали (олово, свинець, галій тощо). У загальному випадку електропровідність описується теорією Фабера–Займана, згідно з якою

$$\sigma = C(k_F) \int_0^{2k_F} |V(k)|^2 S(k) (k)^3 dk \quad (3.12)$$

У таких сплавах під час поступового, починаючи з малих значень, зростання концентрації полівалентного металу зростає хвильове число Фермі. Одночасно зростає величина структурного фактора $S(k)$ за $k=2k_F$. Зі зростанням температури висота першого максимуму структурного фактора зменшується. За умови $k=2k_F$ зменшення величини структурного фактора приводить до зростання електропровідності. Це приводить до аномальної поведінки температурної залежності електропровідності, що ми спостерігаємо на прикладі сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$. Описаний ефект можливий і в інших досліджених сплавах, але в іншому концентраційному інтервалі.

Висновки до розділу 3

1. Експериментально досліджено структурно-чутливі властивості (в'язкість, електропровідність та термоЕРС) багатоелементних розплавів еквіатомних композицій, що є компонентами низькотемпературних багатокомпонентних високоентропійних сплавів.
2. Розраховано енергію активації в'язкого потоку та ентропію змішування.
3. Негативні значення ентропії, отримані за експериментальними даними в'язкості, вказують на структурну впорядкованість розплаву. Показано, що складна структура ентропії процесу "плавлення-затвердіння" зумовлена перебудовою характеру взаємодії між частинками, що приводить до упорядкування розплаву.
4. Абсолютні значення в'язкості є характерними для металевих розплавів за винятком системи CuGa , ентропія змішування якої є найвищою.
5. Електропровідність та термоЕРС систем $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$ задовільно описується формулою Фабера-Займана.

6. Встановлено, що поведінка електропровідності системи CuGa відповідає умові, коли хвильовий вектор $2k_F$ співпадає з положенням першого піку структурного фактору.

Розділ 4. СТРУКТУРНИЙ ТА ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ЕКВІАТОМНИХ AlCoCrCuFeNi ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВАХ

Протягом останніх років вивченню структури, фазового складу та механічних властивостей різних литих багатокомпонентних еквіатомних сплавів, зокрема системи AlCrFeCoNiCu , а також порівнянню цих сплавів з традиційними і пошуку застосувань присвячено низку робіт [143–145].

Особливу увагу приділяли вивченню впливу хімічного складу на поведінку структури і механічних властивостей систем AlCrFeNiCu або AlCrFeCoNiCu додаванням різних хімічних елементів. Аналіз фазових і структурних станів і механічної поведінки отриманих сплавів показав ефективність використання підходу термодинамічної ентропії до конструювання багатокомпонентних сплавів, що володіють термічною стабільністю до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, високими характеристиками міцності в інтервалі температур $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, низькою високотемпературною текучістю. Факторами, які визначали високі характеристики міцності була наявність однієї або двох фаз на основі твердих розчинів заміщення з ОЦК або в поєднанні з гексагональною кристалічними ґратками, висока дисперсність, розгалуженість і рівномірність розподілу дендритних кристалів, а також вміст деякої кількості високодисперсної другої фази в междендритному об'ємі [146].

У праці [143] на основі результатів дослідження фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей сплавів AlCrCoCuFeNi_x (де $x = 0; 0,5; 1; 2$ та 3 молі). Показано, що при поступовій зміні кількості нікелю відбувається зміна мікроструктури сплавів від дендритної до однорідної. При цьому дендритна область збагачена Cr, Fe та Co, в той час як міждендритна область — Cu, Al та Ni. У праці [144] показано, що у результаті додавання Fe всі сплави є двофазовими з ГЦК і ОЦК твердими розчинами. Мікроструктури сплавів мають характерні литі дендритні структури. Область дендритів в основному збагачена більш тугоплавкими елементами Cr, Co та Fe, а міждендритна область збагачена Cu.

Як зазначалося в розділі 1, завдяки високій ентропії змішування, в цих матеріалах спостерігається формування неупорядкованих твердих розчинів [77]. Такі сплави здатні поєднати в собі, як міцність [54, 155], пластичність [24] так і стійкість до руйнування, що дає змогу їх використовувати, як промислові інструменти в машинобудівній та металургійній промисловості.

Однак, слід зауважити, що у багатьох високоентропійних сплавах спостерігається формування упорядкованих твердих розчинів та інтерметалевих фаз [77, 12], виділення яких під час кристалізації сплаву приводить до погіршення його механічних характеристик. Очевидно, висока ентропія змішування елементів не може бути єдиним і достатнім критерієм формування високоентропійних сплавів. Тому проблема пошуку та застосування інших критеріїв формування потрібної мікроструктури сплавів залишається актуальною. Результати експериментальних досліджень, узагальнені в роботі [156], показали, що формування фаз під час кристалізації високоентропійних сплавів суттєво залежить від різниці атомних радіусів елементів, електронної концентрації компонентів та термодинамічних властивостей. Однак, слід зазначити, що на даний час не існує універсального критерію прогнозування відповідної структури сплавів, що забезпечувало б оптимальне поєднання різних механічних характеристик. Крім високоентропійних сплавів, що формують неперервні тверді розчини, особливий інтерес становлять сплави, в яких формується суміш ОЦК та ГЦК – фаз на основі твердих розчинів зі значною об'ємною часткою [158]. Такі сплави, як CoCrFeNi, леговані Al та Cu показують оптимальне поєднання твердості, міцності та корозійної стійкості. Однак, на даний час інформація про фазоутворення цих сплавів є досить суперечливою через ймовірність формування в них інтерметалевих фаз, що вимагає подальших досліджень їхньої структури та властивостей. З огляду на це, проведено дослідження структури, мікроструктури та механічних властивостей низки екіатомних 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.

Зразки високоентропійних сплавів з концентраціями, що відповідають $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$ та $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ масою 0,25 г готували методом дугового плавлення в атмосфері аргону. Хімічна чистота компонентів складала 99,9 %. Для гомогенізації зразки переплавляли 4–5 разів, після чого розплави охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 50–100 К/с.

4.1 Структура високоентропійних сплавів

X–променеві структурні дослідження матеріалів проведено на автоматизованому X–променевому дифрактометрі ДРОН–3. Використовували $\text{Co K}\alpha$ – випромінювання, монохроматизоване відбиванням від монокристала піролітичного графіту, встановленого на дифрагованому пучку. Дифрактограми записували в режимі неперервного переміщення детектора з швидкістю 1/2 град./хв. Обробку дифракційних спектрів (визначення положень та півширин дифракційних ліній, уточнення параметрів елементарної комірки, розділення складних максимумів) проводили за допомогою пакету програм DHN_PDS. Для визначення відносної мікродеформації кристалічної ґратки фаз використовували метод Стокса–Вільсона [157]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\text{tg}(\theta)}, \quad (4.1)$$

де β – інтегральна ширина, 2θ – положення дифракційного максимуму. Розміри нанорозмірних фаз визначали за рівнянням Шерера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4.2)$$

де K – постійна Шерера, λ – довжина хвилі X–променевого випромінювання.

Похибка у визначенні відносної деформації ґратки не перевищує 5%. Об'ємні частки ОЦК та ГЦК фаз оцінювали порівнянням відносних інтенсивностей дифракційних ліній (220) ГЦК (γ) та (211) ОЦК (α) фаз за формулою:

$$X_{\alpha} = \frac{I_{(211)\alpha}}{I_{(211)\alpha} + I_{(220)\gamma}}, \quad X_{\gamma} = \frac{I_{(220)\gamma}}{I_{(211)\alpha} + I_{(220)\gamma}} \quad (4.3)$$

Мікроструктуру відполірованих зразків досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа REM-1061, виробництва ВАТ „Selmi” (м. Суми), оснащеного системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дало змогу проводити локальний аналіз хімічного складу фазових складових сплаву з розділенням 1 мкм. Мікротвердість зразків вимірювали на мікротвердомірі ПМТ-3 під навантаженням 1,65 Н за стандартною методикою.

На дифрактограмі сплаву AlCoCuFe (рис. 4.1) спостерігаються дві групи дифракційних максимумів, що відповідають упорядкованому твердому розчину з ОЦК– ґраткою (структурний тип B2) та твердого розчину з ГЦК– ґраткою (структурний тип A1). Про наявність упорядкування свідчить наявність слабого надструктурного максимуму (100) при $2\theta \approx 37^\circ$.

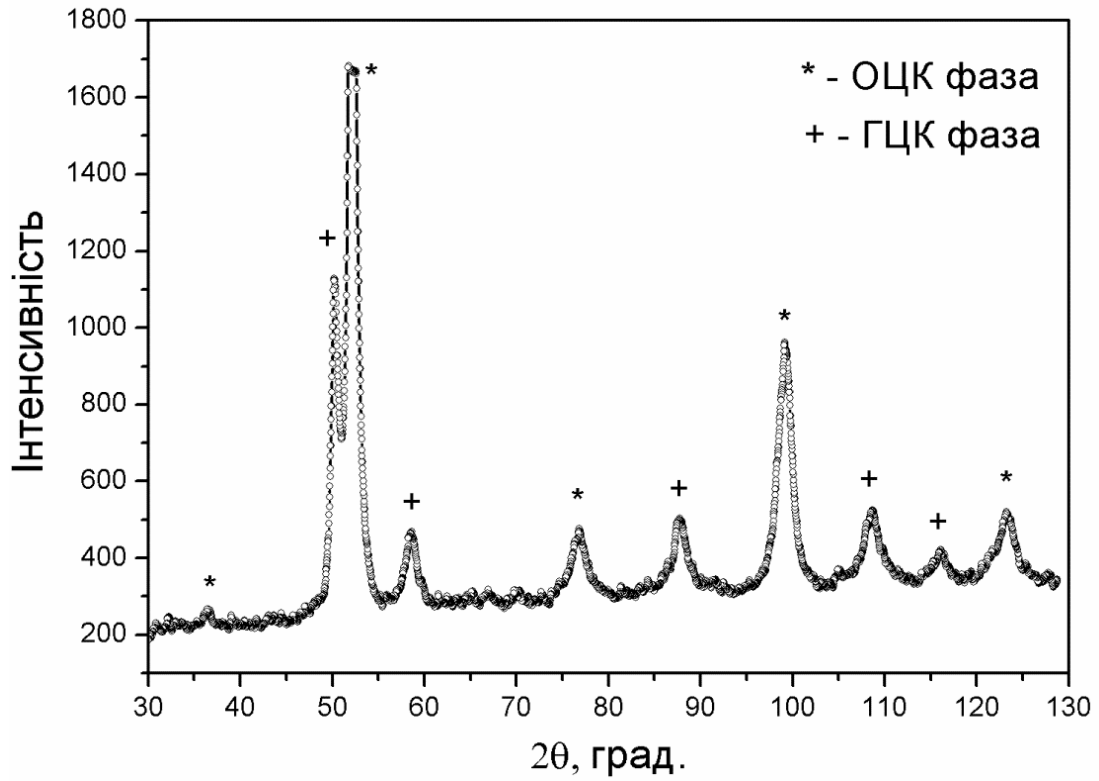


Рис. 4.1 X–променева дифрактограма сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$

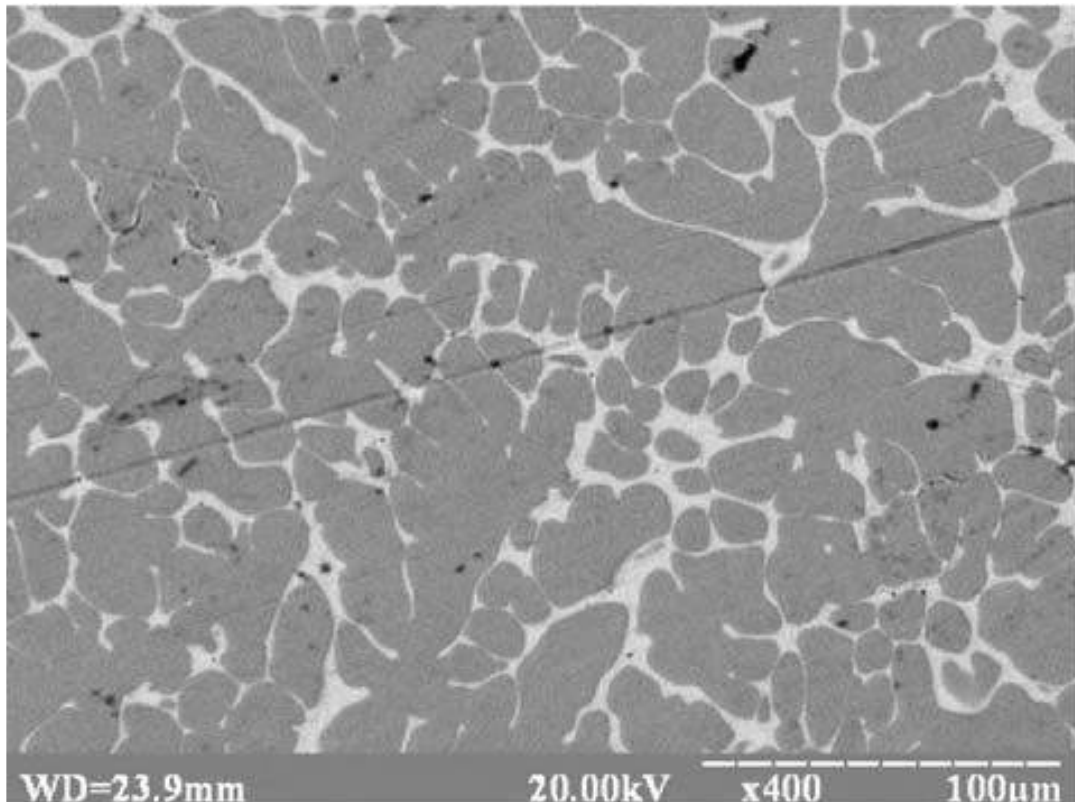


Рис. 4.2 Електронно–мікроскопічне зображення структури сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$

Як видно з рис. 4.2, мікроструктура сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ виявляє дендритний характер. Згідно з результатами локального хімічного аналізу

досліджених у роботі сплавів, наведених нижче в табл. 4.1, дендритна фаза є збагаченою атомами Fe та Co (~30 ат. %) і відповідає упорядкованій ОЦК–фазі. Світлі ділянки, що відповідають ГЦК–твердому розчину формуються в міждендритному просторі і є збагаченим Cu твердим розчином (78 ат.%), що містить приблизно 12 ат. % Al, 5 ат. % Fe та 5 ат. % Co.

Процедуру математичної інтерпретації дифрактограми сплаву $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$ в межах кута $2\theta = 85^{\circ}-30^{\circ}$ за допомогою програмного забезпечення DHN_PDS показано на рис. 4.3. Експериментальні значення інтенсивності, скориговані на фонове розсіювання, представлені як суперпозиція окремих піків. Інтенсивність фонового розсіювання апроксимується лінійною функцією. Профіль дифракційних максимумів інтерпретується за допомогою функції Лоренца:

$$I(2\theta_i) = \frac{I_{max}}{\left\{1 + 4\ln(2) \frac{(2\theta_i - 2\theta_{max})^2}{\beta^2}\right\}} \quad (4.4)$$

де I_{max} – максимальна інтенсивність дифракційного піку, $2\theta_{max}$ – його кутове положення. Дифрактограму розраховували як адитивну суму одиничних піків, а різниця між експериментальною та розрахунковою кривими дозволила нам розрахувати коефіцієнт розбіжності:

$$R_p = \frac{\sum\{I_{exp}(2\theta_i) - I_{calc}(2\theta_i)\}}{\sum I_{exp}(2\theta_i)} \quad (4.5)$$

де I_{exp} та I_{calc} експериментальна та, відповідно, розрахована інтенсивності.

Таблиця 4.1 Структурно–фазовий та хімічний склад високоентропійних сплавів за даними енергодисперсійної X–променевої спектроскопії (EDS)

Хімічний склад	Хімічний склад, ат. %						Фаза	a, Å	ε, %
	Al	Ni	Co	Cu	Fe	Cr			
AlCoCuFe	10,6	–	5,6	78,9	4,9	–	ГЦК	3,6525	0,20
	20,0	–	34,3	13,8	31,9	–	ОЦК	2,8790	0,24

AlCoCuFeNi	9,2	19,9	18,2	36,5	16,2	–	ГЦК	3,6195	0,12
	13,5	22,8	23,9	17,6	22,2	–	ОЦК	2,8739	0,07
AlCoCuFeCrNi	10,0	13,3	5,4	62,9	5,0	3,4	ГЦК	3,6232	0,20
	12,4	19,4	19,1	19,6	17,4	12,0	ОЦК	2,8741	0,02
CoCrCuFeNi	–	11,0	3,3	78,7	3,8	3,1	ГЦК	3,6085	–
	–	21,0	23,9	9,7	22,0	23,4	ГЦК	3,5824	0,04
AlCoCrNi	12,5	20,5	28,6	–	–	37,4	σ	–	–
	27,9	32,5	25,6	–	–	14,0	ОЦК	–	–

Як видно з рис. 4.3, коефіцієнт розбіжності для розглянутого діапазону дифрактограми не перевищує 2,2 %. У результаті обробки дифракційних даних виявлено суттєве збільшення параметра комірки ГЦК–фази у порівнянні з чистим Cu ($a \approx 3,65 \text{ \AA}$) та наявність значної деформації кристалічної ґратки, як ГЦК (0,2 %), так і ОЦК–фази (0,24 %) (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2 Структурно–фазовий склад високоентропійних сплавів

Хімічний склад	Фаза	$a, \text{ \AA}$	$\epsilon, \%$	X, %
AlCoCuFe	ГКЦ	3,6525±0,0016	0,20	23,0
	ОЦК	2,8790±0,0023	0,24	77,0
AlCoCuFeNi	ГКЦ	3,6195±0,0014	0,12	34,0
	ОЦК	2,8739±0,0016	0,07	66,0
AlCoCrCuFeNi	ГКЦ	3,6232±0,0018	0,20	17,0
	ОЦК	2,8741±0,0010	0,02	83,0
CoCrCuFeNi	ГКЦ (γ_1)	3,6085±0,0013	–	29,0
	ГКЦ (γ_2)	3,5824±0,0009	0,04	71,0

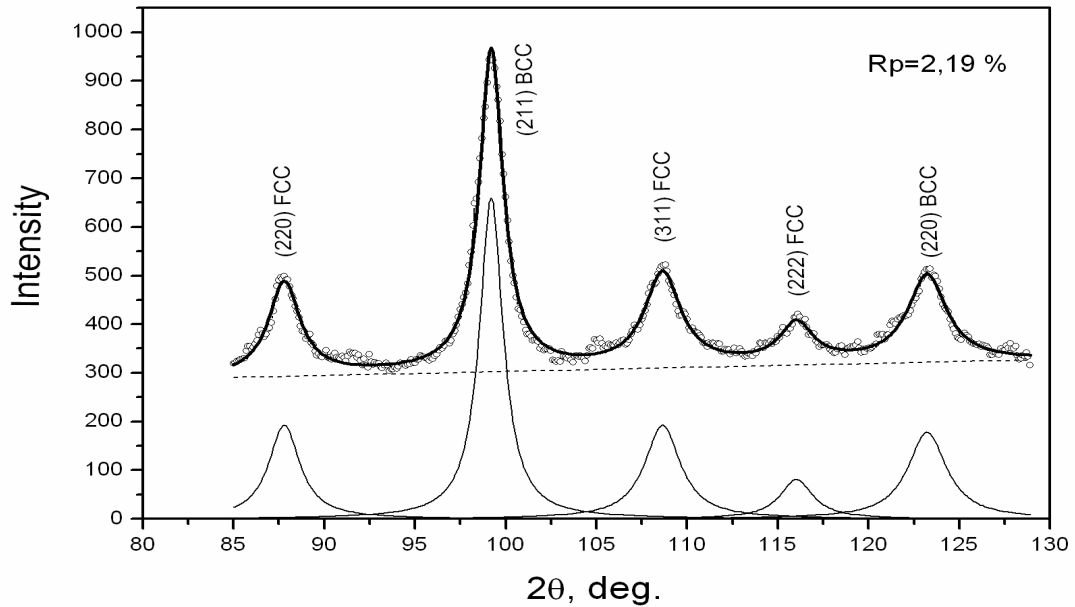


Рис. 4.3 Інтерпретація дифрактограм сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ за допомогою програмного забезпечення DHN_PDS ($^{\circ}$ позначає експериментальні значення інтенсивності, суцільна крива – розрахована розсіяна інтенсивність, пунктирна крива – фонове розсіювання, внизу на рисунку показано профілі окремих піків)

Про наявність суттєвих спотворень ґратки свідчить аналіз півширин дифракційних максимумів. Зокрема, спостерігається суттєве розширення ліній (220) ОЦК та (222) ГЦК фаз порівняно з лініями (110) ОЦК– та (111) ГЦК–фаз. З урахуванням інструментального розширення, між півшириною та кутом розсіювання спостерігається залежність $\frac{\beta_2}{\beta_1} \approx \frac{\text{tg}(\theta_2)}{\text{tg}(\theta_1)}$, що вказує на домінуючий внесок у розширення ліній мікродеформацій кристалічної ґратки твердого розчину. Спотворення такого типу виникають внаслідок розчинення атомів з різними значеннями атомних радіусів. Можна вважати, що основною причиною таких структурних змін є наявність у твердому розчині більших за розміром атомів Al. Розширення максимуму (110) вказує на утворення нанокристалічної структури твердого розчину ОЦК–фази із середнім розміром наночастинок близько 20 нм. У той же час розмір нанокристалітів ГЦК–твердого розчину, визначений з напівширини максимуму (111), досягає 80 нм.

Розглянемо структурні зміни, які виникають при додавання до сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ атомів Ni в еквіатомній пропорції. Як і в сплаві

$\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, на дифрактограмі сплаву $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, яка представлена на рис.4.4, спостерігаються дві системи дифракційних максимумів відповідно упорядкованої ОЦК (структурний тип В2) та ГЦК (А1) фаз. Слід відзначити збільшення об'ємної частки ГЦК-фази (таблиця 4.1). На мікрофотографії сплаву (рис.4.5) спостерігаються темні (дендрити) та світлі (міждендритні) ділянки. Результати аналізу хімічного складу структурних складових представлені в таблиці 4.1. Темні ділянки, збагачені такими елементами, як Fe, Co та Ni, відповідають упорядкованій ОЦК-фазі. Світлі ділянки, навпаки, характеризуються високим вмістом Cu (36.5 ат. %) і відповідають твердому розчину з ГЦК ґраткою. Аналізом дифракційних даних сплаву $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ виявлено незначне збільшення параметра комірки ГЦК-фази порівняно з чистою міддю ($a \approx 3,62 \text{ \AA}$), що пояснюється розчинністю близько 9 ат. % Al.

Акцентуємо увагу на зменшенні параметра комірки в порівнянні зі сплавом $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, що пояснюється зменшенням в розчині концентрації атомів Cu і збільшенням частки перехідних елементів (Fe, Co, Ni) з меншим атомним радіусом. Параметр комірки упорядкованої ОЦК-фази приймає проміжне значення між параметрами комірок упорядкованих фаз NiAl ($a=0,2887\text{нм}$) та CoAl ($a=0,2867\text{нм}$), які є представниками структурного типу В2. Слід зауважити, що найбільші значення відносної деформації ґратки спостерігаються у неупорядкованому розчині на основі ГЦК-фази (0,12 %) у зв'язку із суттєвою відмінністю між атомними радіусами Al та інших елементів. У той же час, відносна деформація ґратки ОЦК-фази приблизно у два рази менша (0,07%), що можна пояснити зменшенням частки атомів Al у твердому розчині ОЦК-фази (таблиця 4.1).

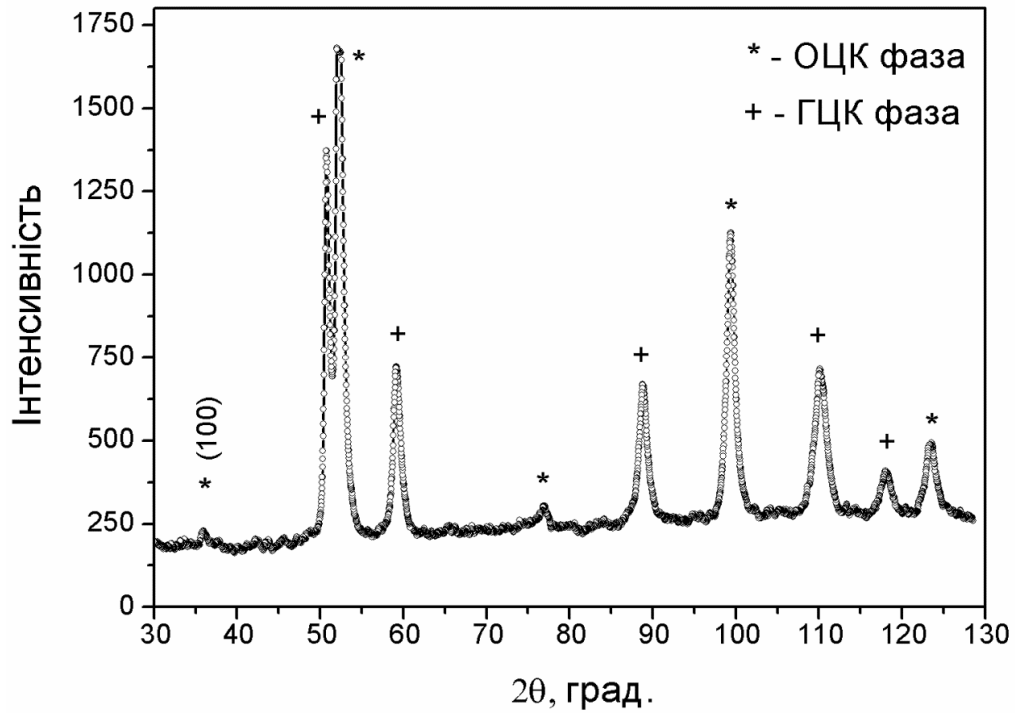


Рис.4.4 X–променева дифрактограма сплаву $Al_{20}Co_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$

Розглянемо структурно–фазові зміни в сплаві $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$ після заміни Cu, Fe на Cr, Ni. Дифрактограму сплаву $Al_{25}Co_{25}Cr_{25}Ni_{25}$ показано на рис. 4.6. Як видно з рисунку, фазовий склад сплаву $Al_{25}Co_{25}Cr_{25}Ni_{25}$ істотно відрізняється від сплавів $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$ та $Al_{20}Co_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$. На дифрактограмі чітко виражена система піків, яка відповідає впорядкованому типу B2 фази ОЦК.

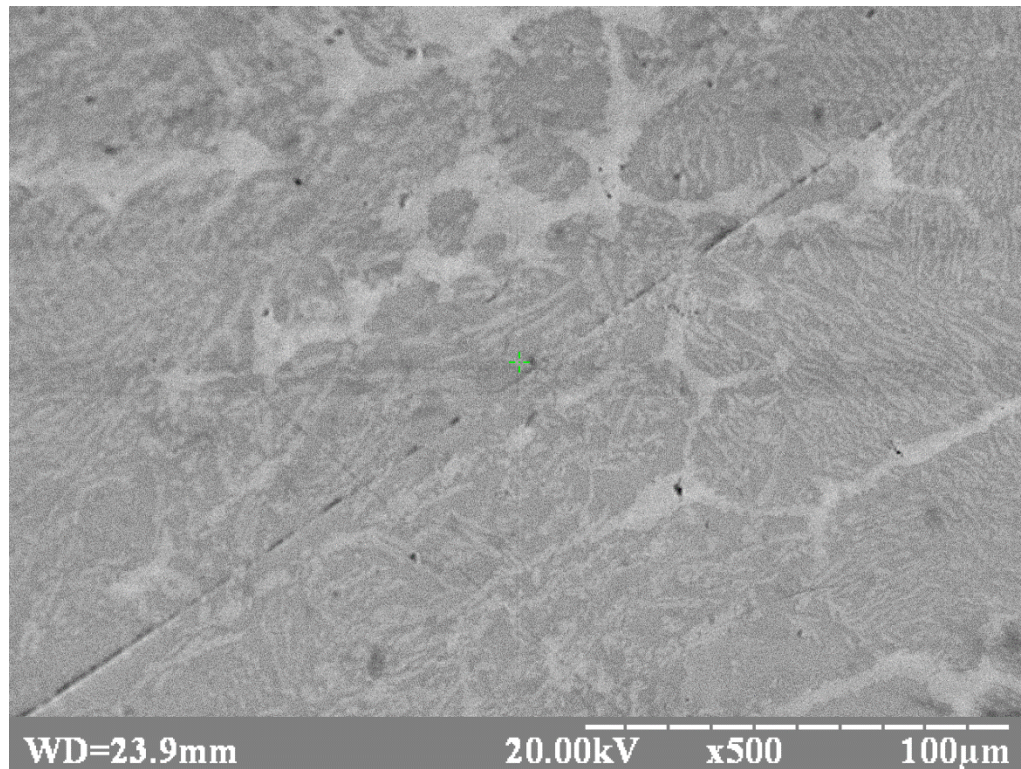


Рис.4.5 Електронно–мікроскопічне зображення структури сплаву $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$

Однак слід звернути увагу на появу групи слабо розділених максимумів поблизу піку (110) ОЦК фази та асиметричний профіль максимумів (200) та (211). Можна припустити, що в цих ділянках кутів розсіювання з'являються максимуми тетрагональної σ -фази (просторова група $P42 / mnm$), що утворюються, зокрема, у бінарній системі $\text{Co}-\text{Cr}$ [136]. Ця сполука містить від 53 до 68 ат. % Cr , а параметри її елементарної комірки змінюються в межах $a = 8,73-8,83 \text{ \AA}$, $c = 4,54-4,57 \text{ \AA}$. Як свідчать представлені на рис. 4.7 результати мікроструктурного аналізу, σ -фаза є збагаченою Cr (37,4ат. %) та Co (28,6ат. %).

На жаль, слабке розділення піків σ -фази, ймовірно, внаслідок високої дисперсності кристалітів, не дозволяє точно визначити параметри її елементарної комірки та оцінити розмір наночастинок. Слід зазначити високий рівень деформації в решітці ОЦК-фази (0,12%) та малий розмір областей когерентного розсіювання (70 нм).

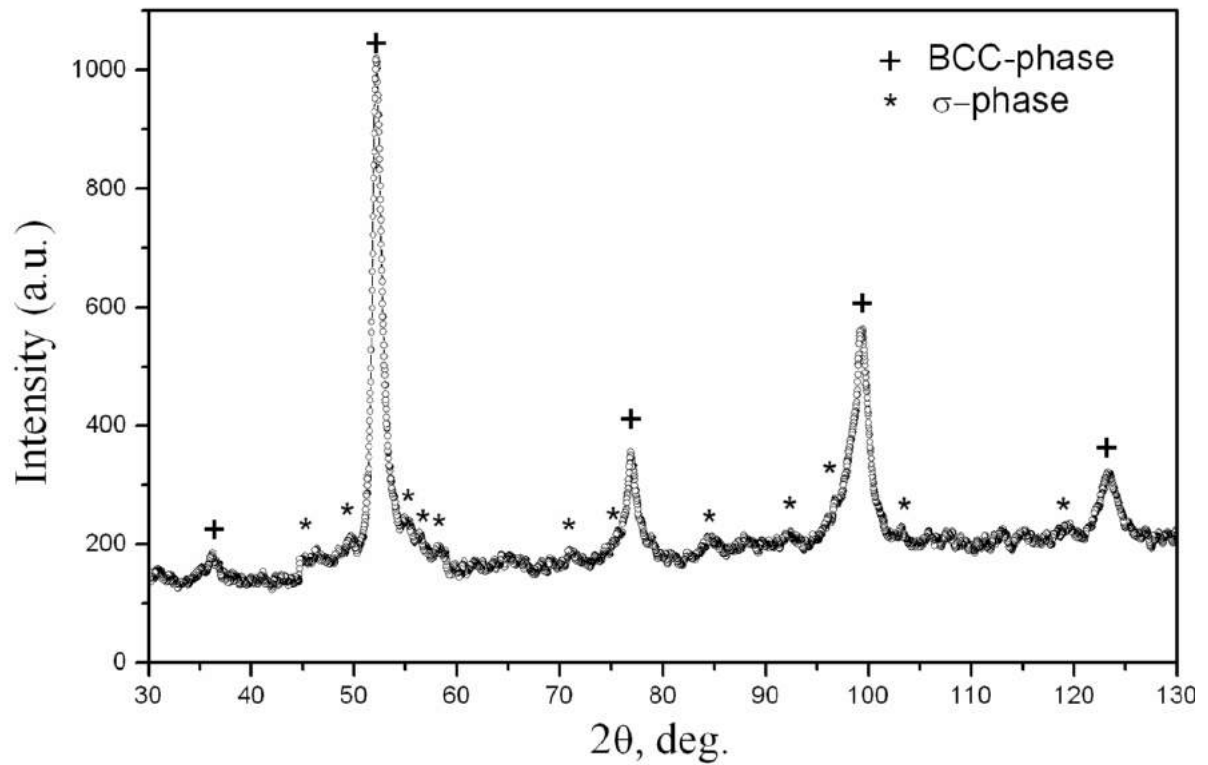


Рис.4.6 X–променева дифрактограма сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$

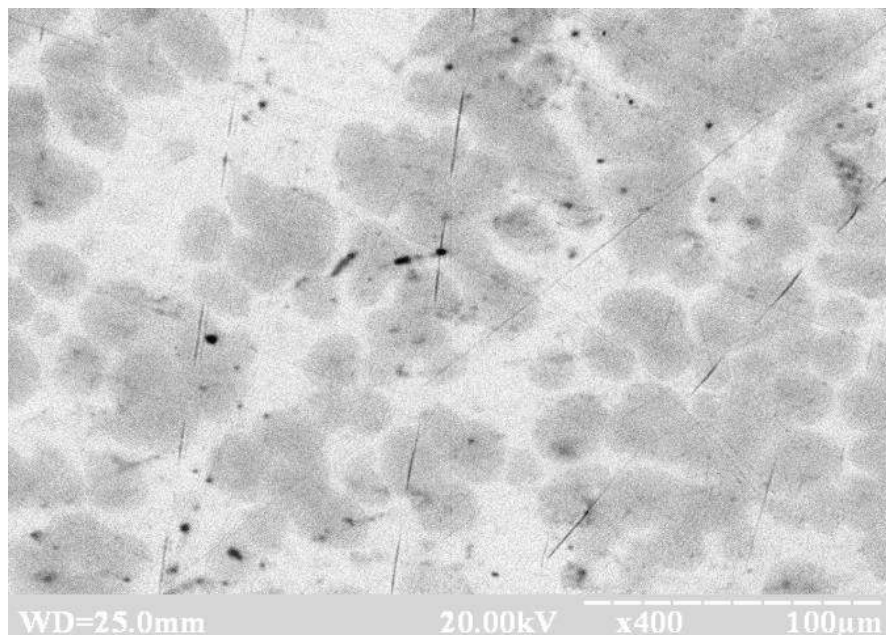


Рис.4.7 Електронно–мікроскопічне зображення структури сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$

На електронно–мікроскопічному зображенні структури сплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ є світлі та темні ділянки. Темна фаза має дендритну структуру, світла фаза виділяється в міждендритному просторі. Аналіз хімічного складу

зразка показав, що темна фаза – це твердий розчин з високим вмістом Al і Ni, тоді як у світлій фазі (σ -фазі) переважає вміст Co і Cr (таблиця 4.1).

У шестикомпонентному сплаві $Al_{16.6}Co_{16.6}Cr_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{16.6}Ni_{16.6}$ результати X-променевого фазового аналізу також вказують на формування двофазової структури (рис.4.8). На дифрактограмі спостерігаються дві системи максимумів від неупорядкованих розчинів з ОЦК (B1) та ГЦК (A1) ґратками. Однак в сплаві інтенсивність ліній ГЦК-фази суттєво послаблюється, що вказує на зменшення її об'ємної частки (таблиця 4.2). Збільшення частки ОЦК-фази можна пояснити наявністю в сплаві атомів Cr, елемента з найвищою з поміж усіх температурою плавлення (2180 K) та ОЦК типом структури.

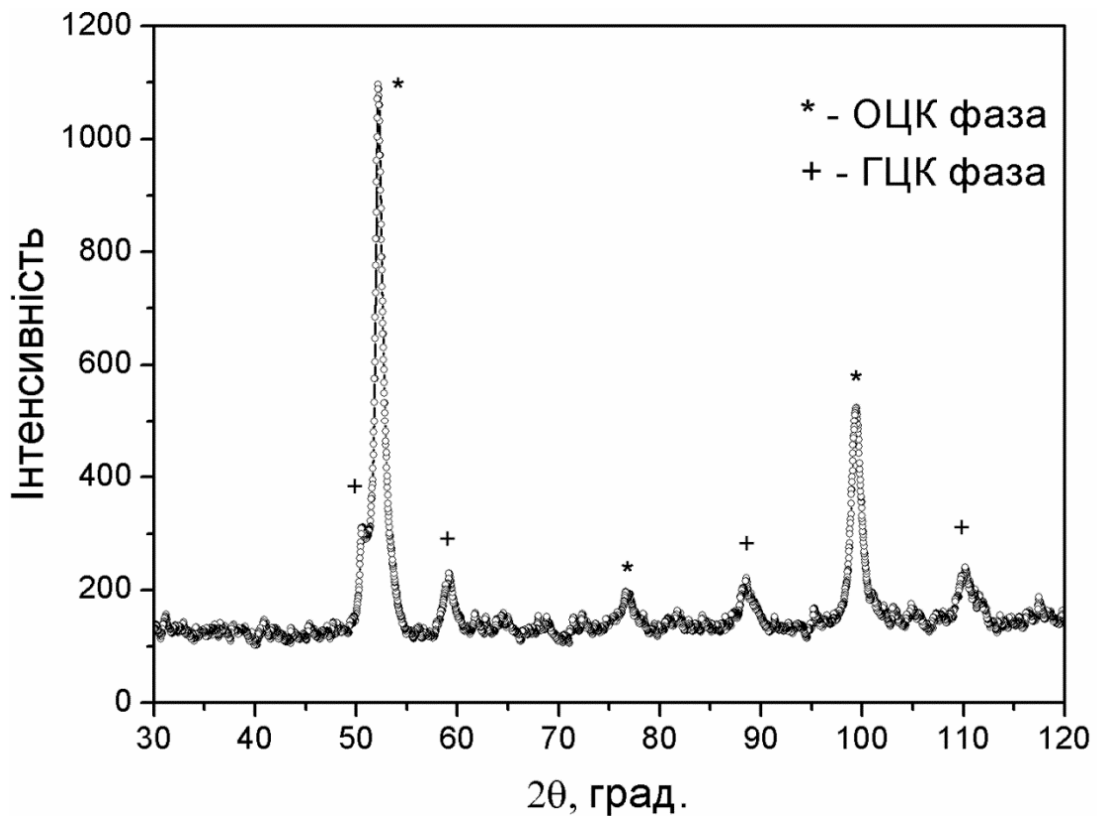


Рис.4.8 X-променева дифрактограма сплаву $Al_{16.6}Co_{16.6}Cr_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{16.6}Ni_{16.6}$

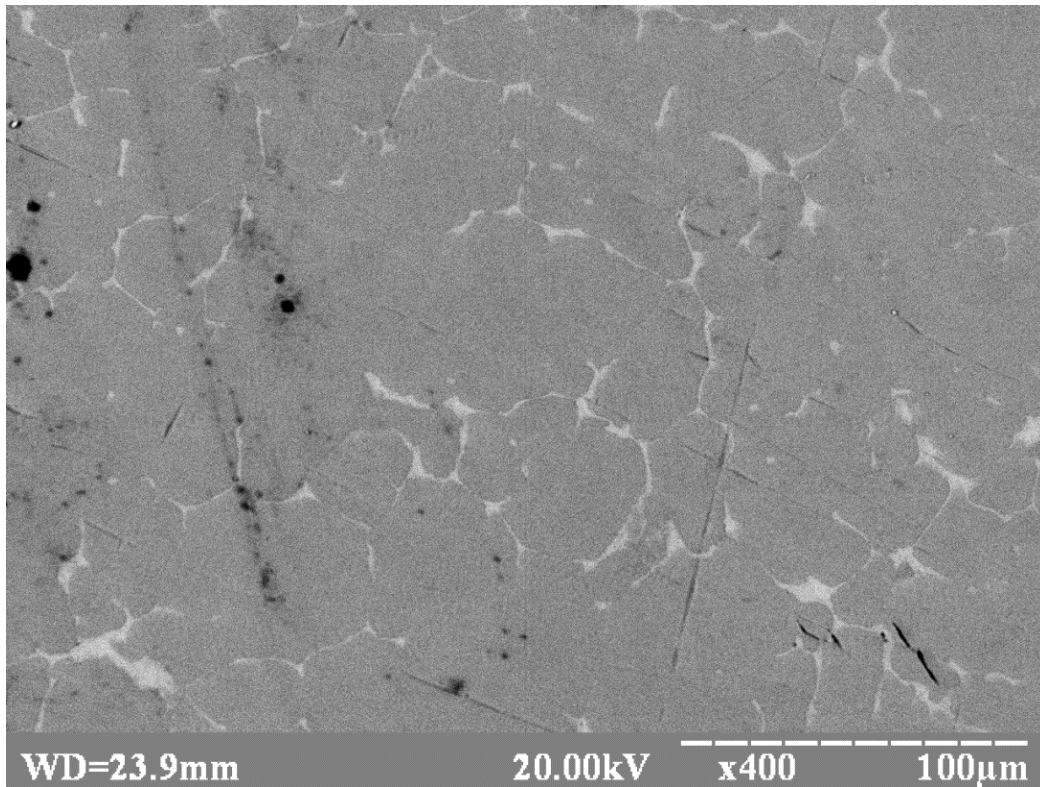
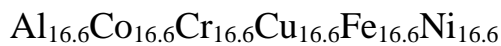


Рис. 4.9 Електронно-мікроскопічне зображення структури сплаву



Результати аналізу хімічного складу показали, ОЦК- фаза містить до 75 ат. % перехідних елементів (Fe, Co, Ni, Cr), 12 ат.% Al та 12 ат. % Cu. Можна припустити, що розупорядкування ОЦК твердого розчину, що виявляється відсутністю на дифрактограмі надструктурного максимуму (100), спричинено високим вмістом у твердому розчині перехідних елементів. Зазначимо, що як і в сплавах $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, мікроструктура сплаву $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$ має дендритний характер (рис. 4.9). Темні ділянки відповідають зернам ОЦК-фази, тоді як світла фаза, що виділяється в проміжках між зернами темної фази, є збагаченим Cu (63 ат.%) твердим розчином з ГЦК граткою.

У порівнянні з чистим Cu, спостерігається деяке збільшення параметра гратки, а відносна деформація гратки досягає 0,2 %, на що вказує суттєве розмиття максимумів ГЦК-фази. У той же час рівень мікродеформацій в ОЦК-фазі є значно меншим (0,024%), що можна пояснити великою концентрацією (~75ат. %) перехідних елементів у твердому розчині ОЦК-фази.

На дифрактограмі сплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ (рис.4.10) спостерігається низка інтенсивних ліній (111), (200), (220), (311), (222), що відповідають неупорядкованому твердому розчину з ГЦК– граткою. Однак слід звернути увагу на наявність додаткових ліній поблизу ліній (220) та (311) (рис.4.11). Можна припустити, що ці лінії відповідають іншому твердому розчину з таким самим типом кристалічної ґратки та близьким значенням параметра елементарної комірки. Як підтвердження, на мікрофотографії зразка (рис.4.12) між кристалітами темної фази, яка займає основну частину об'єму, спостерігаються виділення світлої фази. Аналіз хімічного складу складових мікроструктури виявив збіднення основної фази атомами Cu (9 ат. %) при майже однаковому вмісті інших елементів (21 – 23 ат. %). При цьому, збагачена міддю світла фаза, що містить близько 79 % Cu та 11 % Ni, є збідненою атомами Fe, Co та Cr (3 – 4 ат. %). Як видно, результати мікроструктурного аналізу задовільно корелюють з даними X–променевих досліджень. Так, параметр комірки основної фази є меншим у порівнянні з чистим Cu внаслідок збагачення відповідного твердого розчину перехідними елементами (Ni, Fe, Co та Cr) з меншим атомним радіусом (Таблиця 4.1). З цієї ж причини спостерігаємо низький рівень мікрдеформації ґратки (0,024%) основної ГЦК– фази. Слід відзначити зменшення параметра комірки збагаченого Cu твердого розчину порівняно з чистим Cu, що можна пояснити заміщенням частини атомів Cu атомами елементів з меншим атомним радіусом.

Для встановлення кореляції між структурно–фазовим станом високоентропійних сплавів та їхніми механічними властивостями проведено вимірювання мікротвердості (таблиця 4.3). Як показали результати вимірювань, наявна певна відповідність мікротвердості та фазового складу сплавів. Зокрема, сплав $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, що містить найбільшу кількість ГЦК– фази, характеризується найнижчим значенням мікротвердості ($H=2,74$ ГПа). Відомо, що пластичність кристалів з ГЦК ґраткою є більшою, а твердість меншою, ніж в ОЦК кристалах. Це спричинено тим, що площини ковзання (111) ГЦК фази мають більшу щільність упаковки атомів порівняно з площинами ковзання (110) ОЦК фази, тому чинять менший опір процесу пластичної деформації.

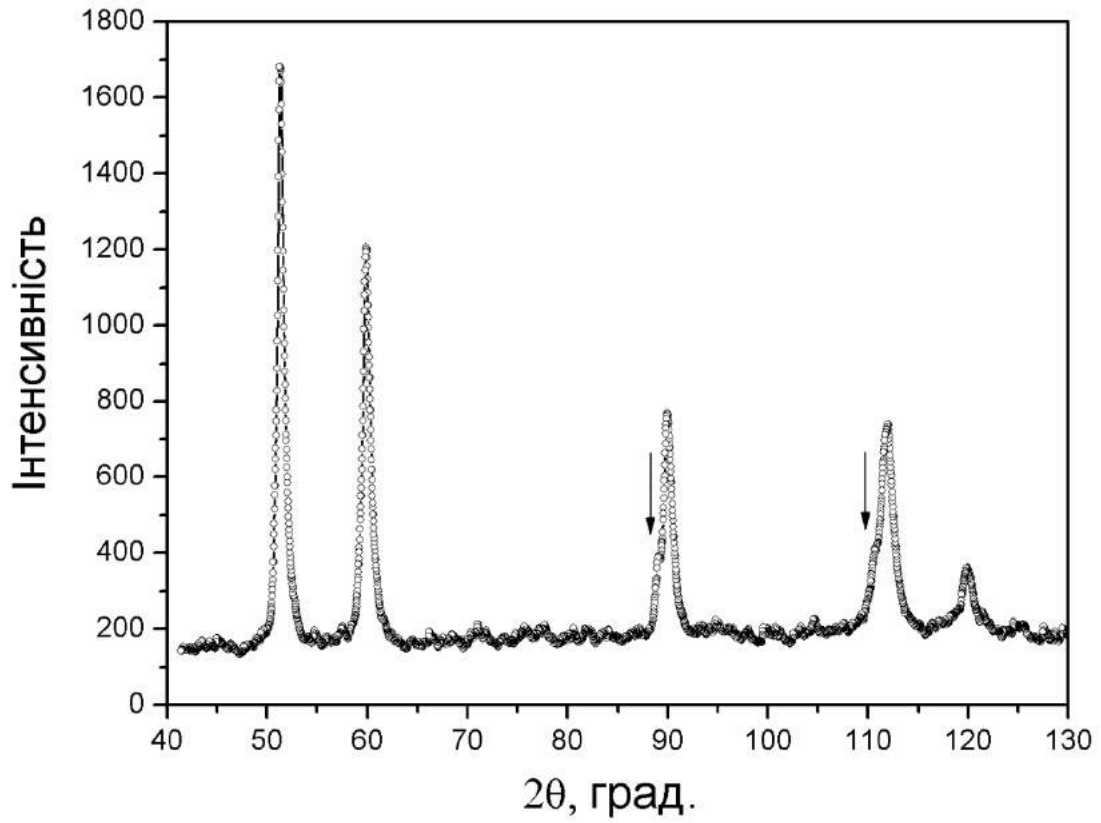


Рис. 4.10 X-променева дифрактограма сплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$

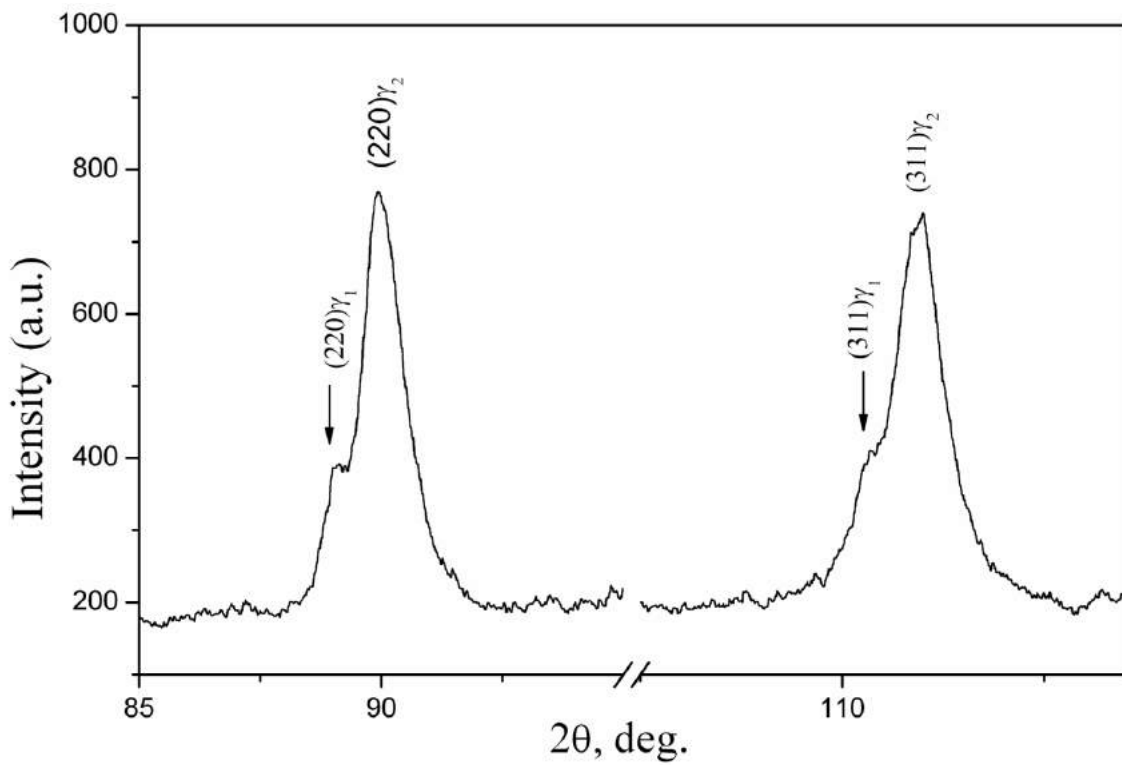


Рис.4.11 Додаткові лінії поблизу ліній (220) та (311) на X-променевій дифрактограмі сплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$

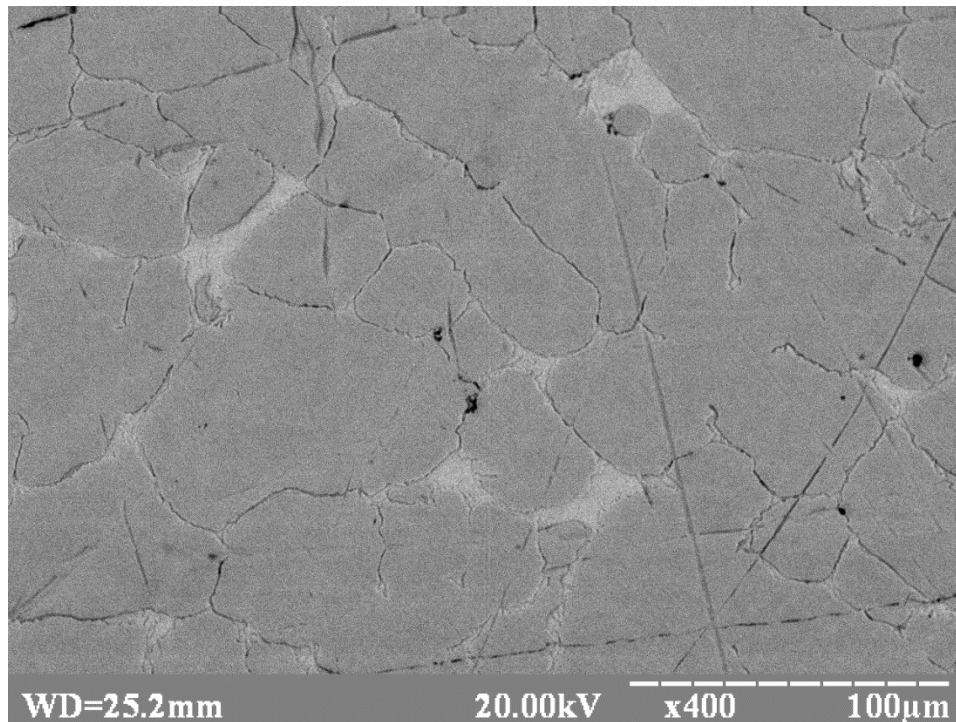


Рис. 4.12 Електронно–мікроскопічне зображення структури сплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$

Збільшення частки твердого розчину з ОЦК– граткою (таблиця 4.3) приводить до збільшення мікротвердості від 4,56 ГПа у сплаві $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ до 5,45 ГПа у сплаві $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ та 5,93 ГПа у сплаві $\text{Al}_{16,6}\text{Co}_{16,6}\text{Cr}_{16,6}\text{Cu}_{16,6}\text{Fe}_{16,6}\text{Ni}_{16,6}$, відповідно.

Таблиця 4.3 Термодинамічні, структурні та механічні характеристики високо-ентропійних сплавів номінального хімічного складу

Хімічний склад	ΔS , Дж/К·моль	ΔH , кДж/моль	$T_{пл.}$, К	Ω	δ , %	H_{μ} , ГПа
AlCoCuFe	11,52	-3,25	1466	5,2	5,59	5,45
AlCoCuFeNi	13,34	-5,28	1518	3,8	5,44	4,56
AlCoCrCuFeNi	14,86	-5,62	1631	4,3	5,02	5,93
CoCrCuFeNi	13,34	1,92	1767	12,3	1,12	2,74

Згідно з результатами досліджень структури високоентропійних сплавів, формування в них неперервних твердих розчинів досягається за рахунок високої ентропії змішування компонентів. Вважається, що високе значення ентропії змішування перешкоджає формуванню інтерметалевих сполук та впорядкованих твердих розчинів. Для її розрахунку використовують співвідношення:

$$\Delta S = -R \sum_i c_i \ln(c_i) \quad (4.6)$$

де R – універсальна газова стала, c_i – атомна концентрація i -го компонента сплаву.

Результати розрахунків ΔS досліджуваної групи сплавів наведено в таблиці 4.3. Максимальне значення ΔS виявлено в сплавах з найбільшою кількістю компонентів, а саме, в шестикомпонентному сплаві $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$. Однак, як видно з результатів фазового аналізу, і в цьому сплаві формується двофазна структура, що містить суміш ГЦК та ОЦК-фаз. Таким чином, фазовий склад високоентропійних сплавів повинен визначатися не тільки ентропією змішування, а й фізико-хімічними характеристиками окремих компонентів. Іншою термодинамічною характеристикою, значення якої впливає на можливість формування твердих розчинів у високоентропійних сплавах, є ентальпія змішування сплаву, яку розраховують за формулою:

$$\Delta H = 4 \sum_{i,j} c_i c_j \Omega_{ij}, \quad (4.7)$$

де $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{ij}$, ΔH_{ij} – парціальна ентальпія змішування i -го та j -го компонентів сплаву. У роботі [159] введено термодинамічний критерій, що дозволяє наближено прогнозувати фазовий склад високоентропійних сплавів:

$$\Omega = \left| \frac{T_{nl} \cdot \Delta S}{\Delta H} \right|, \quad (4.8)$$

де $T_{пл.} = \sum_i c_i T_i$ – середня температура плавлення.

За результатами аналізу цих термодинамічних факторів для низки високоентропійних сплавів встановлено, що формування твердих розчинів спостерігається за умови, що ентальпія змішування змінюється в межах $-15 \leq \Delta H \leq 5$ кДж / моль, а критерій $\Omega \geq 1,1$. У таблиці 4.3 наведено результати розрахунків термодинамічних характеристик сплаву. Як видно з таблиці, значення ΔH та Ω знаходяться в межах, що відповідають формуванню у досліджуваних сплавах твердих розчинів. В усіх сплавах, за винятком сплаву $Co_{20}Cr_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$, спостерігається від’ємне значення ентальпії змішування, що вказує на сильну хімічну взаємодію компонентів.

4.2 Фазові перетворення в еквіатомних сплавах системи AlCoCrCuFeNi

Для прогнозування фазового складу високоентропійних сплавів, окрім термодинамічних, розглядають структурні критерії. У неупорядкованих твердих розчинах усі атоми займають положення в елементарній комірці з однаковою ймовірністю. Тому кожен атом можна розглядати як атом розчиненої речовини, який спричинятиме спотворення кристалічної ґратки, зумовлене відмінностями в атомних радіусах компонентів. Для опису комплексного впливу ефекту різниці атомних радіусів вводять розмірний параметр δ :

$$\delta = \sqrt{\sum_i c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \cdot 100\% , \quad (4.9)$$

де r_i – атомні радіуси елементів, $\bar{r} = \sum_i c_i r_i$ – середній атомний радіус сплаву.

Як показано в [156], формування твердих розчинів та відсутність інтерметалевих та аморфних фаз спостерігається при значеннях параметру δ в межах $1 \leq \delta \leq 6$ % . Формування однофазових неупорядкованих твердих розчинів з ОЦК (ГЦК) структурою є можливим при значеннях параметра

$\delta \leq 4.6\%$ ($\delta \leq 4.0\%$), тобто розчин з ОЦК– граткою може формуватись за більшої невідповідності атомних радіусів компонентів. Як видно з Таблиці 4.2, для всіх сплавів його значення $\delta \leq 6\%$, що підтверджує формування в них суміші твердих розчинів. Найменше значення структурного параметра спостерігається в сплаві $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ ($\delta = 1.12\%$), що мало б вказувати на формування однофазової структури неупорядкованого розчину. Однак, структурні дослідження вказують на виділення збагаченої міддю ГЦК– фази в міждендритному просторі основної фази. Найбільшого значення параметр δ досягає в сплаві $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, що дозволяє пояснити високий рівень внутрішніх напружень в обох фазових складових сплаву. Крім того, можна зауважити, що збільшення даного параметру сприяє формуванню упорядкованих ОЦК– твердих розчинів зі структурним типом B2, що й спостерігається в сплавах $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ та $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$.

Очевидно, що для повного аналізу процесу фазоутворення в досліджуваних сплавах потрібно враховувати характер міжатомної взаємодії їхніх компонентів. Важливою термодинамічною характеристикою при цьому є парціальна ентальпія змішування розплавів бінарних сплавів А–В ΔH_{AB} . В таблиці 4.4 наведені значення попарної ентальпії ΔH_{AB} для атомів, що входять до складу досліджуваних сплавів. Як видно з таблиці 4.4, такий елемент, як Cu характеризується суттєво додатними значеннями ентальпії змішування з перехідними елементами, тобто слабкою хімічною взаємодією.

Таблиця 4.4 Ентальпії змішування бінарних сплавів ΔH_{AB} (кДж/моль)

Елемент	Al	Co	Cu	Fe	Ni	Cr
Al		-19	-1	-11	-22	-10
Co			+6	-2	0	-4
Cu				+13	+4	+12
Fe					-2	-1
Ni						-7

Зокрема, в ряді від Al до Fe її значення змінюється в межах від -1 до $+13$ кДж/моль, що приводить до витіснення Cu в міждендритний простір на другій стадії кристалізації сплаву і формування твердого розчину на основі ГЦК– гратки. Така ситуація спостерігається в усіх досліджених сплавах. У той же час, Al є схильним до сильної хімічної взаємодії з перехідними елементами, про що свідчать суттєво негативні значення ΔH_{AB} . Як наслідок, в сплавах $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$ та $Al_{20}Co_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$ з підвищеним вмістом Al спостерігається впорядкування твердого розчину ОЦК–фази за структурним типом В2. Подібна ситуація є також характерною для взаємодії атомів в розплавах Fe–Co, Fe–Ni, Fe–Cr та Cr–Ni. З цієї причини, первинна ОЦК– фаза містить елементи з негативною попарною ентальпією змішування, а її морфологія має дендритний характер. У процесі росту дендритів залишковий розплав збагачується Cu і кристалізується в міждендритній ділянці. Для підтвердження цих припущень за співвідношеннями (4.4) і (4.5) було розраховано низку термодинамічних характеристик та структурний критерій для кожної фазової складової сплавів (таблиця 4.5).

Як видно з наведених даних, ентальпія змішування первинної ОЦК–фази є від’ємною в усіх сплавах (а середня температура плавлення – відповідно, вищою), що призводить до її виділення з розплаву на початкових стадіях перетворення. Слід звернути увагу на існування кореляції між ΔH первинної ОЦК– фази та мікротвердістю сплаву. Сплави з більш негативною ентальпією ОЦК–фази характеризуються більшою твердістю із–за збільшення енергії хімічної взаємодії компонентів. У той же час, збагачена Cu ГЦК– фаза має позитивні значення ΔH і нижчу температуру плавлення, тому формується на другій стадії кристалізації.

Особливої уваги заслуговує аналіз розмірного фактора для обох фаз. Так, в сплавах $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$ та $Al_{20}Co_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$ параметр δ ОЦК– фази перевищує критичне значення $\delta=4,6\%$ для стійкості невпорядкованого твердого розчину. Такий результат можна вважати однією з причин, що приводить до

упорядкування атомів в ОЦК– фазі і формування надструктури типу B2. У той же час в сплаві $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$ та $Al_{16.6}Co_{16.6}Cr_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{16.6}Ni_{16.6}$ з параметром невідповідності $\delta=4,5\%$ спостерігається формування неупорядкованого твердого розчину ОЦК– фази.

Зазначимо, що розмірний параметр ГЦК– фази в сплавах $AlCoCuFe$, $Al_{20}Co_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$ та $Al_{16.6}Co_{16.6}Cr_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{16.6}Ni_{16.6}$ наближається до критичного значення $\delta \approx 4\%$, що призводить до появи суттєвих внутрішніх напружень. Таким чином, результати проведених досліджень вказують на суттєвий вплив компонентного складу на структурно–фазовий стан та властивості високоентропійних сплавів.

Таблиця 4.5 Термодинамічні та структурні характеристики фазових складових високоентропійних сплавів

Сплав	Фаза, Тип	ΔH , кДж/моль	Ω	$T_{пл}$	δ , %	X, %
AlCoCuFe	ОЦК (B2)	-5,14	3,33	1557	5,13	77,1
	ГЦК (A1)	+2,04	4,04	1354	3,65	22,9
AlCoCuFeNi	ОЦК (B2)	-3,51	5,94	1579	4,76	66,1
	ГЦК (A1)	+1,77	10,92	1537	3,97	33,9
AlCoCrCuFeNi	ОЦК (B1)	-5,46	4,59	1695	4,53	82,9
	ГЦК (A1)	+1,72	8,42	1434	3,78	17,1
CoCrCuFeNi	ГЦК (A1)	-0,70	33,9	1825	1,03	71,4
	ГЦК (A1)	+3,80	2,46	1450	0,86	28,6

4.3 Густина та молярний об'єм високоентропійних сплавів системи AlCoCrCuFeNi

Густина, як одна з теплофізичних структурно–чутливих властивостей відіграє важливу роль у процесі кристалізації. Наприклад, густина дає важливу інформацію для надійного моделювання різних промислових металургійних процесів. За експериментальними даними густини можна знайти молярний об'єм та надлишковий молярний об'єм. Слід зазначити, що надлишковий

молярний об'єм є одним з основних параметрів змішування. На жаль, загального правила, за яким можна було б передбачити, чи є він позитивним, негативним, а чи нульовим, не існує. Проте, виявлено, що сильно змішані системи з негативною енергією Гіббса, як правило, виявляють негативний надлишковий об'єм, тоді як системи з розшаруванням з позитивною надлишковою енергією Гіббса демонструють позитивний надлишковий об'єм. Для сплавів, які складаються з хімічно подібних компонентів, надлишковий об'єм майже рівний нулю. Метою цього дослідження було отримання температурної залежності густини та молярного об'єму розплавів високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi та чотири- та п'ятикомпонентних сплавів на його основі з еквіатомними складами. Важливо було встановити, чи надлишковий молярний об'єм, наявний у сплавах потрійних підсистем [151, 152] зменшується або навіть зникає зі збільшенням кількості компонентів сплаву. Передбачається, що підвищення температури приводить до зникнення надлишкових властивостей через більшу величину ентропії, коли долається хімічна взаємодія між атомами. У випадку високоентропійних сплавів більш високе значення ентропії досягається збільшенням кількості компонентів.

Температурна залежність густини $\rho(T)$ досліджених сплавів наведена на рис. 4.13–4.17. Для сплаву без алюмінію були отримані найвищі значення густини, а найменші значення виявлено в чотирикомпонентних розплавах Al₂₅Co₂₅Cr₂₅Fe₂₅ та Al₂₅Co₂₅Cu₂₅Ni₂₅. Спостережено тенденцію до зростання густини досліджуваних високоентропійних сплавів системи AlCoCrCuFeNi зі збільшенням кількості важчого металу.

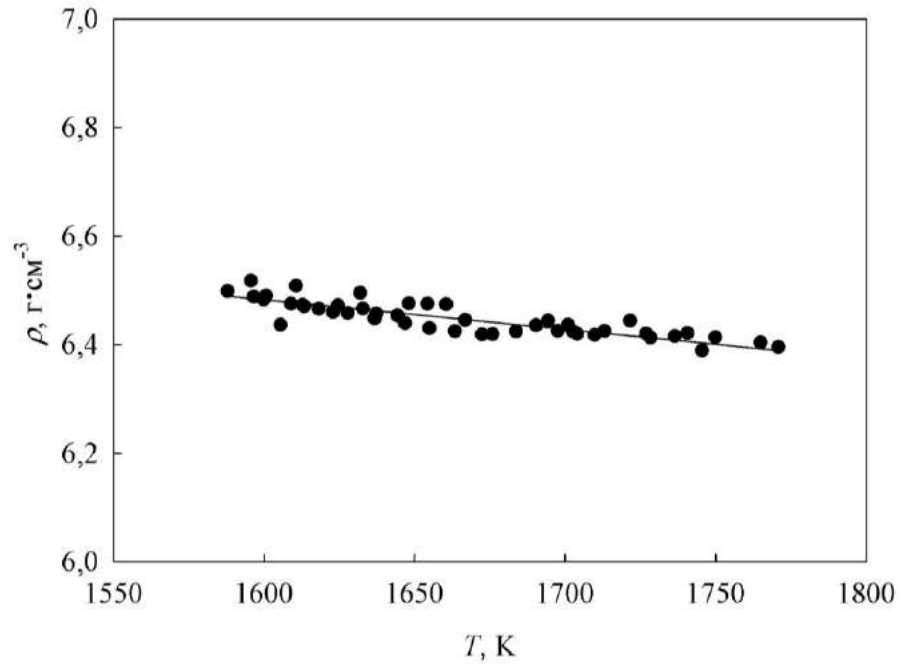


Рис.4.13 Залежність густини розплаву $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$ від температури

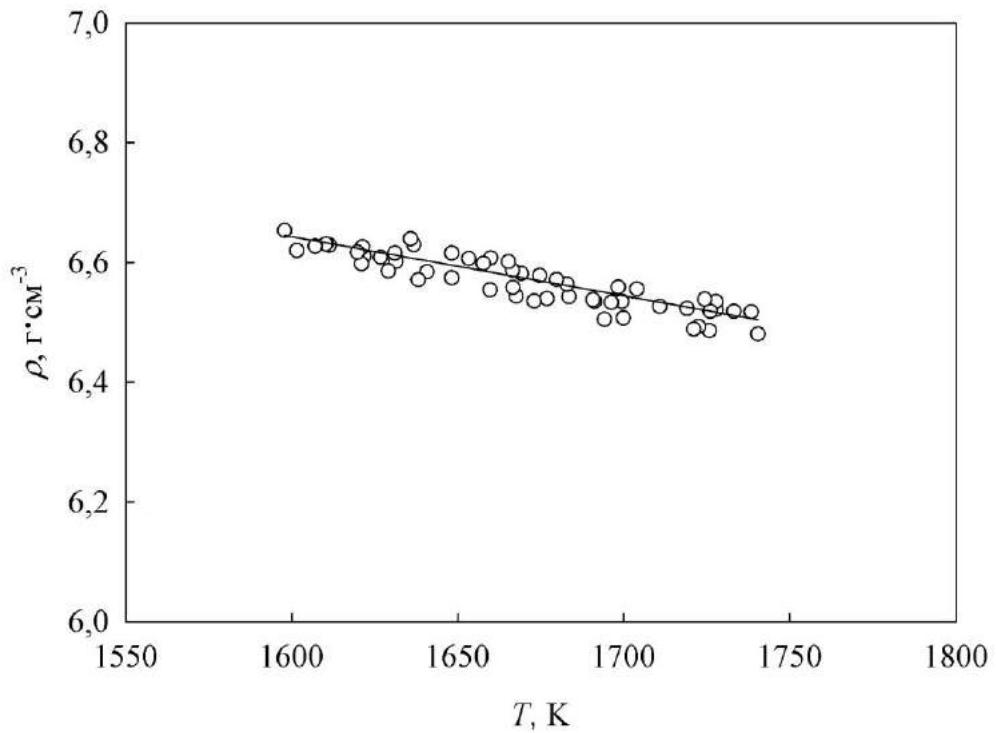


Рис. 4.14 Залежність густини розплаву $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ від температури

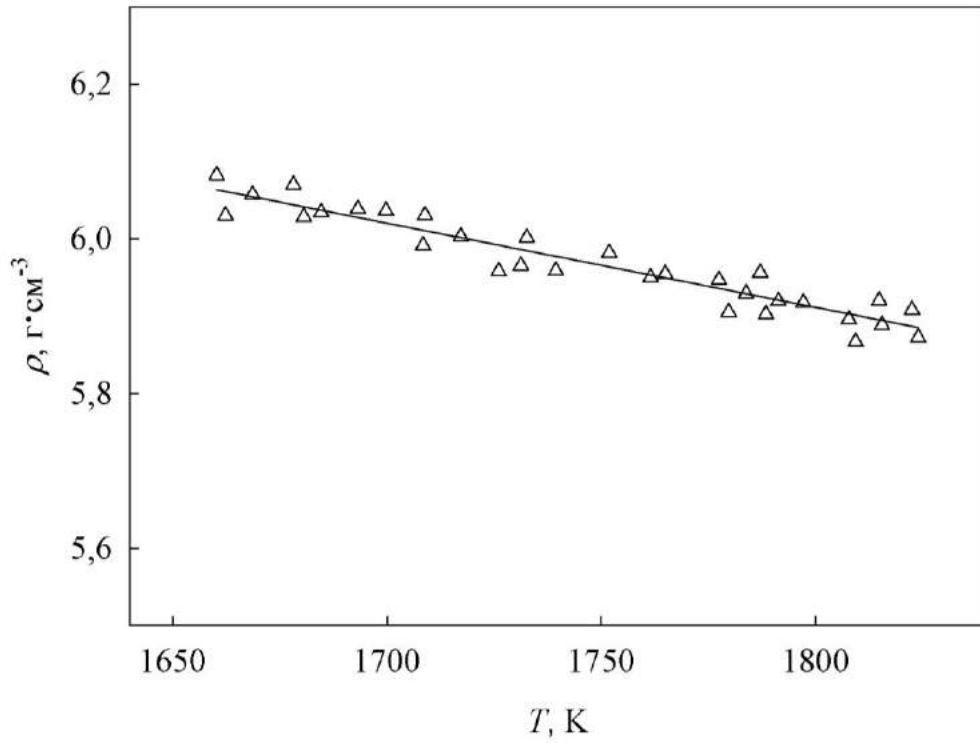


Рис 4.15 Залежність густини розплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ від температури

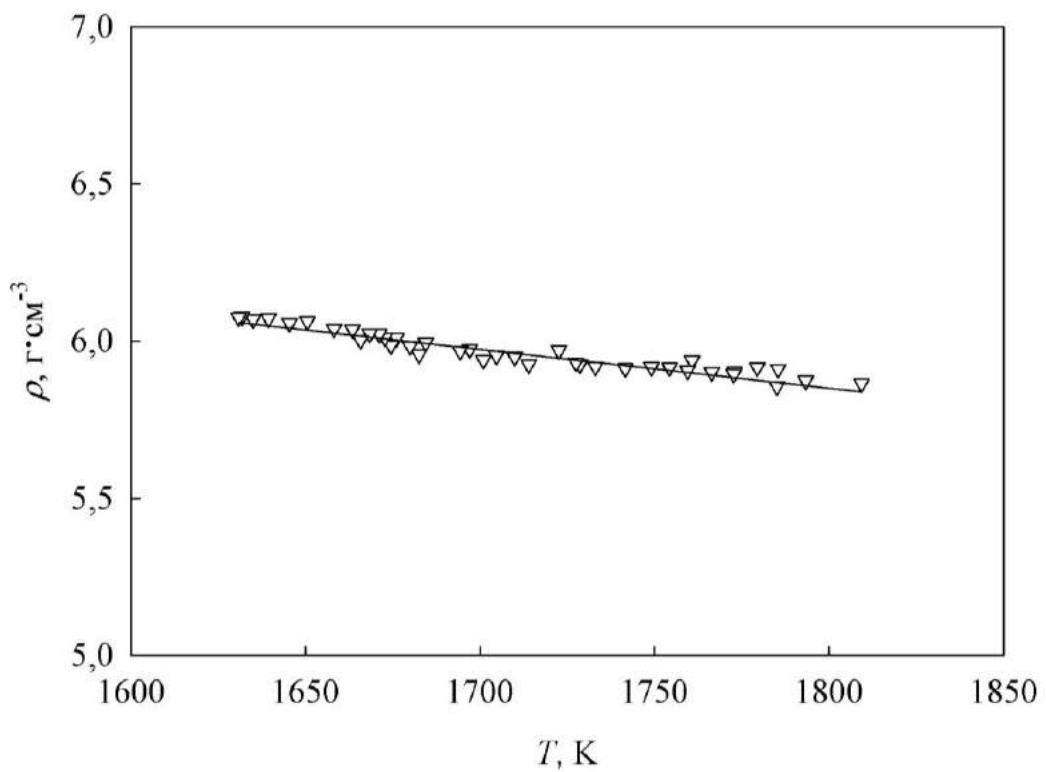


Рис.4.16 Залежність густини розплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ від температури

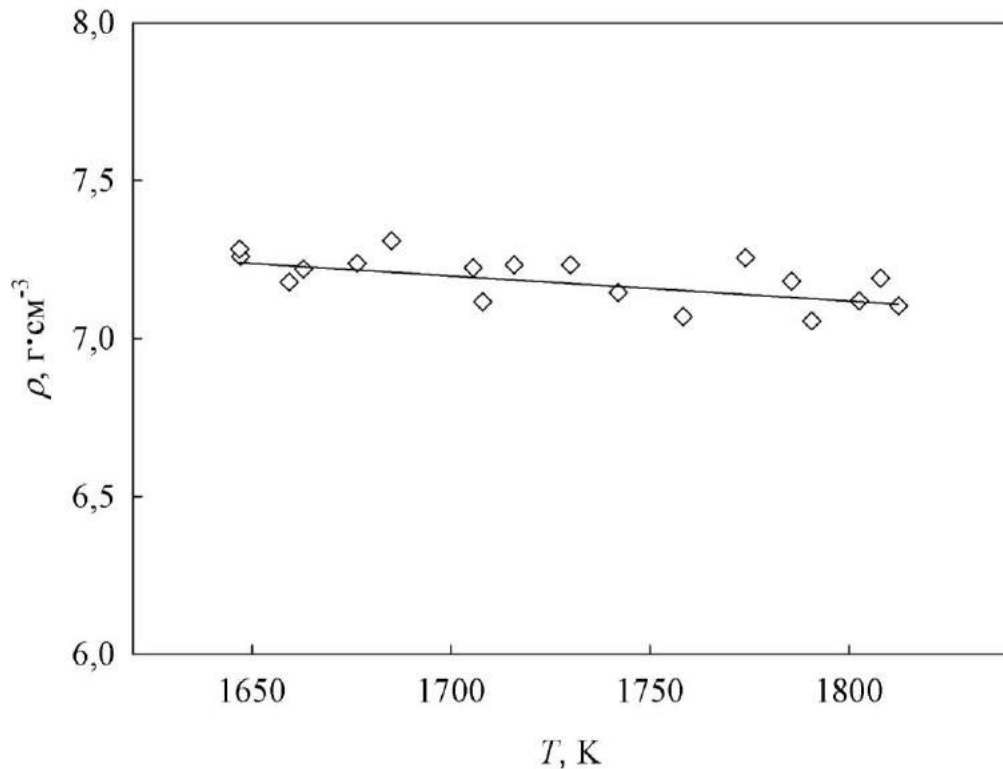


Рис 4.17 Залежність густини розплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ від температури

За винятком деяких систем з аномальною поведінкою, таких як Si або вода, густина як функція температури у рідкому стані може бути апроксимована в широкому діапазоні температур за лінійним законом [142]:

$$\rho(T) = \rho_L + \rho_T(T - T_L) \quad (4.10)$$

де ρ – густина, T – температура в К, ρ_L – густина за температури ліквідусу T_L , ρ_T – температурний коефіцієнт густини.

Врахувавши ефект переохолодження, точки ліквідусу визначено за максимумом піку на кривих нагрівання ДТА. Температури ліквідусу, отримані з вимірювань ДТА, добре узгоджувалися з наявними літературними даними [147] ($T_L=1603$ К для сплаву $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$, та 1662 К для сплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$). Встановлені параметри, ρ_L та ρ_T , представлено в табл.4.6.

Таблиця 4.6 Коефіцієнти апроксимації рівняння (4.10)

Хімічний склад	T_L , К	$\rho_L, 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$\rho_T, 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1}$
AlCoCrCuFeNi	1596±2	6.342±0.104	-0.015±0.001
AlCoCuFeNi	1598±1	6.536±0.110	-0.010±0.001
CrCoCuFeNi	1647±1	7.135±0.151	-0.008±0.002
AlCoCuFe	1626±2	6.062±0.101	-0.012±0.001
AlCoCrNi	1660±1	6.064±0.099	-0.011±0.001

Молярний об'єм рідкого багатоконпонентного сплаву можна розрахувати за формулою:

$$V = \sum_i x_i \frac{M_i}{\rho_i} + V^E \quad (4.11)$$

де V – молярний об'єм сплаву; x_i, M_i, ρ_i – концентрація, молярна маса і густина компонента i ; V^E – надлишковий молярний об'єм.

Враховуючи високі температури плавлення перехідних металів, таких як Co, Cr, Fe і Ni, було вирішено провести розрахунки ідеального об'ємного змішування сплавів згідно з законом Вегарда [148] $V = \sum_i x_i \frac{M_i}{\rho_i}$ у температурному інтервалі ($T_L < T < 1728$ К), припускаючи, що густина чистих компонентів дорівнює значенню за температури плавлення відповідного металу, крім Al та Cu [149]. Точніші розрахунки [77] в цілому підтвердили відхилення молярного об'єму.

Як видно з рис. 4.18, досліджувані багатоконпонентні розплави виявляють негативні відхилення молярного об'єму. Єдиним винятком є $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$. Згідно з літературними даними, пов'язаними з вимірами молярного об'єму рідких бінарних металевих сплавів [150], сильні негативні відхилення цієї величини виявляються в системах з хімічними сполуками в твердому стані, тоді як для систем з твердим розчином часто характерні позитивні значення надлишкового молярного об'єму. Крім того, надлишковий об'єм розплаву $\text{Cr}_{33.3}\text{Fe}_{33.3}\text{Ni}_{33.3}$, розрахований з урахуванням бінарних

надлишкових параметрів надлишкового об'єму (параметр потрійної взаємодії вважається нульовим) [151], та розплаву $\text{Cu}_{33.3}\text{Fe}_{33.3}\text{Ni}_{33.3}$ з урахуванням параметрів бінарної та потрійної взаємодії [152], дорівнюють $+0,17 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^{-1}$ і $+0,40 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^{-1}$, відповідно. Тому зміна об'єму розплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ відповідає загальній тенденції твердих розчинів у рідкому стані.

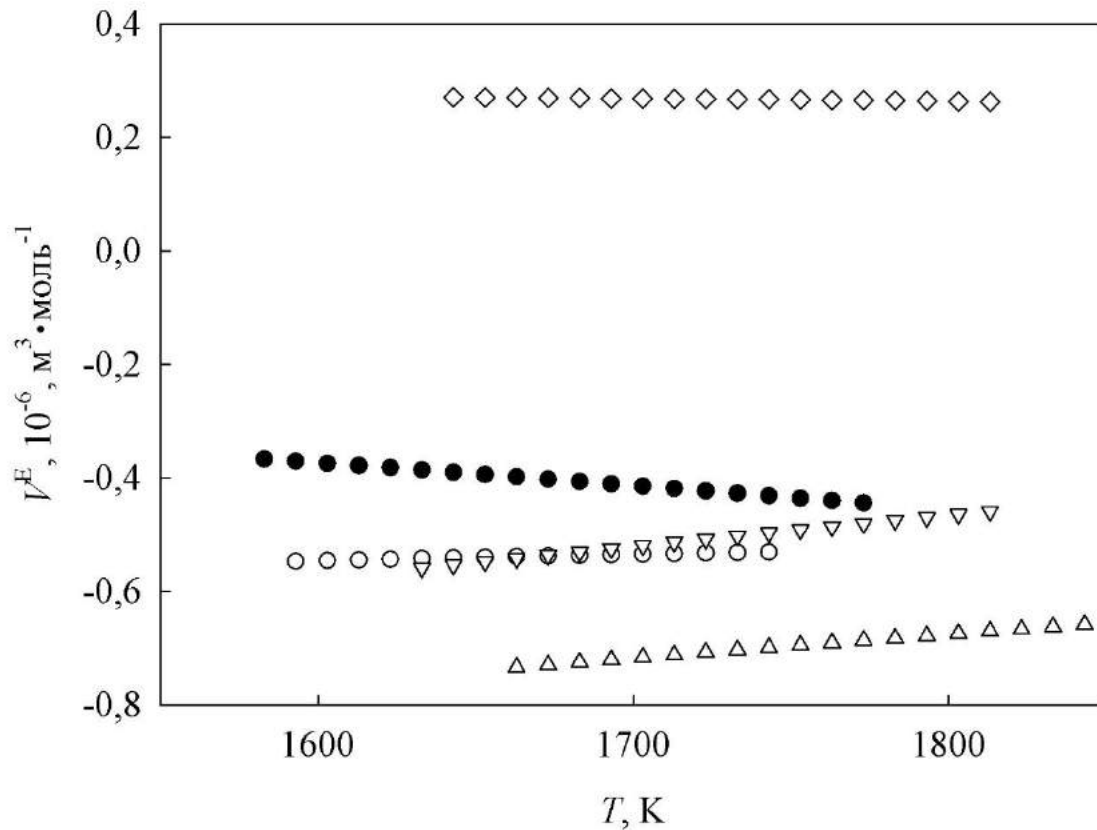


Рис. 4.18 Залежність надлишкового молярного об'єму розплавів AlCoCrCuFeNi від температури

4.4 Електропровідність і термоЕРС високоентропійних сплавів системи AlCoCrCuFeNi

Як було нами встановлено, структура сплавів шестикомпонентної системи AlCoCrCuFeNi має двофазовий характер і містить тверді розчини з ОЦК (тип А2 та В2) та ГЦК ґраткою (А1). У таких сплавах має місце розпад з виділенням в ОЦК матриці низки нанорозмірних багатокомпонентних фаз переважно пластинчатої і рівновісної морфології, атомно впорядкованих (В2, L1) і розупорядкованих (А2) з різним хімічним складом. Крім того, в них

наявні періодичні флуктуації концентрації і сегрегації хімічних елементів (кластери розміром порядку одиниць нанометрів), які містять різні комбінації елементів. Усі виявлені в них нанофази, як і кластери, є багатокомпонентними твердими розчинами, зокрема, атомно–впорядкованими і збагаченими декількома елементами на основі систем $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Co}_{33.3}\text{Fe}_{33.3}\text{Cr}_{33.3}$, просторовий розподіл яких характеризується вираженою наномодуляцією елементного і фазового складу за об'ємом сплаву.

Нами проведено експериментальні вимірювання електропровідності і термоЕРС сплавів $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ еквіатомних концентрацій у широкому інтервалі температур рідкого стану від температур плавлення до 1750 К [153].

Встановлено, що нагрівання $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ вище 300 К супроводжується зменшенням електропровідності, насиченням в діапазоні 600–700 К, а згодом зростанням. Причому в інтервалі 300–600 К швидкість зростання є більшою, ніж в інтервалі 600–700 К. Це може свідчити про процеси атомного розшарування, і цілком можливо впорядкування. Абсолютні значення термоЕРС є від'ємні і достатньо великі, порядку 30 мкВ/К. Ясно з поведінки електропровідності, що термоЕРС визначається дифузійним механізмом переносу заряду.

Експериментальні результати вимірювання електропровідності показано на рисунках 4.19–4.24. Електропровідність усіх досліджених сплавів практично лінійно зменшується в усьому дослідженому температурному діапазоні. У сплавах, що містять алюміній, значення електропровідності є в межах 13000–13700 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Виняток становить сплав $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, електропровідність якого є помітно нижчою (11500–11600 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), що зумовлено відсутністю Al, елемента з високою електропровідністю.

У всіх сплавах спостерігається незначна розбіжність між кривими нагрівання і охолодження, яка однак не виходить за межі експериментальної похибки 2 %. Розкид експериментальних точок під час нагрівання зумовлений структурними

перетвореннями, що відбуваються після плавлення до досягнення розплавом гомогенного стану.

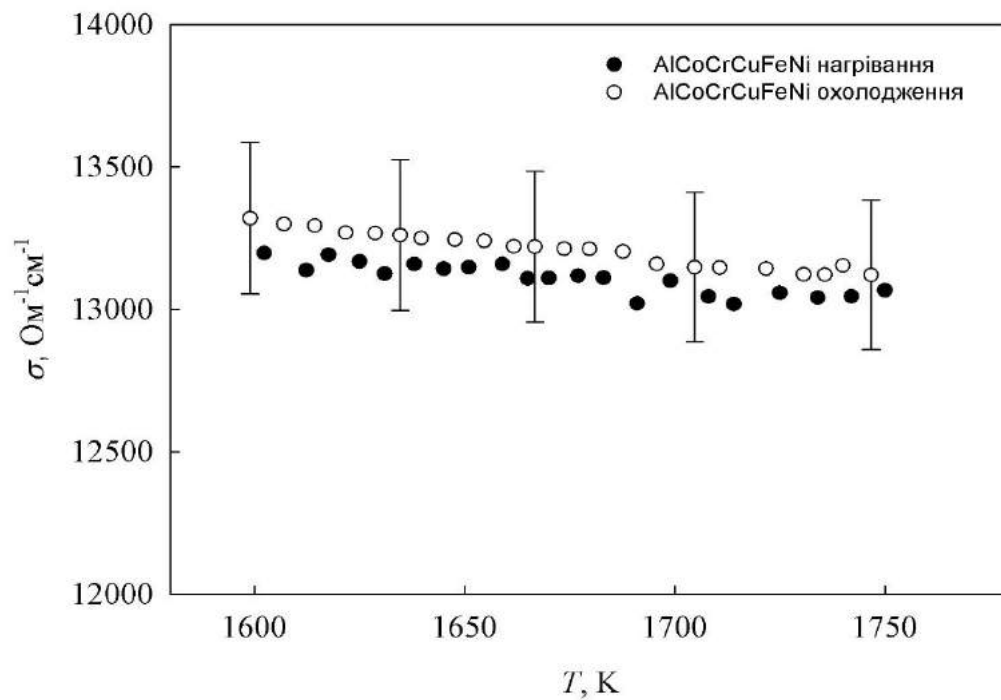


Рис. 4.19 Залежність електропровідності від температури розплаву $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$

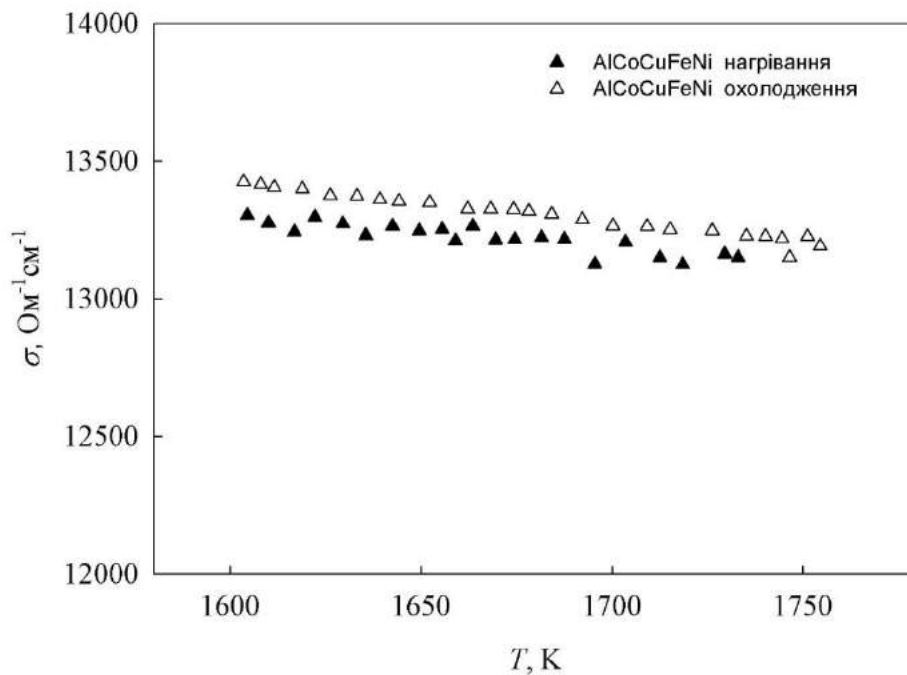


Рис. 4.20 Залежність електропровідності від температури розплаву $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$

У всіх сплавах спостерігається незначна розбіжність між кривими нагрівання і охолодження, яка однак не виходить за межі експериментальної похибки 2 %. Розкид експериментальних точок під час нагрівання зумовлений структурними перетвореннями, що відбуваються після плавлення до досягнення розплавом гомогенного стану.

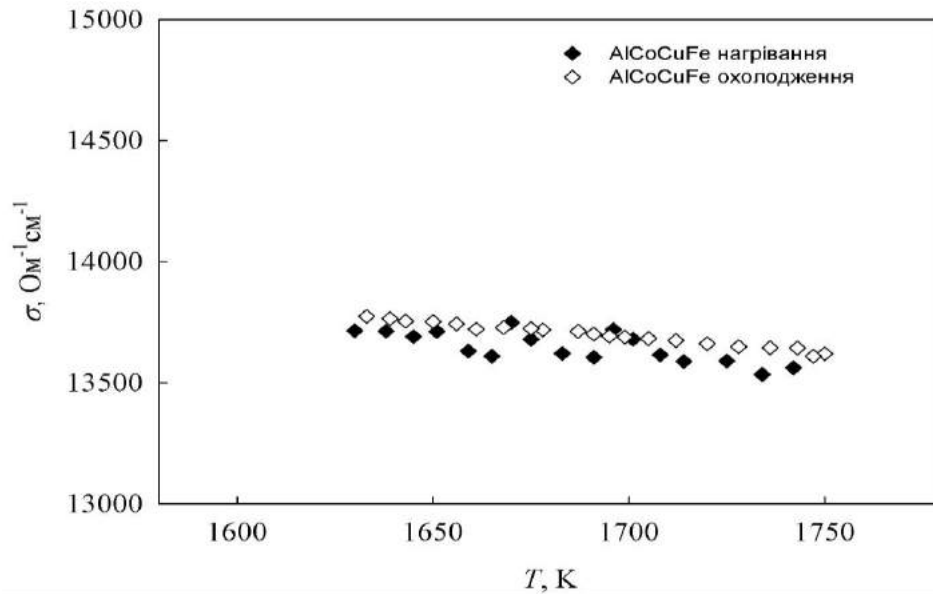


Рис. 4.21 Залежність електропровідності від температури розплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$

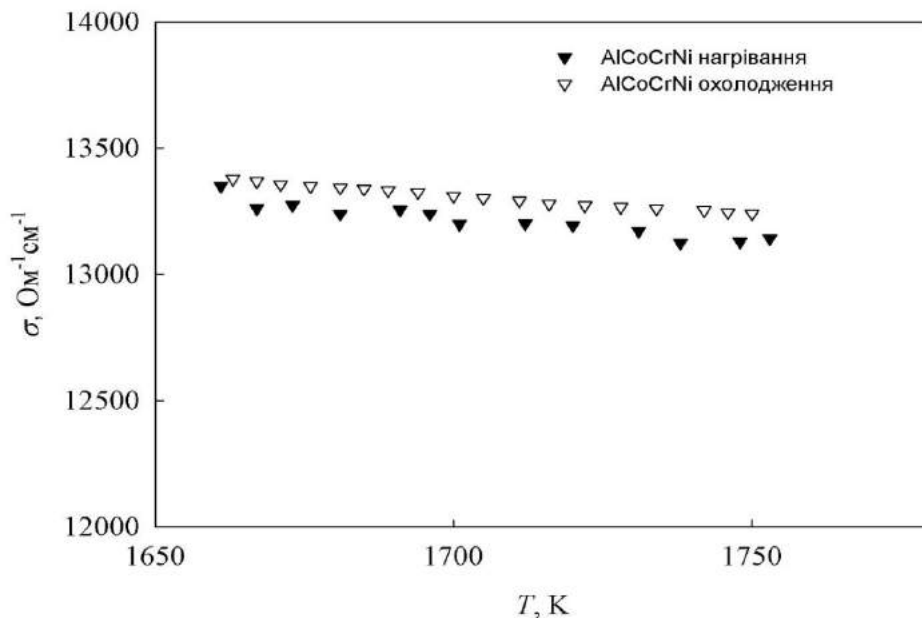


Рис. 4.22 Залежність електропровідності від температури розплаву $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$

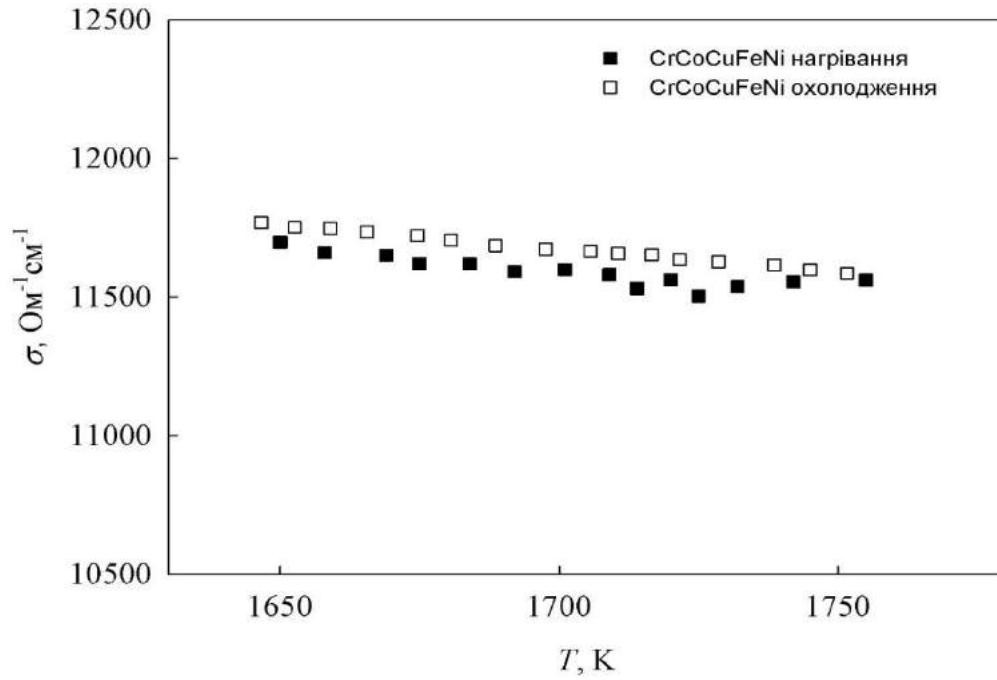


Рис. 4.23 Залежність електропровідності від температури розплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$

На рисунку 4.24 представлено залежності $\sigma(T)$ досліджених розплавів під час охолодження, що добре апроксимуються лінійним поліномом

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dT}(T - T_m) \quad (4.12)$$

де T_m – температура плавлення, яка визначається з вимірювань електропровідності під час охолодження, σ_0 – значення електропровідності за T_m , $d\sigma/dT$ – температурний коефіцієнт електропровідності. Параметри апроксимації, що використовуються в рівнянні (4.12), представлені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 Параметри T_m , σ_0 , $d\sigma/dT$, використані в рівнянні (4.12)

Хімічний склад	T_m , К	σ_0 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	$d\sigma/dT$, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$	1596	13313	-1,3364
$\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$	1598	13428	-1,4862
$\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$	1626	13782	-1,2821
$\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$	1660	13377	-1,5712
$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$	1647	11764	-1,6933

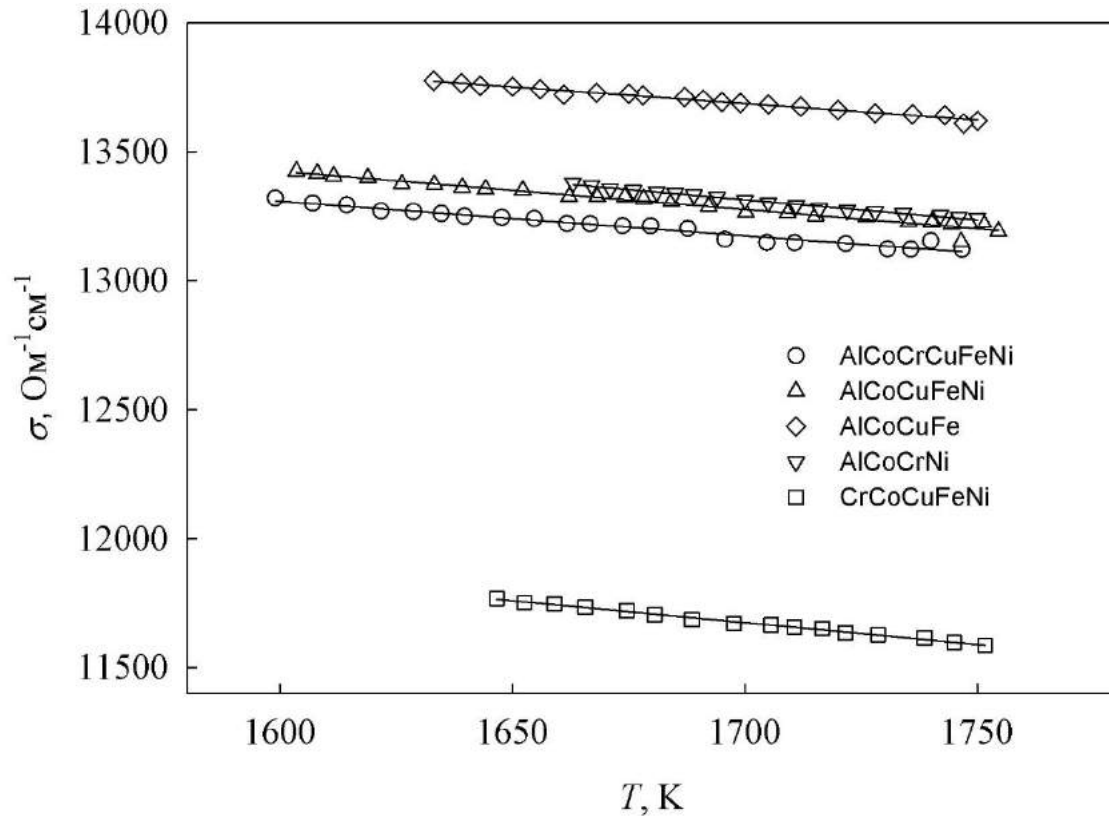


Рис. 4.24 Залежність електропровідності від температури розплавів $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ під час охолодження. Суцільними лініями позначено апроксимаційні криві полінома (4.12)

Як видно з рис. 4.25, термоЕРС усіх досліджених сплавів набуває від'ємних значень і лінійно зменшується за абсолютними значеннями за умови підвищення температури. У розплаві $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$ абсолютні значення термоЕРС є невеликі і становлять приблизно 3 мкВ/К. В розплавах $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ термоЕРС набуває значень на рівні 8–11 мкВ/К, а в розплаві $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$, у якому відсутня мідь, є помітно вищою за абсолютним значенням (17 мкВ/К). Залежність термоЕРС від температури добре описується лінійним рівнянням:

$$\alpha(T) = \alpha_0 + \frac{d\alpha}{dT}(T - T_m) \quad (4.13)$$

де α_0 – термоЕРС за T_m , $d\alpha/dT$ – температурний коефіцієнт термоЕРС, значення яких представлені в табл. 4.8.

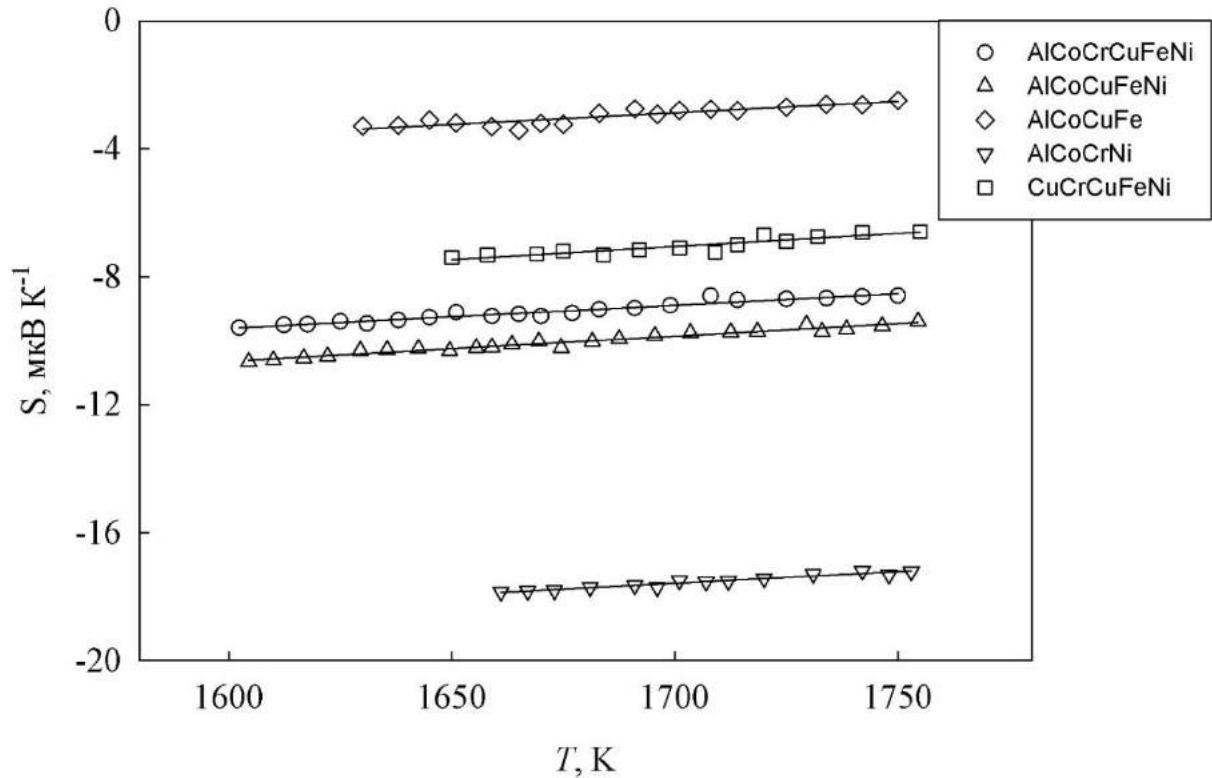


Рис. 4.25 Залежність термоЕРС від температури розплавів $\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$, $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$, $\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$ під час охолодження. Суцільними лініями позначено апроксимаційні криві полінома (4.13)

Таблиця 4.8 Параметри T_m , α_0 , $d\alpha/dT$, використані в рівнянні (4.13)

Хімічний склад	T_m , K	α_0 , мкВ·К ⁻¹	$d\alpha/dT$, мкВ·К ⁻²
$\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$	1596	-9,6458	0,0072
$\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$	1598	-10,6599	0,0078
$\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{25}$	1626	-3,4097	0,0072
$\text{Al}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$	1660	-17,8816	0,0073
$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$	1647	-7,4867	0,0081

На сьогоднішній день поведінка електропровідності високоентропійних сплавів за високих температур практично не вивчена, тоді як за низьких температур, не дивлячись на складні ефекти, пов'язані з магнітними фазовими

переходами, а можливо і завдяки їм, електропровідність вивчена краще. За високих температур основні проблеми пов'язані з величиною вкладу спінового розупорядкування і порівняно невеликими значеннями електропровідності. У рамках s - d моделі Мотта таку поведінку електропровідності можна пояснити, якщо електронна густина станів має виражену структуру поблизу рівня Фермі, так що вклади в електропровідність, зумовлені розмиттям функції Фермі, відіграють суттєву роль. Загалом для рідких металів ця проблема добре описується в рамках теорії Займана. Однак застосування її до перехідних металів приводить до певних труднощів, що в першу чергу зумовлено сильним розсіюванням таких матеріалів. Відповідно можна стверджувати, що основний вклад в електропровідність вносить резонансне розсіювання на d електронах. У сплавах перехідних металів між собою, або з Cu чи Al концентрація електронів провідності складає біля одного електрона на атом, і як наслідок $2k_f$ завжди менше ніж k_p (положення першого піка структурного фактора). Тому температурний коефіцієнт електропровідності є від'ємним, що точно відповідає спостережуваній картині.

Відомо, що розв'язок кінетичного рівняння Больцмана для електронів в металі встановлює зв'язок між термоЕРС і електропровідністю:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (4.14)$$

Електропровідність цих сплавів у наближенні вільних електронів запишеться в такому вигляді:

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{\hbar k_f} L \quad (4.15)$$

де L – довжина вільного пробігу, n_e – концентрація вільних носіїв заряду, k_f – хвильовий вектор.

Ефект резонансного s - d розсіювання можна подати як зміну довжини вільного пробігу:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_0} + \frac{c}{v_f \tau_{s-d}} \quad (4.16)$$

де L_0 – довжина вільного пробігу в матриці, v_f – швидкість Фермі–електронів провідності, τ_{s-d} – час релаксації s – d резонансного розсіювання, c – концентрація d елементів.

Шляхом перетворень формула (4.16) набуде вигляду:

$$L = \frac{L_0}{1 + \frac{cL_0}{v_f \tau_{s-d}}} \quad (4.17)$$

Беручи до уваги, що електронна густина може змінюватись як за рахунок збільшення концентрації носіїв, так і за рахунок ефекту екранування вільними носіями домішкових центрів, можемо записати

$$n_e = n_e^0 \pm \Delta n_e \quad (4.18)$$

де n_e^0 – концентрація вільних носіїв заряду; Δn_e – зміна концентрації вільних носіїв заряду.

Використовуючи (4.17) і (4.18) рівняння (4.15) запишемо у вигляді:

$$\sigma = (n_e^0 \pm \Delta n_e) \frac{e^2}{\hbar k_f} \frac{L_0}{1 + \frac{cL_0}{v_f \tau_{s-d}}} \quad (4.19)$$

Звідси стає зрозумілим, що довжина вільного пробігу електронів може тільки зменшуватися. Тому зменшення електропровідності цілком логічне. За зменшення електропровідності домінуючим фактором буде зміна довжини вільного пробігу електронів. Відповідно до цього змінюється і термоЕРС.

У перехідних металах ситуація ще складніша. У рамках зонної s – d моделі Мотта термоЕРС пропорційна першій похідній від густини електронних станів по енергії. Якщо оцінювати значення термоЕРС по залежностях густини станів, то отримані значення можуть бути суттєво більшими, ніж отримуються експериментально. Такі оцінки вказують на те, що лише невелика частина носіїв заряду розсіюється по зонному типу зі зміною ефективної маси s –носіїв у зв'язку з їхнім переходом в d –зону. Тому у цьому випадку, очевидно, домінують інші види розсіювання.

Висновки до розділу 4

1. Методами X–променевої дифрактометрії, мікроструктурного аналізу та вимірювання мікротвердості досліджено процеси фазоутворення у еквіатомних високоентропійних сплавах системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу. Розглянуто термодинамічні та структурні критерії для прогнозування фазового складу сплавів.
2. Показано, що в сплавах $Al_{25}Co_{25}Cu_{25}Fe_{25}$, $Al_{20}Co_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20}$ та $Al_{16.6}Co_{16.6}Cr_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{16.6}Ni_{16.6}$ 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 їх термодинамічними характеристиками.
3. Відповідно до термодинамічних та структурних критеріїв та ґрунтуючись на даних X–променевого фазового аналізу, показано, що структура еквіатомних високоентропійних сплавів $Al_{16.6}Co_{16.6}Cr_{16.6}Cu_{16.6}Fe_{16.6}Ni_{16.6}$ має двофазовий характер і містить тверді розчини з ОЦК (тип B2) та ГЦК – ґраткою (тип A1).
4. 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 ($B2 \rightarrow B1$).
5. Початкова фаза ОЦК виявляє дендритну морфологію та збагачена перехідними елементами, тоді як збагачений Cu розчин, знаходиться у міждендритній області.
6. Виявлено суттєву залежність мікротвердості від об’ємної частки фазових компонентів та її кореляцію з термодинамічними характеристиками. Проаналізовано температурні і композиційні залежності густини та

обчислено молярний надлишковий об'єм. За винятком розплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, досліджені багатоконпонентні розплави виявили негативне відхилення молярного об'єму від ідеального розчину. Величина відхилення зменшується зі збільшенням кількості компонентів.

7. Показано, що механізм розсіювання заряду у ВЕСах системи AlCoCrCuFeNi описується s-d зонною моделлю Мотта.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі експериментально досліджено в'язкість, електропровідність та термоЕРС 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. Досліджено структуру, мікроструктуру та механічні властивості низки еквіатомних сплавів шестикомпонентної системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу. Проаналізовано температурні і композиційні залежності густини та обчислено молярний надлишковий об'єм.

Зважаючи на результати досліджень, можна сформулювати такі загальні висновки:

1. Розраховано енергію активації в'язкого потоку та ентропію змішування. Показано, що негативні значення ентропії, отримані за експериментальними даними в'язкості, вказують на структурну впорядкованість розплаву, складна структура ентропії процесу "плавлення–кристалізація" зумовлена перебудовою характеру взаємодії між частинками, що приводить до упорядкування розплаву.
2. Абсолютні значення в'язкості є характерними для металевих розплавів за винятком системи Cu₅₀Ga₅₀, ентропія змішування якої є найвищою.
3. Показано, що електропровідність та термоЕРС систем Cu₅₀Pb₅₀, Cu₅₀Sn₅₀, Cu₅₀Bi₅₀ задовільно описується формулою Фабера–Займана. Встановлено, що поведінка електропровідності системи CuGa відповідає умові, коли хвильовий вектор $2k_F$ співпадає з положенням першого піку структурного фактору.
4. Методами X–променевої дифрактометрії, мікроструктурного аналізу та вимірів мікротвердості досліджено процеси фазоутворення в еквіатомних високоентропійних сплавах системи AlCoCrCuFeNi різного хімічного складу. Показано, що в сплавах Al₂₅Co₂₅Cu₂₅Fe₂₅, Al₂₀Co₂₀Cu₂₀Fe₂₀Ni₂₀ та

$\text{Al}_{16.6}\text{Co}_{16.6}\text{Cr}_{16.6}\text{Cu}_{16.6}\text{Fe}_{16.6}\text{Ni}_{16.6}$ формується двофазова суміш твердих розчинів з ОЦК та ГЦК ґратками. При зменшенні частки атомів Al зростає розупорядкування ОЦК фази.

5. Виявлено кореляцію мікротвердості сплавів з об'ємною часткою фазових складових та їх термодинамічними характеристиками. Встановлено термодинамічні та структурні критерії для прогнозування фазового складу сплавів.
6. Проаналізовано температурні і композиційні залежності густини та обчислено молярний надлишковий об'єм. За винятком розплаву $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}$, досліджені багатоконпонентні розплави виявили негативне відхилення молярного об'єму від ідеального розчину. Величина відхилення зменшується зі збільшенням кількості компонентів.
7. Встановлено, що при зменшенні електропровідності у ВЕСах домінуючим фактором буде зміна довжини вільного пробігу електронів. У відповідності з цим змінюється і термоЕРС. Показано, що механізм розсіювання заряду у ВЕСах системи AlCoCrCuFeNi описується s-d зонною моделлю Мотта.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ASM International Metals handbook 10th edn. // ASM International, Materials Park, OH. – 1990. – Vol. 1–2.
2. Westbrook J.H. Intermetallic compounds—magnetic, electrical and optical properties and applications of intermetallic compounds / Westbrook J.H., Fleischer R.L. // Wiley, West Sussex. – 2000. – Vol. 4. – 221p.
3. Suryanarayana C. Bulk metallic glasses, 1st edn. / Suryanarayana C., Inoue A. // CRC Press, West Palm Beach. – 2011. – 565p.
4. Baker H. ASM Handbook. Alloy phase diagrams / Baker H. // ASM International, Materials Park. – 1994. – 775p.
5. Reed–Hill R.E., Abbaschian R. Physical metallurgy principles / Reed–Hill R.E., Abbaschian R. // PWS Publishing Company, Boston. – 1994. – P. 353–358.
6. K.H. Huang. A Study on the Multicomponent Alloy Systems Containing Equal–Mole Elements / K.H. Huang // National Tsing Hua University. – 1996.
7. J.W. Yeh. Nanostructured High–Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chang // Adv. Eng. Mater. – 2004. – Vol. 6. – P. 299–303.
8. Cantor B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Mater Sci Eng: A. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 213–218.
9. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. / Current Science. – 2003. – Vol. 85. – P. 1404–1406.
10. D.B. Miracle. A critical review of high entropy alloys and related concepts. / D.B. Miracle, O.N. Senkov // Acta Mater. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
11. M.H. Tsai. High–Entropy Alloys: A Critical Review / M.H. Tsai, J.W. Yeh // Mater. Res. Lett. – 2014. – Vol. 2. – P. 107–123.
12. J.W. Yeh. Alloy design strategies and future trends in high–entropy alloys. // JOM. – 2013. – Vol. 65. – P. 1759–1771.

13. Gao M.C. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications / Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. // Springer International Publishing. – 2016. <https://www.springer.com/de/book/9783319270111>
14. Li A. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements / A. Li, X. Zhang. // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2009. – Vol. 22, №3. – P. 219–224.
15. U. Hsu. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys / U. Hsu, U. Hung, J. Yeh et al. // Materials Science and Engineering A. – 2007. – Vol. 460–461. – №15. – P. 403–408.
16. Yang X. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAlx High Entropy Alloys / X. Yang, Y. Zhang, P. K. Liaw. // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 36. – P. 292–298.
17. A. K.Singh. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys / A. K.Singh, K. Kumar, A. Dwivedi, A. Subramaniam // Intermetallics. – 2014. – Vol. 53. – P. 112–119.
18. Yeh, J.-W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin // Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 560. – P.1–9.
19. Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C. Liu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – Vol. 21. – №6. – P. 433–446.
20. Y. Zhang. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T.Zuo, Z. Tang et al. // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93.
21. X. Yang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 132. – P. 233–238.
22. 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. – Vol. 4 – P. 991–995.

23. Y.P. Wang. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy / Y.P. Wang, B.Sh. Li, Zh.F. Heng // *Advanced Engineering Materials*. – 2009. – Vol. 11(8). – P. 991–995.
24. Y.F. Kao. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi(x)V(y)Zr(z) alloys / Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, C.W. Wang // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – P. 9046–9059.
25. Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C. Liu // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – Vol. 21. – №6. – P. 433–446.
26. W. Hume-Rothery. The Structure of Metals and Alloys / W. Hume-Rothery, R. W. Smallman and C. W. Haworth // The Institute of Metals. London. – 1969.
27. Gali A. Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys / Gali A., George E.P. // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 39. – P. 74–78.
28. Mizutani U. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases // Taylor and Francis Group. Boca Raton. – 2011. – 356p.
29. Yeh J.-W. High-entropy multielement alloys // J.-W. Yeh. Patent US 2002/0159914 A1.
30. F. Zhang. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations / F. Zhang, C. Zhang, S. Chen et al. // *Calphad*. – 2014. – Vol. 45. – P. 1–10.
31. Raghavan R. Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K. Hari Kumar, B. Murty // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 544. – P. 152–158.
32. S.Ma. Damping behavior of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by a dynamic mechanical analyzer / S. Ma, P. Liaw, M. Gao et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 604. – P. 331–339.
33. Senkov O. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys / O. Senkov, S. Senkova, C. Woodward // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 68. – P. 214–228.

34. Y. Zhuang. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys / Y. Zhuang, W. Liu, Z. Chen et al. // *Materials Science & Engineering A*. – 2012. – Vol. 556. – P. 395–399.
35. Y. Dong. Effects of electro-negativity on the stability of topologically closepacked phase in high entropy alloys / Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang et al. // *Intermetallics*. – 2014. – Vol. 52. – P. 105–109.
36. Poletti M. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / M. Poletti, L. Battezzati // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 75. – P. 297–306.
37. 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. – Vol. 4. – C. 991–995.
38. Ding H. High entropy Ti₂₀Zr₂₀Cu₂₀Ni₂₀Be₂₀ bulk metallic glass / H. Ding, K. Yao // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2013. – Vol. 364. – P. 9–12.
39. Z. Fu. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl_{0.6}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. – Vol. 553. – P. 316–323.
40. Y. Wu. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties / Y. Wu, Y. Cai, T. Wang et al. // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 130. – P. 277–280.
41. Takeuchi A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys / Takeuchi A, Inoue A // *Materials Transactions*. – 2000. – Vol. 41(11). – P. 1372–1378.
42. Takeuchi A. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses / Takeuchi A, Inoue A. // *Mater. Sci. Eng: A*. – 2001. – Vol. 304–306. – P. 446–451.
43. Tong C.J. Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K.,

- Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – Vol. 36. – P. 1263–1271.
44. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys / Yeh, J.W. // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. – 2006. – Vol. 31. – P. 633–648.
45. Tong C.J. Mechanical performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements / Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – Vol. 36. – P. 1263–1271.
46. Zhou Y.J. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties / Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90. – P. 181904 (1–3).
47. Wen L.H. Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / Wen L.H., Kou H.C., Li J.S., Chang H., Xue X.Y., Zhou L. // *Intermetallics* – 2009. – Vol. 17. – P. 266–269.
48. Zhu J.M. Synthesis and properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiSix alloys / Zhu J.M., Fu H.M., Zhang H.F., Wang A.M., Li H., Hu Z.Q. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol. 527. – P. 7210–7214.
49. Chen S.T. Microstructure and properties of age-hardenable $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ alloys / Chen S.T., Tang W.Y., Kuo Y.F., Chen S.Y., Tsau C.H., Shun T.T., Yeh J.W. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol. 527. – P. 5818–5825.
50. Chuang M.H. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys / Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R., Lin S.J., Yeh J.W. // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – P. 6308–6317.
51. Chuang M.H. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ multicomponent alloy / Chuang M.H., Tsai M.H., Tsai C.W., Yang N.H., Chang S.Y., Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. // *Journal of Alloys Compounds*. – 2013. – Vol. 551. – P. 12–18.
52. Hemphill M.A. Fatigue behavior of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloys / Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuang A., Liaw P.K. // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60. – P. 5723–5734.

53. Hsu C.Y. On the superior hothardness and softening resistance of AlCoCr(x)FeMo(0.5)Ni high-entropy alloys / Hsu C.Y., Juan C.C., Wang W.R., Sheu T.S., Yeh J.W., Chen S.K. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528. – P. 3581–3588.
54. Senkov O.N. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 698–706.
55. Tsai M.H. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization / Tsai M.H., Wang C.W., Tsai C.W., Shen W.J., Yeh J.W., Gan J.Y., Wu W.W. // *Journal of Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158. – H1161–H1165.
56. Chou Y.L. Pitting corrosion of the high-entropy alloy Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in chloride-containing sulphate solutions / Chou Y.L., Wang Y.C., Yeh J.W., Shih H.C // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52. – P. 3481–3491.
57. Kao Y.F. Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi (x = 0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids / Kao Y.F., Lee T.D., Chen S.K., Chang Y.S. // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52. – P. 1026–1034.
58. Wang X.F. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys / Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. // *Intermetallics*. – 2007. – Vol. 15. – P. 357–362.
59. Zhang K.B. Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy / Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J. // *Journal of Alloys Compounds*. – 2010. – Vol. 502. – P. 295–299.
60. Kao Y.F. Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys / Kao Y.F., Chen S.K., Chen T.J., Chu P.C., Yeh J.W., Lin S.J. // *Journal of Alloys Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 1607–1614.
61. Lucas M.S. Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys / Lucas M.S., Mauger L., Munoz J.A., Xiao Y.M., Sheets A.O., Semiatin S.L.,

- Horwath J., Turgut Z. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. –Vol. 109. – P. 07E307 (3).
62. Singh S. Effect of decomposition of the Cr–Fe–Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties / Singh S., Wanderka N., Kiefer K., Siemsmeyer K., Banhart J. // *Ultramicroscopy*. – 2011. – Vol. 111. – P. 619–622.
63. Liu L. Microstructure and Magnetic Properties of FeNiCuMnTiSn_x High Entropy Alloys / Liu L., Zhu J.B., Li J.C., Jiang Q. // *Advanced Engineering Materials*. – 2012. –Vol. 14. – P. 919–922.
64. Ma S.G. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high–entropy alloy / Ma S.G., Zhang Y. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. –Vol. 532. – P. 480–486.
65. Zhang K.B. Effects of annealing treatment on properties of CoCrFeNiTiAl_x multi–component alloys / Zhang K.B., Fu Z.Y. // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 28. – P. 34–39.
66. Zhang Y. High–entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability / Zhang Y., Zuo T., Cheng Y., Liaw P.K. // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 1455. – P. 1–7.
67. Tian F.Y. Ab initio investigation of high–entropy alloys of 3d elements / Tian F.Y., Varga L.K., Chen N.X., Delczeg L., Vitos L. // *Physical Review B*. – 2013. –Vol. 87.
68. Wang W.R. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high–entropy alloys / Wang W.R., Wang W.L., Wang S.C., Tsai Y.C., Lai C.H., Yeh J.W. // *Intermetallics*. – 2012. –Vol. 26. – P. 44–51.
69. Chen S.K. Near–constant resistivity in 4.2–360 K in a B2 Al_{2.08}CoCrFeNi / Chen S.K., Kao Y.F. // *AIP Advances*. – 2012. –Vol. 2.
70. Chou H.P. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0≤x≤2) high–entropy alloys / Chou H.P., Chang Y.S., Chen S.K., Yeh J.W. // *Materials Science and Engineering: B*. – 2009. – Vol. 163. – P. 184–189.

71. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics / CRC Press: Boca Raton. – 2003. – 84th ed. – 2475p.
72. Gale W.F. Smithells Metals Reference Book / Gale W.F.; Totemeier T.C. // Butterworth–Heinemann: Oxford. – 2004. – 8th ed. – 2080p.
73. Shackelford J.F. Materials Science and Engineering Handbook / Shackelford J.F., Alexander W. // CRC Press: Boca Raton. – 2000. – 3rd ed. – 1980p.
74. Li Y. Superconductivity in a representative Zr-based bulk metallic glass / Li Y., Bai H.Y. J. // Non-Crystall Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 2378–2382.
75. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys / Inoue A. // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48. – P. 279–306.
76. Lu C.L. Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys / Lu C.L.; Lu S.Y.; Yeh J.W.; Hsu W.K. // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – Vol. 46. – P. 736–739.
77. J. Brillo. AlCoCrCuFeNi based high-entropy alloys: correlation between molar density and enthalpy of mixing in the liquid state / Yu. Plevachuk, J. Brillo, A. Yakymovych // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – Vol. 49(12). – P. 6544–6552.
78. Cutler M. Liquid Semiconductors / M. Cutler // New York: Academic Press. – 1977. – 256 p.
79. Карапетянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетянц // М.: Химия. – 1975. – 584 с.
80. Рабинович С. Г. Погрешности измерений / Рабинович С. Г. // Л.: Энергия. – 1978. – 260 с.
81. Swaroop S. N. Molecular exchange in liquid–vapour system in presence of inert gaz / S. N. Swaroop // Indian J.Phys. – 1974. – Vol. 48(8). – P. 744–745.
82. Циклис Д. С. Техника физико–химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Циклис Д. С. // М.: Химия. – 1976. – 431 с.
83. Грю Л. Э. Термическая диффузия в газах / Л. Э. Грю, Т.Л. Иббе. // М.: Гостехиздат. – 1956. – 183 с.

84. Хемингер В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хемингер, Г. Хете // М.: Химия. – 1990. – 176 с.
85. Sokolovskii V. Experimental Studies of Critical Phenomena in the Miscibility Gap of the Tl–Te System / V. Sokolovskii, V. Didoukh, M. Wobst, W. Hoyer // Phys. Status Solidi A. – 1992. – Vol. 134. – P. 133–136.
86. V. Sokolovskii. High temperature and high pressure measurements of electroconductivity and thermopower for Cu₂Se, Cu₂Te, In–Se and In–Te alloys / V. Sokolovskii, V. Sklyarchuk, V. Didoukh, Yu. Plevachuk // High Temp. Mat. Sci. – 1995. – Vol. 34. – P. 275–284.
87. Воробьев Ю. В. Методы исследования полупроводников / Ю. В. Воробьев, В. Н. Добровольский, В. И. Стриха. // К.: Выща школа. – 1988. – 232 с.
88. Самсонов Г. В. Нитриды / Самсонов Г. В. // Киев: Наукова думка. – 1969. – 296 с.
89. Verhoeven J. D. Thermodiffusion processes in liquid and gases / J. D. Verhoeven // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1968. – Vol. 342. – P. 1937–1956.
90. Ригни Д. Экспериментальные аспекты атомных транспортных свойств жидких металлов / Д. А. Ригни // Жидкие металлы / под. ред. Р. Эванса, Д. Гринвуда. // М.: Металлургия. – 1980. – С. 344–373.
91. Вейнберг Ф. Приборы и методы физического металловедения / Вейнберг Ф. // М: Мир. – 1973. – 427 с.
92. Plevachuk Yu. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semiconductors / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // Meas. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 12(1). – P. 23–26.
93. В. М. Склярчук. Преобразователь удельной электропроводимости расплавов / Б. И. Соколовский, В. М. Склярчук, В. П. Дидух, И. С. Ракус (СССР). – № 4301591/24–21; заявл. 07.09.87; опубл. 23.01.90, Бюл. № 3.
94. Соколовский Богдан Иванович. Исследование переходов полупроводник–металл в расплавах на основе теллура и селена: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.–мат. наук: специальность 01.04.07 “Физика твердого тела” / Богдан Иванович Соколовский // Львов. – 1982. – 24 с.

95. Якимович А. С. Флюктуації концентрації в подвійних металічних розплавах з обмеженою розчинністю компонент: дис. на здоб. наук. ступ. канд. фіз.-мат. наук: 01.04.13 / Якимович Андрій Стефанович. // Львів. – 2009. – 154с.
96. Глазов В.М. Методы исследования свойств жидких металлов и полупроводников / В.М. Глазов, М. Вобст, В.И. Тимошенко // М.: Металлургия. – 1989. – 384 с.
97. Б. І. Казаджан. Установка для измерения вязкости расплавов металлов и полупроводников / Б. І. Казаджан, В. М. Матвеев, Т. Б. Савич [и др.] // Теплофизика высоких температур – 1990. – Т. 28. – № 2. – С. 352–356.
98. Л.А. Булавін. Критичні явища розшарування у монотектичних та евтектичних ме-талевих розплавах / Л.А. Булавін, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук, А.І. Момот // Полтава: АСМІ. – 2010. – 336 с.
99. Сон Л.Д. Установка для измерения вязкости, поверхностного натяжения и плотности высокотемпературных расплавов / Л.Д. Сон, В.Е. Сидоров, П.С. Попель [и др.] // Труды X российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". – 2001. – Т. 2. – С. 47–50.
100. Химатулин М.Б. Система непрерывной записи колебаний крутильного вискозиметра / М.Б. Химатулин, В.П. Бескачко // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов : Труды X российской конференции, Екатеринбург, 14–16.09.2001. Российская академия наук, Институт металлургии уральского оделения РАН. – Екатеринбург–Челябинск.: Издательство ЮУрГУ. – 2001. – Т. 2. – С. 76–79.
101. А.А. Офенгенден. Способ определения фактической погрешности измерения вязкости / А.А. Офенгенден, Е.Н. Момот, В.З. Кисунько [и др.] // Расплавы. – 1992. – Т. 3. – С. 70–75.
102. Hopkins M.R. The determination of the viscosity of molten metals / M. R. Hopkins, T. C. Toye // Proc. Phys. Soc. B. – 1950. – Vol. 63(10). – P. 773–782.

103. Roscoe R. Viscosity determination by the oscillating vessel method I: Theoretical considerations / R. Roscoe // Proc. Phys. Soc. B. – 1958. – Vol. 72, № 4. – P. 576–584.
104. Швидковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов / Швидковский Е.Г. // М.: Гостехиздат. – 1955. – 207 с.
105. Kestin G. Theory of oscillation type viscometers: The oscillating cup. Part I / G. Kestin, G. F. Newell // Z. Angew. Math. Phys. – 1957. – Vol. 8(6). – P. 433–449.
106. Beckwith D. A. Theory of oscillation type viscometers: The oscillating cup. Part II / D. A. Beckwith, G. F. Newell // Z. Angew. Math. Phys. – 1957. – Vol. 8(6). – P. 450–465.
107. Knappwost A. Ein einfaches Verfahren zur Messung der Viskosität bei hohen Temperaturen / A. Knappwost // Z. Metallkde – 1948. – Bd. 39. – P. 314–318.
108. Knappwost A. A new method of high temperature viscosimetry by the method of oscillating hollow bodies / A. Knappwost // Z. Phys. Chem. – 1952. – Bd. 200. – P. 81–89.
109. Vollmann J. The viscosity of liquid Bi–Ga alloys / J. Vollmann, D. Riedel // J.Phys.: Condens. Matter. – 1996. – Vol. 8. – P. 6175–6184.
110. Швидковский Е. Г. Теория вискозиметра Мейера / Е. Г. Швидковский // Уч. Зап. МГУ, Физика. – 1944. – Т. 74. – С. 135–144.
111. Швидковский Е.Г. Вязкость расплавленных металлов. / Е.Г.Швидковский // Вестн. МГУ. – 1950. – Т. 12. – С. 43–60.
112. Бутов А. М. Вязкость сплавов системы свинец–олово / А. М Бутов, Л.С.Присс, Е. Г. Швидковский // Журн. техн. физ. – 1951. – Т. 21. – С. 1319–1324.
113. Wayne D. Monnery. Viscosity: A critical review of practical predictive and correlative methods / Wayne D. Monnery, William Y. Svrcek, Anil K. Mehrotra // Can. J. Chem. Eng. – 1995. – Vol. 73, №1. – P. 3–40.
114. Culpin M. F. The viscosity of liquid indium and liquid tin / M. F. Culpin // Proc. Phys. Soc. B. – 1957. – Vol. 70. – P. 1069–1078.

115. Brooks R.F. The measurement of viscosity of alloys – a review of methods, data and models / R.F. Brooks, A.T. Dinsdale, P.N. Queded // *Meas. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 16. – P. 354–362.
116. Kimura S. A review of measurement of thermophysical properties of silicon melt / S. Kimura, K. Terashima // *J. Cryst. Growth.* – 1997. – Vol. 180, №3–4. – P. 323–333.
117. T. H. Sasaki. Temperature dependence of the viscosity of molten silicon measured by the oscillating cup method / H. Sasaki, E. Tokizaki, K. Terashima [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34. – P. 3432–3436.
118. T. Yamasaki. Viscosity measurements for liquid Al–Ni–La and Al–Ni–Mm (Mm: Mischmetal) alloys by an oscillating crucible method / T. Yamasaki, S. Kanatani, Y. Ogino [et al.] // *J. Non–Cryst. Solids.* – 1993. – Vol. 156–158, №1. – P. 441–444.
119. Wang D. Oscillating Cup Viscosity Measurements of Aluminum Alloys: A201, A319 and A356 / D. Wang, R.A. Overfeld // *Int. J. Thermophysics.* – 2002. – Vol. 23, № 4. – P. 1063–1076.
120. Handbook of Physico–chemical properties at high temperature / ed. By Y. Kawai and Shiraishi – Tokyo: ISIJ. – 1988. – 200 p.
121. В. П. Бескачко. Моделирование экспериментов по измерению вязкости методом Швидковского / В. П. Бескачко, Г. П. Вяткин, Е. А. Уткин [и др.] // *Расплавы.* – 1990. – Т. 2. – С. 57–64.
122. Офенгенден А. А. Оценка максимальной погрешности измерений вязкости / А. А. Офенгенден, Л. Д. Кулешова, В. З. Кисунько // *Расплавы.* – 1990. – Т. 4. – С. 12–16.
123. Установка для измерения вязкости, поверхностного натяжения и плотности высокотемпературных расплавов: Труды X российской конф. [“Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”]. (14–18 нояб. 2001 г.) / РАН, Южно–Уральский государственный университет. // Челябинск.: Издательство ЮУрГУ. – 2001. – 210 с.

124. R.F. Brooks. Measurement of the viscosities of metals and alloys with an oscillating viscometer / R.F. Brooks, A.P. Day, R.J.L. Andon [et al.] // High. Temp. High. Press. – 2001. – Vol. 33 – P. 73–82.
125. Vollman J. Automated oscillating cup viscometer for high temperature measurements / J. Vollman, F. Herwig, M. Wobst // Exp. Techn. Phys. – 1991. – Vol. 39, №6. – P. 527–531.
126. Система непрерывной записи колебаний крутильного вискозиметра: Труды X российской конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (14–18 нояб. 2001 г.) / РАН, Южно–Уральский государственный университет. // Челябинск.: Издательство ЮУрГУ. – 2001. – 210 с.
127. Способ определения фактической погрешности измерения вязкости / А.А.Офенгенден, Е. Н. Момот, В. З. Кисунько [и др.] // Расплавы. – 1992. – №3. – С. 70–75.
128. Sklyarchuk V. A modified steady state apparatus for thermal conductivity measurements of liquid metals and semiconductors / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk // Meas. Sci. Technol. – 2005. – Vol. 16, № 2. – P. 467–471.
129. Herlach D.M. Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification / D.M. Herlach, R.F. Cochrane, I. Egry, H.J. Fecht and A.L. Greer // Int. Mater. Rev. – 1993. – Vol. 38. – P. 273–347.
130. N. Cusack. A Note on the Resistivity of Liquid Alkali and Noble Metals / N. Cusack, J. E. Enderby. // Proceedings of the Physical Society. – 1960. – Vol. 75(3) – P. 395–401.
131. М.В. Дуфанець. Структурно–чутливі властивості бінарних підсистем на основі Cu високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb / М.В. Дуфанець, В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук // Український фізичний журнал. – 2020. – Vol. 65(12). – P. 1082–1086.
132. N. Wang. Shell phase selection and layer numbers of core–shell structure in monotectic alloys with stable miscibility gap / N. Wang, L. Zhang, and Y. P. Zheng // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 538. – P. 224–229.

133. C. Sanabria. A new understanding of the heat treatment of Nb–Sn superconducting https://www.researchgate.net/publication/316317422_A_new_understanding_of_the_heat_treatment_of_Nb3Sn_superconducting_wires
134. Brillo J. Density Determination of Liquid Copper, Nickel, and Their Alloys / J. Brillo and I. Egry // *Int. J. Thermophys.* – 2003. – Vol. 24. – P. 1155–1170.
135. Y.P. Wang. Solid Solution or Intermetallics in a High–Entropy Alloy / Y.P. Wang, B.Sh. Li, Zh.F. Heng // *Advanced Engineering Materials.* – 2009. – Vol. 11(8). – P. 641– 644.
136. O.N. Senkov. Mechanical Properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 11. – P. 698– 706.
137. Mudry S. Viscosity of Bi–Zn liquid alloys / Mudry S., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Yakymovych A. // *J. Non–Cryst. Solids.* – 2008. – Vol. 354. – P. 4415–4417.
138. Yu. Plevachuk. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semiconductors / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // *Meas. Sci. Technol.* – 2001. – Vol. 12(1). – P. 23–26.
139. N. Mott. Electronic Processes in Non–Crystalline Materials / N.Mott, E.Davis // *Kristall und Technik.* – 1971. – Vol. 7(4). – P. K55–K56.
140. O.A. Chikova. Viscosity of HighEntropy Melts in Cu–Sn–Pb–Bi–Ga, G–Sn, Cu–Pb, Cu–Ga, and Cu–Bi Equiatomic Compositions / O.A. Chikova, V.S. Tsepelev, V.V. V'yukhin // *Russian Journal of Non–Ferrous Metals.* – 2015. – Vol. 56, № 3. – P. 246–250.
141. J–G. Gasser. Electrical Resistivity and Structure of Liquid Cu–Pb Alloys / C. Chaib, J–G. Gasser // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1988. – Vol. 156. – P. 483–487.
142. Brillo J. Density and excess volume of liquid copper, nickel, iron, and their binary alloys / J. Brillo and I. Egry // *Z. Metallkunde.* – 2004. – Vol. 95. – P. 691–697.

143. М.В. Карпець. 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. – С. 46–52.
144. М.В. Карпець. Мікроструктура і фізико–механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFex / М.В. Карпець, О.М. Мисливченко, О.С. Макаренко, М.О. Крапівка, В.Ф. Горбань // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 3. – С. 661–665.
145. С.А. Фирстов. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, А.О. Андреев, Н.А. Крапивка // Наука та інновації. – 2013. – Т. 9, № 5. – С. 32–39.
146. С.А. Фирстов. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, Н.И. Даниленко, М.В. Карпец // Проблемы прочности. –2010. – Т. 5. – С. 187–198.
147. Tong C.J. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high–entropy alloy system with multiprincipal elements / C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin and S.Y. Chang // Metallurgical and Materials Transaction A. – 2005. – Vol. 36A. – P. 881–893.
148. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfullung der Atome / L.Vegard // Z. Phys. – 1921. – Vol. 5. – P. 17–26.
149. Ю. Плевачук. Густина і молярний об'єм високоентропійних сплавів / Ю. Плевачук, В. Склярчук, І. Штаблавий, А. Якимович, М. Дуфанець // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т. 54. – Р. 64–73.
150. Watanabe M. Densities of Fe–Ni melts and thermodynamic correlations / M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51. – P. 3303–3310.
151. Kobatake H. Density and thermal expansion of Cr–Fe, Fe–Ni, and Cr–Ni binary liquid alloys / H. Kobatake and J. Brillo // Journal of Materials Science. – 2013. – Vol. 48. – P. 4934–4941.

152. Brillo J. Density and Surface Tension of Liquid Ternary Ni–Cu–Fe Alloys / J. Brillo, I. Egry and T. Matsushita // *Int. J. Thermophys.* – 2006. – Vol. 27. – P. 1778–1791.
153. М. Дуфанець. Електропровідність і термоЕРС високоентропійних сплавів системи AlCoCrCuFeNi у рідкому стані / М. Дуфанець, Ю. Плевачук, В. Склярчук // *ЖФД.* – 2021. (в друці).
154. Л.А. Булавін. Перехід метал–неметал в іонно–електронних рідинах / Л.А. Булавін, Б.І. Соколовський, Ю.О. Плевачук, В.М. Склярчук. // К.: АСМІ. – 2008. – 312с.
155. B.S. Murty. Decomposition in multi–component AlCoCrCuFeNi high–entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart // *Acta Materialia.* – 2011. – Vol. 59. – P. 182–190.
156. V.K. Pecharsky. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials / V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij // Springer. – 2005. – 713p.
157. Yu. Plevachuk. Structural–phase state of nanocrystalline Al–based high–entropy alloys with transition elements / V Sklyrchuk, Yu. Plevachuk, M. Dufanets, S. Mudry, Yu. Kulyk // In: Proc. Conf. UKRCON–2019, 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering Lviv. Ukraine. UKRAINE SECTION July 2 – 6. – 2019. – P. 538–541.
158. J. B. Mann. Configuration Energies of the Main Group Elements / J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen // *Journal of the American Chemical Society.* – 2000. – Vol. 122. – P. 2780–2783.
159. S. Ng. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Ng, C. Guo, J. Lu, C.T. Liu // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – Vol. 109. – P. 103505(1–5).

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, що відображають основні наукові результати дисертації

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

1. **M. Dufanets**. The structural and thermodynamic analysis of phase formation processes in equiatomic AlCoCuFeNiCr high entropy alloys / **M. Dufanets**, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, Y. Kulyk, S. Mudry. // J. of Mater Eng and Perform. –2020. – Vol. 29. – P. 7321–7327. (особистий внесок: авторка взяла участь в експериментальних дослідженнях структури та мікроструктури, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті)
2. Yu. Plevachuk. The liquid AlCu4TiMg alloy: thermophysical and thermodynamic properties / Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, G. Pottlacher, T. Leitner, P. Švec Sr., P. Švec, L. Orovcik, **M. Dufanets**, A. Yakymovych. // High Temperatures–High Pressures. – 2020. – Vol. 49(1–2). – P. 61–73. (особистий внесок: дисертантка провела експериментальні вимірювання термоЕРС, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів)
3. **M. Dufanets**. Thermophysical properties of multicomponent model high-entropy melts / **M. Dufanets**, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk. // Journal of Physical Studies. – 2020. – Vol. 24(4). – P. 4602 (1–4). (особистий внесок: авторка синтезувала зразки, провела експериментальні вимірювання електропровідності, термоЕРС та в'язкості, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті)
4. **М.В. Дуфанець**. Структурно-чутливі властивості бінарних підсистем на основі Cu високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb / **М.В. Дуфанець**, В.М. Склярчук, Ю.О. Плевачук. // Український фізичний журнал. – 2020. – Vol. 65(12). – P. 1082–1086. (особистий внесок: авторка синтезувала зразки, провела експериментальні вимірювання електропровідності, термоЕРС та в'язкості, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті)

5. V. Sklyarchuk. Structural-Phase State of Nanocrystalline Al-based High-Entropy Alloys with Transition Elements / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, S. Mudry, **M. Dufanets**, Y. Kulyk. // 2019 IEEE 2nd Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering Lviv, Ukraine UKRAINE SECTION July 2 – 6, 2019 UKRCON–2019. – P. 538–541. (особистий внесок: дисертантка синтезувала зразки, взяла участь в експериментальних дослідженнях структури, здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, написала статтю)
6. Ю. Плевачук. Густина і молярний об'єм високоентропійних сплавів / Ю. Плевачук, В. Склярчук, І. Штаблавий, А. Якимович, **М. Дуфанець**. // Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2017. – Т. 54. – С. 64 – 73. (особистий внесок: авторка здійснила обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяла участь у написанні статті)
7. V. Sklyarchuk. Structure-sensitive properties of model high-entropy liquid alloys / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, **M. Dufanets**. // Visnyk of the Lviv University. Series Physics. – 2016. – Issue 52. – P. 91–101. (особистий внесок: авторка взяла участь в обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів)
8. В.М. Склярчук. Розрахунок в'язкості розплавів системи Al-Cu / В.М. Склярчук, А.С. Якимович, **М.В. Дуфанець**. // Металлофізика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30. – С. 313–319. (особистий внесок: авторка взяла участь в обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів)

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. І. П. Паздрій. Структурні критерії формування фазового складу еквіатомних сплавів та його вплив на механічні властивості / І. П. Паздрій, **М. В. Дуфанець** // 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.

2. **Dufanets M.** Formation of metal nanoclusters in Al–based high-entropy alloys with transition elements / **Dufanets M.**, Plevachuk Yu., Sklyrchuk V., Kulyk Yu // Abstracts of International Research and Practice Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2020), Lviv, Ukraine, August 26-29. – 2020. – P. 358 (стендова доповідь).
3. **M. Dufanets.** Structural and microstructure of Al–based high-entropy alloys with transition elements / **M. Dufanets**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // Abstracts of XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17-19. – 2020. – P. 49 (стендова доповідь).
4. **M. Dufanets.** Viscosity and electrophysical properties of the Cu–Pb system – a component for modelling high-entropy alloys / **M. Dufanets**, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk // Abstracts of XIV International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, September 22-26. – 2019. – P. 78 (стендова доповідь).
5. V. Sklyarchuk. Formation of nanocrystalline structure in high-entropy alloys / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, **M. Dufanets**, Yu. Kulyk // Abstracts of 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019), Lviv, Ukraine August 27-30. – 2019. – P. 675 (стендова доповідь).
6. **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).

Відомості про представлення результатів дисертації на конференціях особисто здобувачем

Усні доповіді:

- Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика”. – Львів, Україна, 2019

Стендові доповіді:

- 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO–2019. 27–30.08.2019. Lviv, Ukraine
- XIV International conference on Crystal Chemistry OF Intermetallic CompoundS, Lviv, September 22–26,2019
- XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Lviv, June 17–19,2020
- International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO–2020), 26–29 August 2020