

АНОТАЦІЯ

Смельянченко В. В. Формування високоентропійних сплавів в умовах швидкого охолодження розплаву при лазерному легуванні металів. – 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, 2023.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному дослідженню структурно-фазового стану, розрахунку температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделюванню процесів кристалізації у високоентропійних сплавах систем Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni при отриманні їх методом лазерного легування.

Потреба у використанні нових металевих матеріалів із високими фізико-механічними властивостями та експлуатаційними характеристиками, що забезпечать необхідну надійність роботи готових виробів в екстремальних умовах, завжди була актуальною для розвитку сучасної техніки. Традиційний підхід у створенні нових металевих сплавів полягає у виборі одного матеріалу в якості основного і його подальшого легування з метою отримання бажаної комбінації механічних та технологічних властивостей. В результаті застосування такого принципу створено велику кількість сплавів на основі одного компоненту, зокрема сталі, мідні, алюмінієві, титанові сплави тощо. Означений метод розробки матеріалів є суттєво обмеженим з точки зору потенційного застосування одержаних металевих сплавів, навіть у випадках коли для покращення властивостей додають значну кількість легуючих елементів. Відносно нова концепція багатоконпонентних аморфних сплавів також базувалася на виборі одного принципового елементу (Pd, Ln, Zr, Fe, Mg). Однак збільшення кількості легуючих елементів суттєво ускладнює структуру сплаву

внаслідок численних фазових перетворень і сприяє утворенню інтерметалевих сполук, які є причиною крихкості.

Високоентропійні сплави мають підвищені у порівнянні з традиційними сплавами значення ентропії змішування, що досягаються 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 твердих розчинів 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. Високоентропійні сплави характеризуються низькими у порівнянні з традиційними сплавами значеннями коефіцієнтів дифузії, значними твердістю і зносостійкістю, стійкістю до окислення, а також високими корозійною та радіаційною стійкістю, що дозволяє значно розширити область їхнього застосування.

Переважає більшість відомих ВЕСів була одержана методами вакуумно-дугової плавки, або плавки в атмосфері аргону. Проте у багатьох випадках доцільним є створення не об'ємних ВЕСів, а локальних покриттів з підвищеними механічними властивостями. Серед відомих методів одержання таких покриттів лазерне легування є одним з найбільш перспективних внаслідок високої технологічності процесу.

При дослідженнях ВЕСів, одержаних методом лазерного легування, на особливу зацікавленість заслуговують сплави, у яких формується суміш ОЦК та ГЦК – фаз, оскільки високі швидкості охолодження можуть впливати на кількісне співвідношення між фазами з різними кристалічними ґратками, а структура сплавів безпосередньо впливає на їх властивості. ВЕСи на основі

ГЦК твердого розчину характеризуються низькою міцністю та високою пластичністю, а ВЕСи з ОЦК структурою навпаки - високою міцністю й низькою пластичністю. До таких ВЕСів відносяться сплави системи Co-Cr-Fe-Ni, леговані Al та Cu, які характеризуються оптимальним поєднанням твердості, міцності та корозійної стійкості, що створює можливість використовувати їх як промислові інструменти в машинобудівній та металургійній промисловостях. Тому актуальним завданням є створення критеріїв і методів прогнозування кристалічної структури ВЕСів з урахування характерних для лазерного легування швидкостей охолодження та гетерогенного характеру процесів зародкоутворення і кристалізації задля одержання сплавів з наперед заданими властивостями.

В роботі було проведено експериментальне дослідження фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей чотирьох-, п'яти- та шестикомпонентних ВЕСів, одержаних методом лазерного легування евіатомними сумішами порошків перехідних металів на поверхні технічно чистих алюмінію та заліза, розрахунок температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання процесу кристалізації для високоентропійних сплавів систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni при лазерному легуванні. 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 практичного використання цього класу сплавів - створення захисних покриттів на виробках з промислових сплавів у локальних місцях з високим ступенем адгезії. Об'єктом дослідження було формування типових для ВЕСів фаз в умовах високих швидкостей охолодження розплаву, характерних для лазерного легування. Предметом дослідження було встановлення фізичних закономірностей впливу кінетичних факторів та хімічного складу на процеси формування структури і механічні властивості ВЕСів.

Перший розділ носить оглядовий характер і присвячений висвітленню літературних відомостей про структуру та фізичні властивості високоентропійних сплавів. Значна увага приділена впливу кінетичних факторів на процеси структуроутворення ВЕСів, розглянуто критерії формування твердих розчинів у високоентропійних сплавах. Як результат проведеного огляду, у висновках до цього розділу підкреслено мету та актуальність роботи.

Другий розділ дисертаційної роботи стосується опису методики експериментальних та теоретичних досліджень. Детально описано методи і обладнання, які були використані під час проведення XRD та EDS аналізу, оптичної та електронної мікроскопії, наведено методики теоретичних розрахунків температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання процесів кристалізації у високоентропійних сплавах різних систем при отриманні їх методом лазерного легування.

У третьому розділі досліджено фазовий склад, структуру та механічні властивості ВЕСів систем Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, одержаних методом лазерного легування поверхні технічно чистих алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошків перехідних металів. Окрім того, було виконано спробу одержання ВЕС-покривів на поверхні титанових сплавів ВТ1-0 та ВТ-6 та вивчено структуру поверхневих шарів після лазерної обробки в різних газових атмосферах: азоту, повітря та аргону.

У четвертому розділі було здійснено розрахунок температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання процесів кристалізації у високоентропійних сплавах систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni при отриманні їх методом лазерного легування.

Основні наукові результати, що одержані у дисертаційній роботі, формулюються наступним чином.

Встановлено, що лазерне легування алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошків перехідних металів є ефективним методом одержання на їх

поверхні високоадгезійних покриттів, що містять типові для високоентропійних сплавів фази та мають підвищені значення мікротвердості.

Вперше показано, що при лазерному легуванні алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошків перехідних металів відбувається формування дисперсних структур з типовими для високоентропійних сплавів багатокомпонентними розчинами заміщення на базі ОЦК та ГЦК ґраток; це призводить до суттєвого підвищення мікротвердості поверхневих шарів порівняно з матричними значеннями.

Встановлено, що внаслідок високої температури плавлення матриці при лазерному легуванні поверхневих шарів технічно чистого титану еквіатомними сумішами порошків перехідних металів формування багатокомпонентних твердих розчинів заміщення, характерних для високоентропійних сплавів, не відбувається навіть за умов охолодження розплаву зі швидкостями $10^4 \dots 10^5$ К/с.

Показано, що лазерна обробка технічно чистого титану VT1-0 та титанового сплаву VT-6 в атмосферах повітря та азоту викликає зростання мікротвердості в зоні лазерної обробки внаслідок комплексного впливу трьох факторів: підвищення ступеня дисперсності структури, утворення нітридів та пересичених твердих розчинів втілення азоту та кисню у ґратці α -титану.

Вперше запропоновано модель, що враховує реальні умови охолодження розплаву і гетерогенний характер зародкоутворення при лазерному легуванні, та дає можливість більш коректно розрахувати температурні залежності часу зародкоутворення для конкуруючих фаз і встановити критичні швидкості охолодження для сплавів системи Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni.

Проаналізовано вплив хімічного складу сплавів систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni на значення критичних швидкостей охолодження розплаву. Вперше показано, що інтервали швидкостей охолодження розплаву, при яких відбувається формування однофазного чи двофазного станів, можуть змінюватися в досить широких межах.

Показано, що зменшення вмісту алюмінію в сплавах системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni призводить до зниження частки закристалізованого об'єму ГЦК фази, на відміну від сплавів системи Al-Co-Cr-Fe-Ni, в яких частка ГЦК фази зростає зі зменшенням вмісту алюмінію.

Вперше теоретично встановлено кореляцію між густиною центрів гетерогенної кристалізації та об'ємною часткою ГЦК фази у сплавах систем Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni. Показано, що збільшення густини центрів гетерогенної кристалізації призводить до зростання об'ємної частки ГЦК фази.

Ключові слова: високоентропійні сплави, ентропія, лазерне легування, критична швидкість, структура, мікроструктура, твердий розчин, гетерогенна кристалізація, рентгенівський фазовий аналіз.

ABSTRACT

***Yemelianchenko V.V.* Formation of high-entropy alloys under conditions of rapid cooling of the melt during laser alloying of metals.** – Manuscript copyright.

Thesis for the Doctor of Philosophy, speciality 105 "Applied physics and nanomaterials" (10 - Natural sciences). – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to the experimental study of the structural phase state, the calculation of the nucleation time temperature dependence for competing phases, and the modeling of crystallization processes in high-entropy alloys of the Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr- Cu-Fe-Ni systems obtained by laser alloying.

The need to use new metal materials with high physical and mechanical properties and operational characteristics, which will ensure the necessary reliability of finished products in extreme conditions, has always been relevant for the development of modern technology. The traditional approach to the creation of new metal alloys consists in choosing one material as the main one and its subsequent alloying in order to obtain the desired combination of mechanical and technological properties. As a result of the application of this principle, a large number of alloys based on one component have been created, including steel, copper, aluminum, titanium alloys, etc. The specified method of materials development is significantly limited from the point of view of the potential application of the obtained metal alloys, even in cases where a significant amount of alloying elements are added to improve the properties. The relatively new concept of multicomponent amorphous alloys was also based on the selection of one principle element (Pd, Ln, Zr, Fe, Mg). However, an increase in the number of alloying elements significantly complicates the structure of the alloy due to numerous phase transformations and contributes to the formation of intermetallic compounds, which are the cause of brittleness.

High-entropy alloys have higher mixing entropy values compared to traditional alloys, which are achieved due to an increase in the number of constituent elements (from 5 or more), the concentration of which can vary from 5 to 35 at. %. Such alloys consist of solid solutions (simple crystal structure BCC, FCC) and have improved mechanical properties.

Stabilization of solid solutions and prevention of the formation of intermetallic compounds during the crystallization process is ensured by the high entropy of mixing in the initial liquid state. Entropy during the formation of a solid solution increases with the growth of the number of elements according to the Boltzmann hypothesis. High-entropy alloys are characterized by low values of diffusion coefficients compared to traditional alloys, significant 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 vast majority of known HEAs were produced by methods of vacuum-arc melting, or melting in an argon atmosphere. However, in many cases, it is expedient to create local coatings with increased mechanical properties rather than bulk wind turbines. Among the known methods of obtaining such coatings, laser alloying is one of the most promising due to the high manufacturability of the process.

Alloys in which a mixture of BCC and FCC phases is formed are of particular interest when studying HEAs obtained by laser alloying, since high cooling rates can affect the quantitative ratio between phases with different crystal lattices, and the structure of alloys directly affects their properties. HEAs based on FCC solid solution are characterized by low strength and high plasticity, and HEAs with BCC structure, on the contrary, have high strength and low plasticity. Such HEAs include alloys of the Co-Cr-Fe-Ni system alloyed with Al and Cu, which are characterized by an optimal combination of hardness, strength and corrosion resistance, which makes it possible to use them as industrial tools in the machine-building and metallurgical industries. Therefore, an urgent task is to create criteria and methods for predicting the crystal structure of HEAs, taking into account the

cooling rates typical for laser alloying and the heterogeneous nature of the nucleation and crystallization processes in order to obtain alloys with predetermined properties.

The work carried out an experimental study of the phase composition, microstructure, and mechanical properties of four-, five-, and six-component HEAs obtained by the method of laser alloying with equiatomic mixtures of transition metal powders on the surface of technically pure aluminum and iron, the calculation of the temperature dependence of the nucleation time for competing phases and modeling of the crystallization process for high-entropy alloys of the Al-Co-Cr-Fe-Ni and Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni systems during laser alloying. The scientific results obtained in the work and the established physical regularities are of practical interest in the creation of methodological and scientific foundations for the development of high-entropy alloys for purposeful management of their structure and properties, as well as the practical use of this class of alloys - the creation of protective coatings on products from industrial alloys in local places with high degree of adhesion. The object of the research was the formation of phases typical for HEAs in the conditions of high cooling rates of the melt, characteristic of laser alloying. The subject of the study was the establishment of physical regularities of the influence of kinetic factors and chemical composition on the processes of structure formation and mechanical properties of HEAs.

The first section is dedicated to highlighting the literature on the structure and physical properties of high-entropy alloys. Considerable attention is paid to the influence of kinetic factors on the structure formation processes of HEAs, the criteria for the formation of solid solutions in high-entropy alloys are considered. As a result of the review, the conclusions to this section emphasize the purpose and relevance of the work.

The second section of the dissertation concerns the description of the methodology of experimental and theoretical research. The methods and equipment that were used during XRD and EDS analysis, optical and electron microscopy are described in detail, the methods of theoretical calculations of nucleation time temperature dependences for

competing phases and modeling of crystallization processes in high-entropy alloys of various systems when obtained by laser alloying are given.

In the third chapter, the phase composition, structure, and mechanical properties of the Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni, and Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni systems, obtained by the method of surface laser alloying of technically pure aluminum and iron with equiatomic mixtures of transition metal powders. In addition, an attempt was made to obtain HEAs-coatings on the surface of titanium alloys VT1-0 and VT-6, and the structure of the surface layers after laser treatment in different gas atmospheres: nitrogen, air, and argon was studied.

In the fourth chapter, the temperature dependence of the nucleation time for competing phases was calculated and the crystallization processes were modeled in high-entropy alloys of the Al-Co-Cr-Fe-Ni and Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni systems when obtained by the laser alloying method.

The main scientific results obtained are formulated as follows.

It has been established that laser alloying of aluminum and iron with equiatomic mixtures of transition metal powders is an effective method for obtaining highly adhesive coatings on their surface containing phases typical for high-entropy alloys and having increased values of microhardness.

It was shown for the first time that during laser alloying of aluminum and iron with equiatomic mixtures of transition metal powders, dispersed structures with multicomponent substitution solutions based on BCC and FCC lattices, typical of high-entropy alloys, are formed; this leads to a significant increase in the microhardness of the surface layers compared to the matrix values.

It was established that due to the high melting temperature of the matrix during laser alloying of the technically pure titanium surface layers with equiatomic mixtures of transition metal powders, the formation of multicomponent substitution solid solutions, typical for high-entropy alloys, does not occur even under conditions of 104...105 K/s melt cooling rates.

It is shown that laser treatment of technically pure titanium VT1-0 and titanium alloy VT-6 in air and nitrogen atmospheres causes an increase in microhardness in the laser treatment zone due to the complex effect of three factors: an increase in the structure dispersion degree, the formation of nitrides and supersaturated embodiment solid solutions of nitrogen and oxygen in the α -titanium lattice.

For the first time, a model is proposed that takes into account the real conditions of melt cooling and the heterogeneous nature of nucleation during laser alloying, and makes it possible to more correctly calculate the nucleation time temperature dependence for competing phases and establish critical cooling rates for alloys of the Al-Co-Cr-Fe-Ni and Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni systems.

The influence of the Al-Co-Cr-Fe-Ni and Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni alloys chemical composition on the value of critical melt cooling rates is analyzed. It was shown for the first time that the intervals of melt cooling rates at which single-phase or two-phase states are formed can vary within fairly wide limits.

It is shown that a decrease in the aluminum content in alloys of the Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni system leads to a decrease in the fraction of crystallized volume of the fcc phase, in contrast to alloys of the Al-Co-Cr-Fe-Ni system, in which the fraction of fcc phase increases with decreasing aluminum content.

For the first time, a correlation between the heterogeneous crystallization centers density and the volume fraction of the FCC phase in alloys of the Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni system was established theoretically. It is shown that an increase in the density of heterogeneous crystallization centers leads to an increase in the FCC phase volume fraction.

Key words: high-entropy alloys, entropy, laser alloying, critical cooling rate, structure, microstructure, solid solution, heterogeneous crystallization, X-ray phase analysis.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. V. V. Girzhon, **V. V. Yemelianchenko**, O. V. Kushch, I. O. Bykov. Laser Nitriding of Titanium Alloys / // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2020. Vol. 42. P. 553 – 563.
<https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0553>
2. V. V. Girzhon, **V. V. Yemelianchenko**, O. V. Smolyakov. Structure of High-Entropy AlCoCrFeNi Alloy Obtained by Laser Alloying // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2021. Vol. 43. P. 399 – 406.
<https://doi.org/10.15407/mfint.43.03.0399>
3. V. V. Girzhon, **V. V. Yemelianchenko**, O. V. Smolyakov. Structure of High-Entropy CoCrFeNi Alloy Obtained by Laser Alloying // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2022. Vol. 44. P. 725 – 733.
<https://doi.org/10.15407/mfint.44.06.0725>
4. V. V. Girzhon, **V. V. Yemelianchenko**, O. V. Smolyakov, A. S. Razzokov. Analysis of structure formation processes features in high-entropy alloys of Al-Co-Cr-Fe-Ni system during laser alloying /// Results in Materials. 2022. Vol. 15. 100311.
<https://doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100311>
5. V. V. Girzhon, **V. V. Yemelianchenko**, O. V. Smolyakov. High entropy coating from AlCoCrCuFeNi alloy, obtained by laser alloying / // Acta Metallurgica Slovaca. 2023. Vol. 29. P. 44 – 49.
<https://doi.org/10.36547/ams.29.1.1710>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. **В.В. Ємельянченко**, В.В. Гіржон, О.В. Кушч. Лазерна обробка титанових сплавів у різних газових середовищах. Збірник тез Міжнародної конференції

студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2019», Львів, Україна, С. А7 (усна доповідь).

7. **В.В. Ємельянченко, В.В. Гіржон, О.В. Смоляков.** Структура високоентропійного сплаву AlCoCrFeNi, отриманого методом лазерного легування. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2020», Львів, Україна, С. А18 (усна доповідь).
8. **В.В. Гіржон, В.В. Ємельянченко, О.В. Смоляков.** Покриття з високоентропійного сплаву системи Co-Cr-Fe-Ni, одержане методом лазерного легування. Матеріали III Всеукраїнської конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології.» (СММТ-2021), Київ, Україна, С. 38 (усна доповідь).
9. **В.В. Ємельянченко, В.В. Гіржон, О.В. Смоляков.** Структура високоентропійного сплаву CoCrFeNi, отриманого методом лазерного легування. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2021», Львів, Україна, С. А5 (усна доповідь).
10. **В.В. Ємельянченко, В.В. Гіржон, О.В. Смоляков.** Високоентропійне покриття зі сплаву системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni одержане методом лазерного легування. Збірник тез Міжнародної конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2022», Львів, Україна, С. А4 (усна доповідь).