

Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СМЕЛЬЯНЧЕНКО ВЛАДИСЛАВ ВАСИЛЬОВИЧ

УДК538.9

ДИСЕРТАЦІЯ

**«ФОРМУВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ В УМОВАХ
ШВИДКОГО ОХОЛОДЖЕННЯ РОЗПЛАВУ ПРИ ЛАЗЕРНОМУ
ЛЕГУВАННІ МЕТАЛІВ»**

10 «Природничі науки»

105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

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

_____ В.В. Ємельянченко

Наукові керівники:

Штаблавий Ігор Іванович, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів, доцент

Гіржон Василь Васильович, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», професор

Львів – 2023

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 принципного 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-покриттів на поверхні титанових сплавів VT1-0 та VT-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. Куц. 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).

ЗМІСТ

ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	26
1.1 Загальна характеристика ВЕСів.....	26
1.1.1 Термодинамічні передумови утворення багатоконпонентних сплавів.....	26
1.1.2 Напівемпіричні критерії формування твердих розчинів заміщення.....	30
1.2 Характерні особливості високоентропійних систем.....	34
1.3 Структура ВЕСів.....	36
1.4 Методи одержання високоентропійних матеріалів.....	39
1.5 Фізичні властивості ВЕСів.....	41
1.6 Вплив швидкостей охолодження розплаву на процеси структуроутворення ВЕСів.....	45
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	53
2.1 Вибір матеріалів для дослідження.....	53
2.2 XRD-фазовий аналіз.....	55
2.3 Металографічний аналіз.....	57
2.4 Растрова електронна мікроскопія.....	58
2.5 Вимірювання мікротвердості.....	58
2.6 Теоретичні розрахунки.....	59
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ВЕСІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ МЕТАЛІВ	63
3.1 Особливості формування структури високоентропійного сплаву CoCrFeNi.....	64
3.2 Структура п'ятикомпонентного сплаву AlCoCrFeNi.....	73

3.3 Фазовий склад шестикомпонентного сплаву AlCoCrCuFeNi.....	81
3.4 Структурні особливості поверхневих шарів титанових сплавів після ЛО.....	86
Висновки до розділу 3.....	104
РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ РОЗПЛАВУ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ВЕС-ПОКРИТТІВ.....	106
4.1 Розрахунки температурних залежностей критичного часу зародкоутворення для багатоконпонентних твердих розчинів заміщення систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni.....	107
4.2 Моделювання процесу кристалізації сплавів системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni при їх одержанні методом лазерного легування.....	119
Висновки до розділу 4.....	130
ВИСНОВКИ.....	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	133
ДОДАТОК А. Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	148

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ВЕС – високоентропійні сплави
- ОЦК – об’ємноцентрована кубічна ґратка
- ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка
- XRD – рентгенівський фазовий аналіз
- SEM – скануюча електронна мікроскопія
- ТЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія
- EDS – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
- VEC – концентрація валентних електронів
- ЛЛ – лазерне легування
- ЗЛЛ – зона лазерного легування
- ЛО – лазерна обробка
- ЗЛД – зона лазерної дії

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Постійно зростаючі потреби сучасного технологічного процесу в нових конструкційних металевих матеріалах з заздалегідь заданою структурою та, як наслідок, необхідними експлуатаційними характеристиками спонукають до пошуку нетрадиційних підходів до дослідження та створення нових класів функціональних сплавів.

Історично у різних галузях промисловості широкого використання набули сплави, що базуються переважно на одному основному елементі до якого додають певну кількість легуючих елементів з метою покращення його властивостей (широко відомі сплави на основі заліза, міді, алюмінію, титану тощо). Означений підхід є досить лімітованим, що в свою чергу суттєво обмежує сфери застосування традиційних сплавів. Сформульована за останні кілька десятиліть концепція створення багатокомпонентних аморфних сплавів також базувалася на використанні одного основного елемента (Pd, Ln, Zr, Fe, Mg). Збільшення кількості легуючих елементів в цьому випадку ускладнює структуру сплаву внаслідок численних фазових перетворень і сприяє утворенню інтерметалевих сполук, які є причиною крихкості.

Суттєвого покращення фізико-механічних властивостей металевих матеріалів можна досягти за рахунок субмікроструктурної, нанокристалічної чи нанофазової структури. Для формування таких структур було розроблено низку способів, зокрема, термічних, таких як швидке загартування з розплаву, і термомеханічних, застосування різних поєднань відпалів і великих деформацій. Такі методи дали можливість конструювати оптимальні структурні стани і керувати різними властивостями матеріалів у широких межах.

Останнім часом у наукових колах суттєво зріс інтерес до нового класу сплавів, так званих високоентропійних, що містять декілька (від 5 до 13) основних елементів з еквіатомним або близьким до нього вмістом. Такі сплави

зазвичай складаються з багатокомпонентних твердих розчинів заміщення з простими кристалічними структурами і характеризуються унікальним поєднанням властивостей. Певні композиції таких сплавів характеризуються високими термостабільністю, твердістю, зносостійкістю, міцністю, стійкістю до окислення і корозії як за нормальних умов, так і за підвищених температур, що дає можливість розглядати їх в якості кандидата на роль матеріалів нового покоління для низки конструкційних і функціональних застосувань. Вже зараз високоентропійні сплави використовують для виготовлення деталей машин, ріжучих інструментів, штампів, мішеней для магнетронного розпилення, дифузійних бар'єрів тощо.

Значна частина досліджених ВЕСів була одержана методами вакуумно-дугової плавки, або плавки в атмосфері аргону. Однак існує велика кількість методів одержання ВЕСів, при яких кристалізація відбувається у нерівноважних умовах і які також потребують експериментального дослідження та теоретичного обґрунтування. До таких методів відноситься зокрема лазерне легування, що дає можливість створювати ВЕС-покриття з покращеними фізико-хімічними властивостями. Високі швидкості охолодження розплаву ($10^3 \dots 10^6$ К/с), характерні для даного методу, сприяють зменшенню сегрегації компонентів та перешкоджають зародженню і зростанню крихких інтерметалічних сполук.

Незважаючи на досить значну кількість досліджень щодо процесів структуроутворення ВЕСів у нерівноважних умовах, проблема формування типу структури ВЕСів, утвореної при лазерному легуванні з урахуванням гетерогенного характеру процесів зародкоутворення та кристалізації, залишається практично не вивченою. Тому метою роботи є експериментальне дослідження структурно-фазового стану, розрахунок температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання 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.

Вирішення перелічених проблем є важливим не тільки з погляду поглиблення уявлень щодо закономірностей структуроутворення у нерівноважних умовах, але і з огляду на необхідність пошуку нових економічно доцільних методів підвищення фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалів за рахунок оптимізації їх локальних ділянок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.
Дослідження, результати яких представлені в дисертаційній роботі, виконано на кафедрі загальної та прикладної фізики Запорізького національного університету відповідно до держбюджетної теми «Формування дисперсних квазікристалічних та кристалічних фаз в умовах нерівноважної кристалізації при лазерному легуванні металевих сплавів» (2017-2019 рр., № держреєстрації 0117U000511), а також на кафедрі фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до держбюджетної теми «Оптимізація фізичних властивостей нанокомпозитів на основі металевих евтектик для безсвинцевих припоїв» (2022-2023 рр., № держреєстрації 0122U001521)

Мета і завдання дослідження.

Отримати дані про структуру і фазовий склад, встановити вплив високих швидкостей охолодження розплаву на процеси структурно-фазових перетворень та механічні властивості високоентропійних сплавів систем Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni одержаних шляхом лазерного легування поверхневих шарів металів сумішами порошків перехідних металів еквіатомного складу.

Для досягнення поставленої мети, розв'язано такі задачі:

1. Досліджено структурно-фазовий стан та механічні властивості чотирьох-, п'яти- та шестикомпонентних ВЕС-покриттів одержаних методом лазерного легування на поверхні технічно чистих алюмінію та заліза.

2. Вивчено структурний стан, фазові перетворення та властивості поверхневих шарів титанових сплавів BT1-0 та BT-6 після лазерних обробок в різних газових атмосферах: азоту, повітря та аргону.
3. 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
4. Розраховано критичні швидкості охолодження розплавів систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni за яких відбувається повне пригнічення процесу формування ГЦК твердого розчину при гетерогенній кристалізації.
5. Теоретично встановлено вплив хімічного складу сплаву на інтервал значень швидкостей охолодження розплаву, за яких відбувається формування однофазного сплаву з B2-граткою.
6. Проаналізовано вплив густини центрів гетерогенної кристалізації на фазовий склад високоентропійних сплавів системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni.

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

Об'єкт дослідження – процеси формування структури високоентропійних сплавів в умовах високих швидкостей охолодження розплаву

Предмет дослідження – фізичні закономірності процесів формування структури у поверхневих шарах металевих сплавів при лазерному легуванні еквіатомними сумішами порошоків перехідних металів, їх зв'язок із підвищеними швидкостями охолодження, хімічним складом сплавів та легуючих компонентів.

Наукова новизна одержаних результатів. Розширено уявлення про теоретичні основи формування фазового складу, структури та фізичних властивостей досліджених високоентропійних сплавів.

- 1) Встановлено, що лазерне легування алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошоків перехідних металів є ефективним методом одержання на

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

- 2) Вперше показано, що при лазерному легуванні алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошків перехідних металів відбувається формування дисперсних структур з типовими для високоентропійних сплавів багатоконпонентними розчинами заміщення на базі ОЦК та ГЦК ґраток; це призводить до суттєвого підвищення мікротвердості поверхневих шарів порівняно з матричними значеннями.
- 3) Внаслідок високої температури плавлення матриці при лазерному легуванні поверхневих шарів технічно чистого титану еквіатомними сумішами порошків перехідних металів формування багатоконпонентних твердих розчинів заміщення, характерних для високоентропійних сплавів, не відбувається навіть за умов охолодження розплаву зі швидкостями $10^4 \dots 10^5$ К/с.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.

- 7) 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.

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 практичного використання цього класу сплавів - створення захисних покриттів на виробах з промислових сплавів у локальних місцях з високим ступенем адгезії. **Особистий внесок здобувача.** Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором В.В. Гіржоном. Наведені в роботі результати досліджень отримані автором у період з 2019 по 2023 р.р. Результати отримано здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Експериментальні дослідження проведено за активної участі дисертанта. Аналіз отриманих даних, їхню інтерпретацію та узагальнення здобувач проводив спільно з науковим керівником та співавторами публікацій. Він самостійно опрацював і систематизував наукові літературні дані, готував зразки, здійснював металографічні та XRD дослідження, виконав основні розрахунки, сформулював висновки.

У праці [1] автор синтезував зразки, взяв участь в експериментальних дослідженнях структури та мікроструктури, провів експериментальні вимірювання мікротвердості, здійснив обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяв участь у написанні статті; у праці [2] автор синтезував зразки, взяв участь в експериментальних дослідженнях структури та мікроструктури,

провів експериментальні вимірювання мікротвердості, здійснив обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяв участь у написанні статті; у праці [3] автор синтезував зразки, взяв участь в експериментальних дослідженнях структури та мікроструктури, провів експериментальні вимірювання мікротвердості, здійснив обробку, аналіз та інтерпретацію результатів, взяв участь у написанні статті; у працях [4, 5] – взяв участь в розробці теоретичних моделей для розрахунків температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання процесів кристалізації при отриманні їх методом лазерного легування, проводив розрахунки, брав безпосередню участь у обробці, аналізі та інтерпретації отриманих результатів. Результати досліджень обговорено з д. фіз.-мат. наук О.В. Смоляковим.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації докладалися і обговорювалися на:

1. Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2019” (Львів, Україна, 2019);
2. Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2020” (Львів, Україна, 2020);
3. III Всеукраїнській конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології.» (СММТ-2021) (Київ, Україна, 2021);
4. Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2021” (Львів, Україна, 2021);
5. Міжнародній науковій конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2022” (Львів, Україна, 2022);

За результатами роботи опубліковано загалом 5 статей, з яких 5 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 36 рисунків, 18 таблиць, 1 додаток

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.

У другому розділі описано методикау експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків.

У третьому розділі досліджено фазовий склад, мікроструктуру 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 та поверхневих шарів титанових сплавів VT1-0 та VT-6 після лазерних обробок 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. Значну увагу приділено аналізу впливу швидкості охолодження, хімічного складу та гетерогенного характеру зародкоутворення і кристалізації на фазовий склад сплавів.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика ВЕСів

Високоентропійними сплавами зазвичай називають сплави, що складаються мінімум з п'яти основних компонентів, причому атомна концентрація кожного з них лежить у межах від 5% до 35%. Окрім основних елементів, високоентропійні сплави можуть містити незначну кількість легуючих, концентрація кожного з яких є нижчою 5 ат.%. Вказані сплави одержали свою назву завдяки тому, що у рідкому та твердому стані вони мають значно більші значення ентропії змішування, ніж традиційні сплави [1].

Основні властивості високоентропійних сплавів:

1. Утворюють багатоконцентні тверді розчини заміщення, зазвичай на основі граток ОЦК, ГЦК та ГЦУ
2. Мають високі значення твердості (в діапазоні від 100 HV до 1100 HV)
3. Проявляють високу термічну стабільність
4. Деякі ВЕСи мають додатний температурний коефіцієнт міцності і, таким чином, можуть підтримувати високий рівень міцності при підвищених температурах
5. Значна кількість ВЕСів характеризується високою корозійною та зносостійкістю [2].

1.1.1 Термодинамічні передумови утворення багатоконцентних сплавів

Утворення ВЕСів пов'язано з підвищеними значеннями ентропії змішування цих сплавів у порівнянні з традиційними, тобто приростом ентропії, що виникає при змішуванні двох і більше термодинамічних систем, які складаються з атомів різного типу [3].

Підвищені значення ентропії в ВЕС пояснюються класичною термодинамікою, згідно з якою ентропія змішування між розчиненими компонентами максимальна тоді, коли ці компоненти знаходяться у еквіатомній концентрації [4]. Хоча загальна ентропія змішування має чотири доданки (конфігураційний, коливальний, магнітний та електронний), внесок конфігураційної ентропії до загальної ентропії змішування є домінуючим порівняно з внесками від інших трьох доданків [5]. Для обчислення конфігураційної ентропії системи використовують відоме рівняння Больцмана:

$$\Delta S_{conf} = k \ln w \quad (1.1)$$

де k – стала Больцмана; w - кількість можливих мікростанів (способів), за допомогою яких можна реалізувати даний макроскопічний стан. Зміна конфігураційної ентропії для одного моля речовини при утворенні твердого розчину з n елементів складає

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (1.2)$$

де X_i - мольна частка i -го компонента у сплаві.

Розглянемо сплав еквіатомного складу або в рідкому стані, або у вигляді твердого розчину. Конфігураційну ентропію одного моля такого сплаву можна розрахувати наступним чином [6]:

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1.3)$$

де R – універсальна газова стала.

Скориставшись рівнянням (1.3) для п'ятикомпонентного еквіатомного сплаву отримаємо $\Delta S_{conf} = R \ln 5 = 1,61R$. На рис. 1.1 схематично зображено приклад утворення такого сплаву. Слід зазначити, що у випадку високоентропійного сплаву нееквіатомного складу при розрахунках за формулою (1.3) ентропія змішування буде мати менші значення, ніж для еквіатомного сплаву [5].

У багатокомпонентних еквіатомних сплавах ентропія змішування зростає зі збільшенням кількості компонентів, що входять до складу сплаву. Зміна вільної енергії Гіббса в результаті змішуванні компонентів визначається співвідношенням:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.4)$$

де ΔH — зміна ентальпії системи, T — температура.

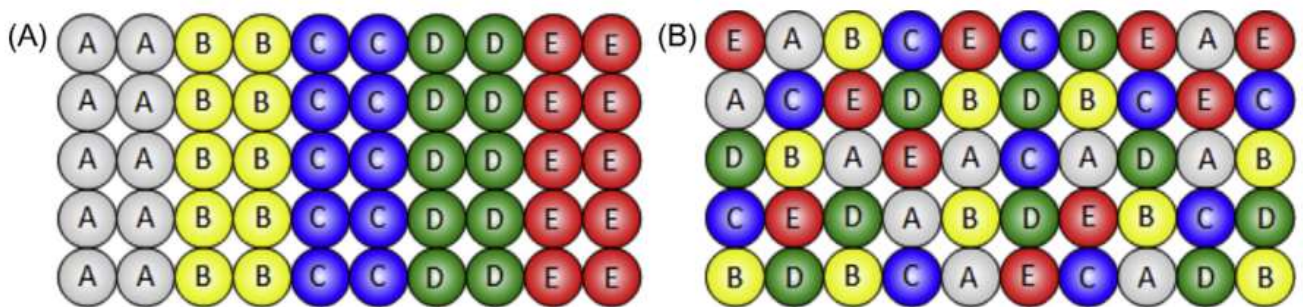


Рис. 1.1 П'ять компонентів у еквіатомному співвідношенні перед змішуванням (А) та утворення невпорядкованого твердого розчину (В) у припущенні, що розміри атомів однакові [5].

Високі значення ентропії змішування в багатокомпонентних еквіатомних (або близьких до еквіатомних) сплавах приводять до зниження вільної енергії системи в результаті чого суттєво зростає ймовірність утворення в ній твердих розчинів заміщення на основі простих кристалічних ґраток [4].

Незважаючи на простоту проведеного розрахунку ентропії змішування, експерименти показали, що окрім твердих розчинів при кімнатній температурі в литих ВЕСах може існувати досить значна кількість інших фаз, зокрема інтерметалічних сполук та навіть аморфних включень. Таке фазове різноманіття вказує на те, що високе значення ентропії змішування є необхідною, але не достатньою умовою утворення ВЕСів [7].

Причина невідповідності розрахунків експериментальним даним пов'язана з тим, що рівняння (1.3) дає завищені значення ентропії змішування, більші за реальну для багатокомпонентного сплаву. Крім того, рівняння (1.3) дає коректні значення ентропії змішування лише у випадку високих температур [8].

При виведенні рівняння (1.3) припускалося, що всі складові елементи мають однакові атомні розміри та невисоку густину пакування, як в ідеальному розчині [9]. Проте в реальних ВЕСах атоми при низьких температурах є щільно упакованими. Крім того, атомні розміри компонентів можуть суттєво відрізнятися [10]. Тоді можна зробити висновок, що ентропія змішування високоентропійних сплавів залежить не тільки від їх хімічного складу, але й від атомного розміру компонентів та щільності пакування. Вплив цих факторів стає особливо помітним коли щільність пакування атомів збільшується при низьких температурах [11]. Загальну конфігураційну ентропію змішування S_{Total} , на одну сферу в моделі жорстких сфер з частинками різного розміру можна розрахувати таким чином [12]:

$$S_{Total}(c_i, r_i, \xi) = S_{conf}(c_i) + S_E(c_i, r_i, \xi) \quad (1.5)$$

де $S_{conf} = -k_B \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$ – конфігураційна ентропія змішування для ідеального розчину, що є еквівалентною до ΔS_{mix} в (1.3); k_B – стала Больцмана. Доданок S_E являє собою додаткову ентропію змішування, яка, як правило, є функцією атомного складу c_i , атомного розміру r_i , і загальної щільності пакування атомів ξ [13].

Доданку S_E у рівнянні (1.5) враховує вплив атомного розміру і щільності пакування на загальну ентропію змішування багатокомпонентного сплаву. Знак S_E негативний, а, отже, S_{Total} є меншою за S_{Conf} . Величина S_E зменшується зі зниженням щільності атомного пакування ξ і стає рівною нулю при досить низьких значеннях ξ . Тому S_{Total} наближається до свого максимального значення, рівного S_{Conf} лише у випадку суттєво малих ξ . Оскільки щільність пакування ξ сплаву зазвичай зменшується зі зростанням температури, то вираз (1.3) дає досить точні значення ентропії змішування сплаву лише при високих температурах, як і зазначалося вище. При низьких же температурах або високій щільності пакування атомів S_{Total} може мати значно менші значення, ніж S_{Conf} для конкретно обраного сплаву [14].

Залежність S_T від атомного розміру має два важливих наслідки. По-перше, екватомний склад сплаву не завжди може призводити до максимізації ентропії змішування. По-друге, сплави з однаковою кількістю компонентів можуть мати різні значення ентропії змішування [7].

1.1.2 Напівемпіричні критерії формування твердих розчинів заміщення

Вище було зазначено, що окрім твердих розчинів заміщення на основі ґраток ГЦК, ОЦК та ГЦУ у багатокомпонентних сплавах можуть утворюватися й інші фази, зокрема інтерметалідні та аморфні. Оскільки ентропія змішування системи не може бути єдиним параметром, що однозначно вказує який саме фазовий склад матиме обраний ВЕС, запропоновано ще ряд критеріїв для прогнозування структури високоентропійних сплавів [3].

Для встановлення того, у яких випадках буде утворюватися твердий розчин, а в яких – аморфний стан було запропоновано певні діапазони числових значень наступних трьох параметрів [15]:

1. Ентропія змішування (ΔS_{mix}).

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1.6)$$

де R – універсальна газова стала, c_i – вміст i -го елемента в сплаві (ат. %).

2. Ентальпія змішування (ΔH_{mix})

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j \quad (1.7)$$

де ΔH_{ij}^{mix} – ентальпія змішування i -го та j -го компонентів сплаву у рідкому стані при еквіатомному співвідношенні компонентів.

3. Різниця атомних радіусів:

$$\delta\% = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n c_j r_j}\right)^2} \quad (1.8)$$

де c_i – вміст i -го елемента в сплаві (ат. %); r_i – атомний радіус i -го елемента у сплаві; $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ – середній атомний радіус сплаву.

Проте аналіз ряду експериментальних досліджень показав, що застосування цих параметрів для передбачення фазового складу ВЕСів не завжди дає однозначні результати. Тому, окрім означених, було запропоновано ще ряд додаткових критеріїв:

Термодинамічний параметр

$$\Omega = \frac{T_{пл} \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1.9)$$

де $T_{пл} = \sum_{i=1}^n c_i T_{пл_i}$ – середня температура плавлення компонентів, $T_{пл_i}$ – температура плавлення i -го компонента. Термодинамічний параметр разом з відмінністю атомних радіусів дають можливість встановити, в яких випадках у багатокомпонентних системах буде відбуватись формування твердих розчинів, а в яких - інтерметалідних фаз. Так, в [16] було встановлено, що формування простих твердих розчинів в ВЕСах відбувається, зазвичай, коли $\Omega \geq 1,1$ і $\delta \leq 6,6\%$, а утворення багатофазної структури, що складається з твердих розчинів і інтерметалідних фаз, – при $1,1 < \Omega < 10$ і $\delta > 3,8\%$.

Концентрація валентних електронів (VEC). Даний критерій сформульовано на основі аналізу фазового складу значної кількості багатокомпонентних сплавів. Він дає можливість передбачити тип кристалічної ґратки твердого розчину. Так, при значеннях VEC, що не перевищують 4 ел./ат, як правило, формується твердий розчин на основі ГЦУ ґратки. Коли ж значення VEC лежать в межах 4,25-7,2 ел./ат, то утворюється лише твердий розчин на базі ОЦК ґратки або декілька твердих розчинів на основі ОЦК ґратки. У перехідній зоні (7,3... до 8,3 ел./ат) спостерігається формування двофазних твердих розчинів на основі ОЦК і ГЦК ґраток у різних пропорціях. І тільки при електронній концентрації, що перевищує 8,4 ел./ат формуються лише тверді розчини з ГЦК ґраткою [17].

Різниця електронегативностей

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}$$

(1.10)

де – електронегативність за Полінгом для i -го компонента, $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$ – середня електронегативність [18].

В [19] для передбачення формування тих чи інших фаз у якості критеріїв застосувалися спільно різниця електронегативностей та різниця атомних радіусів.

При цьому замість емпіричної шкали Полінга, застосовувалось наступне визначення електронегативності [20]:

$$\Delta\chi_{Allen} = \sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\chi_a}\right)$$

(1.11)

де χ_i – електронегативність i -го компонента, χ_a – середня електронегативність.

Електронегативність у цьому випадку визначається як середня енергія іонізації валентних електронів вільних атомів, що знаходяться в основному стані. Її значення в основному співпадають з електронегативністю за Полінгом, проте сильно відрізняються для перехідних металів. Було показано, що при $3 < \Delta\chi_{Allen} < 6$ і $1 < \delta < 6\%$ спостерігається утворення тільки твердого розчину (без інтерметаліальних фаз). Зокрема, виявилась тенденція до утворення твердих розчинів з ОЦК ґраткою при більших значеннях відмінності атомних радіусів і менших різницях електронегативностей, ніж до утворення твердих розчинів з ГЦК ґраткою. Зазначимо, що при більш високих значеннях $\Delta\chi_{Allen}$ переважно утворюються інтерметаліди. При $\delta \approx 6\%$ і високій різниці електронегативностей спостерігається перехідний стан між утворенням твердих розчинів і інтерметаліальних фаз.

Проте, як і всі попередньо розглянуті параметри, δ і $\Delta\chi_{Allen}$ не можна застосовувати для однозначного передбачення фазового складу ВЭСів.

Параметр Φ :

$$\Phi = \frac{S_{Conf} - |\Delta H_{mix}|/T_m}{|S_E|}$$

(1.12)

Згідно з рівнянням (1.12) можна очікувати, що чим більшим є значення Φ , тим вища ймовірність утворення однофазного твердого розчину в ВЕСах [13].

Емпіричне правило для формування структури однофазного твердого розчину у ВЕСах було сформульовано в [21], де запропоновано спільне використання трьох залежних параметрів, а саме різниці атомних радіусів, ентальпії змішування та концентрації валентних електронів. Було встановлено, що твердий розчин на основі ГЦК гратки утворюватиметься при $\delta < 4,27\%$, $-7,27 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{mix} < 4 \text{ кДж/моль}$ та $VEC > 8$, тоді як однофазний твердий розчин на базі ОЦК гратки утворюватиметься у випадку $\delta < 4,27\%$, $-7,27 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{mix} < 4 \text{ кДж/моль}$ та $VEC < 6,8$. Це емпіричне правило було підтвержене експериментальними даними.

1.2 Характерні особливості високоентропійних систем

Основними відмінними рисами високоентропійних сплавів, як окремого класу матеріалів, можна назвати наявність у них наступних чотирьох ефектів: високоентропійного ефекту; ефекту спотворення гратки; ефекту сповільненої дифузії; та «коктейльного» ефекту [22].

Високоентропійний ефект. Значна кількість компонентів спричиняє зростання конфігураційної ентропії, внаслідок чого може пригнічуватися утворення багатьох інтерметалідних фаз та інших упорядкованих фаз, особливо при підвищених температурах, оскільки вклад ентропійного множника в енергію Гіббса згідно з рівнянням (1.4) зростає з підвищенням температури, в той час як ентальпія не змінюється зі зміною температури [6].

Ефект сповільненої дифузії. Даний ефект полягає у тому, що швидкість дифузійних процесів та фазових перетворень у ВЕСах нижча, ніж у традиційних сплавах [23].

Існування цього ефекту пояснюється наступним чином. По-перше, у ВЕСах дещо відрізняються сусідні атоми кожного вузла гратки. Різниця в локальній

атомній конфігурації призводить до утворення різних за величиною зв'язків i , отже, до різної локальної енергії для кожного вузла ґратки. Коли атом займає вузол ґратки з низьким значенням енергії ймовірність покинути цей вузол для атома є дуже низькою. І навпаки, коли локальна енергія вузла ґратки є високою, атом має більшу ймовірність повернутися до свого початкового положення у ґратці. Обидва фактори уповільнюють процеси дифузії. По-друге, швидкість дифузії різних елементів, що входять до складу ВЕСу, є різною. Деякі елементи є менш активними (наприклад, елементи з високою температурою плавлення) ніж інші, тому вони мають меншу ймовірність зайняти вакансії у порівнянні з більш активними елементами. Однак фазові перетворення зазвичай потребують узгодженої дифузії багатьох видів елементів. Наприклад, зародження та ріст нової фази супроводжується перерозподілом усіх елементів. Зростання зерна також вимагає одночасного переміщення усіх елементів (для того щоб границі зерна могли успішно мігрувати). У таких випадках менш активні елементи є сповільнюючим фактором, що перешкоджає перетворенню [1].

Наявність даного ефекту в ВЕСах дозволяє легко отримати пересичений стан і нанорозмірні включення навіть у литому стані [24, 25].

Ефект спотворення ґратки. Кристалічна ґратка у ВЕСах складається зі значної кількості елементів різних видів, кожен з яких має свій атомний розмір. Ці відмінності в розмірах неминуче приводять до спотворень ґратки. Невизначеність позицій атомів внаслідок цих викривлень збільшує конфігураційну ентропію i , як наслідок, знижує інтенсивність XRD-максимумів (рис 1.2) [26].

Енергія деформації, пов'язана з викривленням ґратки, підвищує загальну вільну енергію ґратки ВЕСів, що, в свою чергу, додатково впливає на властивості ВЕСів. Наприклад, викривлення ґратки перешкоджає руху дислокацій та призводить до зміцнення твердого розчину [1, 27]. Це також призводить до посилення процесів електрон-фононного розсіювання, що викликає нижчу електро- та теплопровідність у ВЕСах у порівнянні з традиційними сплавами [28]. Сильне спотворення ґратки

також є причиною сповільнених, у порівнянні з традиційними сплавами фазових перетворень у ВЕСах [29]. Однак даний ефект не може пояснити низьку міцність однофазних високоентропійних сплавів з ГЦК ґраткою [30].

У [26] зазначено, що для пояснення експериментальних даних необхідні подальші фундаментальні дослідження величини й характеру спотворень кристалічної ґратки у ВЕСах з різними типами ґраток.

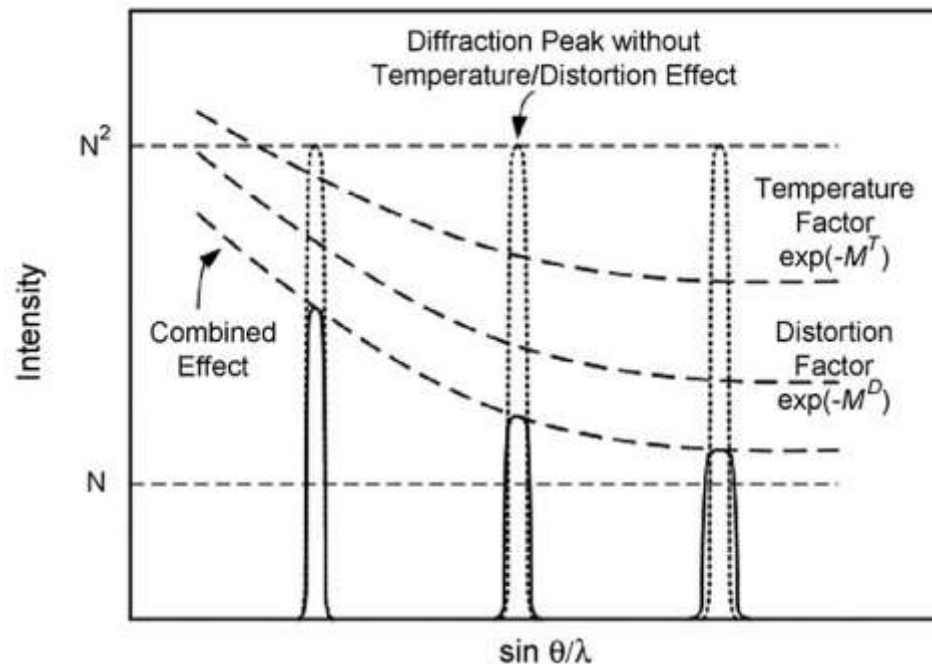


Рис. 1.2 Зниження інтенсивності XRD-максимумів у ВЕСах [26]

«Коктейльний» ефект. Вперше термін «коктейльного ефекту» був введений С. Ранганатаном [31]. Ефект полягає в тому, що властивості ВЕСів не можна визначити шляхом простого усереднення властивостей складових елементів, оскільки значний вплив на властивості сплаву мають величина і характер взаємодії між різними елементами та фазами, а також спотвореннями ґратки. Цей ефект надає багато можливостей для створення матеріалів з підвищеними фізико-механічними властивостями [1].

1.3 Структура ВЕСів

Високоентропійні сплави, одержані методом вакуумно-дугової плавки, зазвичай мають типову литу мікроструктуру, що складається з дендритів та міждендритних областей. Міждендритні області характеризуються наявністю включень, нанорозмірних фаз та модульованої структури, яка формується в результаті спінодального розпаду. Необхідно зазначити, що такі елементи, як мідь та срібло мають схильність до сегрегації у дендритах [5].

У [32] досліджено мікроструктурні особливості ряду нееквіатомних ВЕСів. Встановлено, що сплави з меншим вмістом міді мають більш вузькі дендрити, що є наслідком тенденції міді до сегрегації. Спінодальний розпад спостерігався у сплавах, що містять ОЦК-фазу (дендрити), в той час як міждендритні області мали змішану ОЦК+ГЦК структуру. Показано, що навіть у випадках, коли конфігураційна ентропія для різних сплавів є однаковою, їхні мікроструктури можуть відрізняються з точки зору фазового складу та розміру структурних складових.

Структуру та властивості високоентропійних сплавів $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$, отриманих за допомогою вакуумно-дугової плавки, було досліджено у [33]. Еквіатомний сплав без міді ($x = 0$) мав однорідну структуру і не містив характерних для лиття дендритних мікроструктур. У сплаві з вмістом міді $x = 0,5$, на відміну від еквіатомного сплаву без міді, границями зерен виявилися прошарки ГЦК фази. Ще однією особливістю було суттєве зменшення розміру зерен. Наявність міді в даному сплаві не тільки призводила до зменшення розміру зерен, але й змінювала форму росту кристалів. Вона перешкоджала розвитку голчастих або пластинчастих кристалів, надаючи їм округлої форми. Сплави з містом міді $x = 1 \dots 3$ мали типову структуру литих дендритів. Коли вміст міді досягав $x = 2$, мікроструктура досить суттєво змінювалася, що було наслідком формування нових фаз. Показано, що дендрити мали ОЦК структуру, а міждендритні області - ГЦК структуру. Сегрегації елементів з'являлися при вмісті міді $x = 1 \dots 3$; У таких сплавах дендрити були дещо

збагачені Cr, Fe та Co, у той час як міждендритна область збагачувалася міддю. При $x = 2$ мікроструктура сплаву характеризувалася чітким контрастом між фазами з ГЦК1- та ГЦК2-структурами, в той час як при $x = 3$ кількість фази з ГЦК2 твердим розчином у сплаві була незначною. Дане явище пояснюється тим, що обидва ГЦК тверді розчини у цьому сплаві мали подібний хімічний склад, тоді як у сплаві з вмістом міді $x=2$ лише фаза на основі ГЦК1 твердого розчину була суттєво збагачена міддю (Cu = 55,7 %), а в ГЦК2 її вміст залишався на рівні інших елементів (Cu = 15 %). Встановлено, що у сплавах з $x = 2...3$ формування ОЦК твердого розчину відбувалось у первинних дендритах, ГЦК1 – у вторинних дендритах, а ГЦК2 – у міждендритних областях.

Вплив термомеханічної обробки (прокатки) та відпалу на зміну мікроструктури високоентропійного сплаву CoCrFeNiMn, одержаного методом дугової плавки, досліджувався в [34]. Після відпалу відбувалось утворення насичених хромом фаз, а саме тетрагональної σ -фази та ОЦК-фази. Окрім того, після прокатки з подальшим відпалом при 873–1073 К спостерігалася рекристалізація зерен ГЦК фази.

Сплав CoCrFeNi, одержаний механічним сплавленням, мав рівномірний розподіл легуючих елементів у вихідному стані [35]. Проте сегрегацію деяких елементів у сплавах, виготовлених механічним сплавленням, спостерігали після спікання. Так, у сплаві AlCoCrCuNiZn після спікання порошку при 873 К, спостерігалася сегрегація міді на границях зерен [36].

Нееквіатомні порошки ВЕСів, одержані механічним сплавленням, мали подібну до еквіатомних структуру. Характерними ознаками їхньої структури є тверді агломерати, що містять нанокристаліти. Так, сплав AlCoCrCu_{0,5}FeMoNiTi, одержаний механічним сплавленням впродовж двох годин, мав пластинчасту структуру, яка переходила в однорідну при збільшенні часу механічного сплавлення до 36 годин [37]. У подібному дослідженні сплаву Al₅CoCrCuFeNi було одержано

порошок з середнім розміром частинок близько 0,5 мкм, розмір же кристалітів не перевищував 50 нм [38].

Крім методу отримання, мікроструктура ВЕСів також залежить від хімічного складу сплаву, оскільки додавання навіть одного легуючого елемента може суттєво впливати на процеси фазоутворення. Наприклад, додавання титану до AlCoCuFeNi змінює морфологію сплаву від дендритної до евтектичної [39], тоді як аналогічний ВЕС з додаванням ванадію має дендритну структуру з еліпсоїдними включеннями.

1.4 Методи одержання високоентропійних матеріалів

Дугова плавка

Найбільш розповсюдженим методом отримання ВЕСів є метод дугової плавки. Процес отримання високоентропійних сплавів цим методом має приблизно наступну схему: суміш металів з чистотою не менше 99% сплавляють у електродуговій печі, а потім переплавляють ще кілька разів для досягнення більшої хімічної однорідності сплаву. Плавлення суміші металів відбувається в атмосфері інертного газу [40, 41]. Поверхня сплавів, отриманих даним методом, має неоднорідний рельєф і є досить пористою. Тому після багатократної переплавки отриманий сплав проходить процес гарячого ізостатичного пресування [42].

Магнетронне розпилення

Магнетронне розпилення – технологія нанесення тонких плівок на підкладку за допомогою катодного розпилення мішені в плазмі магнетронного розряду, тобто діодного розряду в схрещених полях [43, 44].

Даним методом можна отримувати нітридні або карбідні високоентропійні покриття. Спочатку за допомогою вакуумного дугового плавлення готуються мішені високоентропійних сплавів. Потім ці мішені розрізаються на диски і поліруються.

Отримання ж покриття відбувається безпосередньо в робочій камері магнетрона. В основному, в якості робочих газів використовують суміш $\text{Ar} + \text{N}_2$.

Перевагами методу магнетронного розпилення перед аналогічними методами є:

- висока швидкість розпилення при порівняно низькій напрузі (близько 600-800 В) і при невеликих тисках газу в робочій камері ($5 \cdot 10^{-1} \dots 10$ Па);
- мала ступінь забруднення плівок;
- відсутність перегріву підкладки;
- можливість отримання рівномірних по всій товщині плівок на порівняно великій площі підкладки [45].

Механічне сплавлення

Під механічним сплавленням (МС) розуміють метод механічної обробки у високоенергетичному шаровому млині суміші елементарних порошків, що знаходяться в твердому стані. При цьому циклічно повторюються процеси розбивання частинок порошку та холодного зварювання, що дозволяє отримувати гомогенний порошковий матеріал. Процес отримання ВЕСів даним методом відбувається впродовж тривалого часу (від 10 до 20 годин) [46, 47].

Іскрове плазмове спікання

Іскрове плазмове спікання - метод спікання порошків, при якому імпульсний або неімпульсний постійний, або змінний струм безпосередньо проходить через графітовий електрод, а також спресований порошок. Джоулівське тепло відіграє домінуючу роль в ущільненні порошків, в результаті чого досягається майже теоретична густина при більш низькій температурі спікання у порівнянні зі звичайними методами спікання [48].

Вакуумно-дугове напилення

Вакуумно-дугове напилення являє собою метод нанесення покриттів у вакуумі шляхом конденсації на підкладинці матеріалів із плазмових потоків, які генеруються

на катоді-мішені в катодній плямі вакуумної дуги низьковольтного заряду, що розвивається виключно в парах матеріалу електрода [49].

Лазерне легування

Даний метод дає можливість отримувати високоентропійні покриття з наперед заданими характеристиками. Схема технологічного процесу проведення лазерного легування приблизно така: спочатку готується суміш порошків, з яких буде отримано покриття. Потім, цей порошок наноситься на поверхню попередньо підготовленої підкладки, після чого відбувається процес оплавлення за допомогою імпульсного або безперервного лазерного випромінювання компонентів, попередньо нанесених на поверхню матеріалу. Для того, щоб уникнути попадання різних домішок, процес лазерного легування проводять в атмосфері інертного газу, наприклад аргону [50, 51]. До переваг лазерного легування відносять простоту підводу енергії до місця обробки, можливість отримання шарів з високими твердістю і зносостійкістю, модифікованих на глибину від декількох мікрометрів до декількох міліметрів; отримання структур з високою дисперсністю і мінімальною зоною термічного впливу; високу адгезію між покриттям та матричним матеріалом тощо [52]. Високі швидкості охолодження розплаву ($10^3 \dots 10^6$ К/с), характерні для даного методу, сприяють зменшенню сегрегації компонентів та перешкоджають зародженню і зростанню крихких інтерметалічних сполук [53, 54].

1.5 Фізичні властивості ВЕСів

Механічні властивості

Результати чисельних досліджень різноманітних високоентропійних сплавів дають можливість стверджувати, що тип кристалічної структури ВЕСів є домінуючим фактором, який визначає їх механічні властивості. Так, ВЕСи з ОЦК твердим розчином зазвичай характеризуються високою межею плинності і низькою

пластичністю, в той час як ВЕСи з ГЦК твердим розчином - навпаки мають високу пластичність і низькі значення межі плинності [3].

Деякі високоентропійні сплави мають виняткові механічні властивості. Наприклад, вогнетривкий сплав VNbMoTaW має високу межу плинності (> 600 МПа) навіть при температурі 1673 К, яка є значно вищою, ніж для відомих жароміцних сплавів. Проте пластичність цього сплаву при кімнатній температурі є дуже низькою, а густина - вищою, ніж у звичайних жароміцних сплавів на основі нікелю [55].

В [56] було встановлено, що високоентропійний сплав CoCrFeMnNi має виняткові низькотемпературні механічні властивості та високу в'язкість під час руйнування, при цьому пластичність та межа плинності із зменшенням температури до 77 К зростали. Цей сплав є перспективним конструкційним матеріалом у низькотемпературних областях. Однак подальші дослідження показали, що сплави з меншою кількістю елементів або нееквіатомних композицій можуть мати більш високу міцність або більш високу в'язкість [57, 58].

Однофазний нанокристалічний сплав $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ має густину 2670 кг/м³ та мікротвердістю $4,9 - 5,8$ ГПа, в результаті чого співвідношення міцності до маси даного сплаву є порівняним з керамічними матеріалами, такими як карбід кремнію, хоча висока вартість скандію обмежує можливість його широкого застосування [59, 60].

Високоентропійний сплав $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ має високі механічні властивості, що перевищують деякі звичайні сталі та титанові сплави. Проте неоднозначність отриманих результатів дозволяє припустити, що матеріал є дуже чутливим до дефектів, які виникають в процесі виготовлення, наприклад мікротріщин [61].

У порівнянні з об'ємними ВЕСами, дрібномасштабні зразки (наприклад, плівки NbTaMoW), характеризуються надзвичайно високими значеннями межі плинності ($4 \dots 10$ ГПа) та значною пластичністю [62]. Крім того, плівки з ВЕСів мають вищу високотемпературну стабільність. Дрібномасштабні ВЕСи, що

поєднують ці властивості, являють собою новий клас матеріалів, які потенційно можуть застосовуватись у малогабаритних пристроях, що експлуатуються при значних механічних навантаженнях та високих температурах [63].

Термічні властивості

Дослідженню теплопровідності та теплового розширення високоентропійних сплавів присвячено недостатня кількість робіт. В цілому теплопровідність ВЕСів є нижчою, ніж в чистих металах, що пов'язано зі спотвореннями кристалічної ґратки. Наявність нанозерен та різноманітних включень, що часто виникають при литті ВЕСів, також призводить до зменшення теплопровідності [64]. Різноманітні механізми, що викликають зниження теплопровідності зображено на рис. 1.3. Ще одна відмінність теплопровідності ВЕСів від чистих металів полягає в тому, що електронний і фононний внески в теплопровідність ВЕСів є рівними [65].

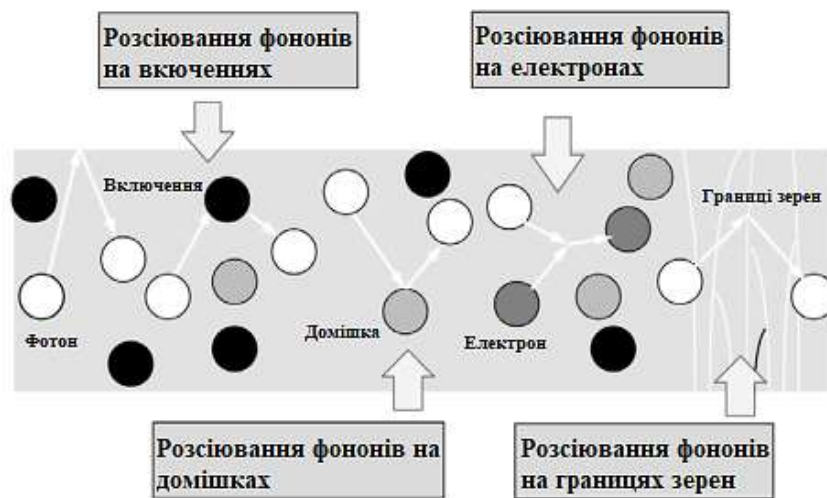


Рис. 1.3 Різноманітні механізми, що викликають зниження теплопровідності ВЕС-покриттів [64].

Визначення коефіцієнтів теплового розширення та теплопровідності було здійснено для високоентропійних сплавів $Al_xCoCrFeNi$. Встановлено, що на відміну

від чистих металів, де теплопровідність зменшується з підвищенням температури, у ВЕСах вона зростає. Це пояснюється збільшенням розміру кристалічної ґратки в результаті термічного розширення, завдяки чому зростає середній вільний пробіг електронів, а також меншою концентрацією носіїв зарядів [65, 66].

Вогнетривкість

Вогнетривкі високоентропійні сплави складаються переважно з тугоплавких елементів Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, V, W, Zr, у яких домінуючою найчастіше є ОЦК фаза. Більшість із них характеризуються лише одним ОЦК твердим розчином. Міцність таких сплавів зазвичай складає 900...1350 МПа [67 - 70]. Пластичність при кімнатній температурі тісно пов'язана з їхнім складом. Деформація пластичного руйнування для багатьох сплавів не перевищує 5%. Однак деякі сплави можуть бути стиснені до 50% без руйнування. [67, 62, 71]. Існує припущення, що висока пластичність таких сплавів пояснюється тим, що основним механізмом деформації є двійникування [67, 71].

Корозійна стійкість

Більшість високоентропійних сплавів мають високу корозійну стійкість. Наприклад, сплав $\text{AlCoCrCu}_{0,5}\text{FeNiSi}$ при кімнатній температурі характеризується вищою корозійною стійкістю, ніж нержавіюча сталь 304S, як у хлоридному, так і в кислотному середовищах, хоча слід зазначити, що цей сплав є більш чутливим до пітінгової корозії в хлоридних середовищах, ніж сплав 304S [72]. Зі зростанням температури означений сплав проявляє зниження стійкості до корозії як для кислотних, так і для хлоридних середовищ, хоча в меншій мірі щодо хлориду у порівнянні з H_2SO_4 , де він не має тенденції до пасивації. Проте дослідження корозійної стійкості у NaCl при підвищених температурах показали, що для температур, вищих від кімнатної, сплав 304S має кращі антикорозійні властивості [73].

Додавання алюмінію частіше всього чинить негативний вплив на корозійні властивості високоентропійних сплавів. Наприклад, додавання алюмінію до сплаву

$\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ знижує стійкість до корозії в кислотах і погіршує стійкість до пітінгової корозії в хлоридних середовищах [74]. Разом з тим сплав $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ має кращу корозійну стійкість ніж нержавіюча сталь 304L в NaCl [75], проте стійкість знижується при старінні в температурному інтервалі 623...1223 К [76]. Однією з причин зниження стійкості до корозії в сірчаній кислоті при додаванні алюмінію у сплав, принаймні вище кімнатної температури, є наявність недосконалої захисної оксидної плівки алюмінію у цих сплавах [77].

Високоентропійні сплави, що містять у своєму складі мідь, характеризуються гіршою корозійною стійкістю, ніж сплави без міді, внаслідок сегрегації міді у міждендритні області, що спричиняє гальванічну дію між дендритними та міждендритними областями [78 - 80]. Можливим шляхом покращення корозійних властивостей у даному випадку є старіння сплаву при температурах від 1373 до 1623 К [79].

Електричні властивості

Високоентропійні сплави в литому стані зазвичай мають питомий електричний опір у межах від $1 \cdot 10^{-6}$ до $2,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [81]. Такі значення опору є на 1...2 порядки вищими, ніж у багатьох звичайних металів; вони виявилися співрозмірними за величиною з аморфними металевими сплавами. Більш високий електричний опір ВЕСів пов'язаний із суттєвими викривленнями кристалічної ґратки, що приводять до підвищення ступеня електрон-фононного розсіювання [82].

Залежність питомого опору від температури була досліджена у сплавах $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ [83]. Як і у звичайних сплавах, питомий опір $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ зростає з температурою. Однак температурний коефіцієнт опору є, як правило, на порядок меншим, ніж у традиційних сплавів

Магнітні властивості

Дослідження магнітних властивостей ВЕСів в основному зосереджувались на сплавах, отриманих з комбінації елементів Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti. Ці сплави зазвичай містять більше 50 ат.% перехідних металів (Fe, Co та Ni). Вони є або

парамагнітними, або феромагнітними з намагніченістю насичення, як правило, приблизно рівною $(0,2 \dots 1) \cdot 10^{-2}$ А/м [28]. Підвищення кількості перехідних металів зазвичай призводить до зростання намагніченості насичення. Проте додавання Cr значно зменшує намагніченість [84].

1.6 Вплив швидкостей охолодження розплаву на структуроутворення ВЕСів

Високі швидкості охолодження розплаву ($10^3 \dots 10^6$ К/с) обмежують протікання дифузійних процесів та зародження і зростання крихких інтерметалідних фаз. Таким чином, ВЕСи, отримані у нерівноважних умовах, мають більш високу твердість, ніж синтезовані іншими методами з ідентичним хімічним складом [85]. Окрім того, на процеси структуроутворення багатокомпонентних сплавів у нерівноважних умовах впливають деякі специфічні фактори, які будуть розглянуті нижче.

Найбільш яскраво вплив швидкості охолодження розплаву на формування структури ВЕСів проявляється при методах їх отримання методами спінінгування розплаву та лазерної обробки.

Структура ВЕСів, отриманих з використанням лазерного випромінювання, зазвичай представлена стовпчастими та рівноосними зернами [86]. Перехід від зони стовпчастих кристалів до рівноосних пов'язаний з величиною температурного градієнта поблизу фронту кристалізації. Зазначений перехід відбувається при досягненні цим градієнтом деякого мінімального значення. При збільшенні швидкості охолодження товщина зони стовпчастих кристалів зростає [87]. У ВЕСах отриманих методами лазерної обробки, перехід від зони стовпчастих кристалів до рівноосних має характерні особливості. Так, у високоентропійних покриттях CrMnFeCoNi [88] та $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ [89] стовпчасті кристаліти мали значно менші довжини, ніж у покриттях, виготовлених іншими методами. В деяких випадках стовпчасті кристаліти були майже повністю витіснені рівноосними.

Теоретичний аналіз впливу кінетичних факторів на морфологію зерен при кристалізації сплаву AlCoCrCuFeNi в умовах лазерного переоплавлення поверхні було здійснено у [90]. Кристалізація у переоплавлених шарах була проаналізована за допомогою моделі Курца–Джованола–Триведі та критерію Ханта з модифікаціями для багатокомпонентних сплавів. Встановлено швидкості кристалізації та значення температурного градієнту, необхідні для формування стовпчастої та рівноосної структур (рис.1.4).

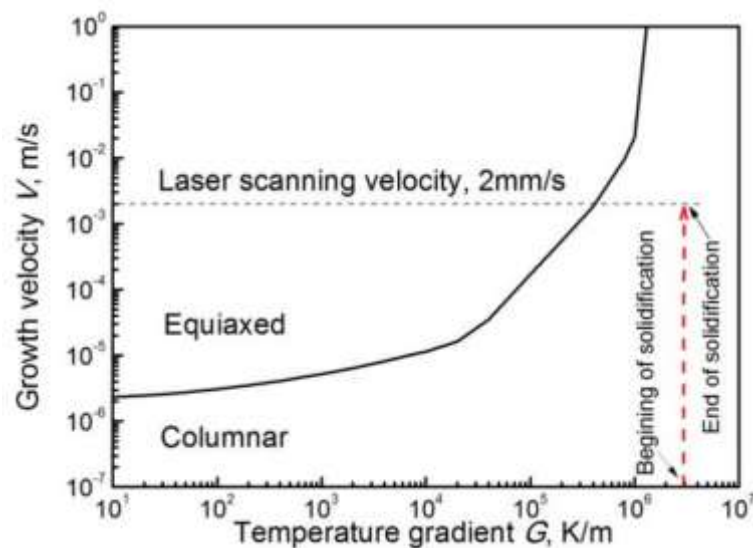


Рис. 1.4 Швидкості кристалізації та значення температурного градієнту, необхідні для формування стовпчастої та рівноосної структур [90].

Формування нетипової для ВЕСів голчатої мартенситної структури з високою густиною дислокацій при лазерному оплавленні сплаву FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0,5} було зафіксовано у [91]. Формування мартенситу в основному відбувалося через високі швидкості охолодження в процесі лазерного оплавлення. Показано, що в процесі кристалізації атоми бору відігравали ту ж роль, що і вуглець у сталі, тобто будучи меншими за розміром, займали октаедричні пори в ГЦК гратці, що

призводило до деформації ОЦК кристалічної ґратки в процесі ГЦК → ОЦК перетворення.

Крім того, високі швидкості охолодження можуть впливати на фазовий склад ВЕСів або кількісне співвідношення фаз з різними кристалічними структурами. Наприклад, фазовий склад високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi одержаного методом спінінгування (швидкість охолодження $10^6 \dots 10^7$ К/с) був представлений лише однією ОЦК-фазою, тоді як у литому сплаві виявлено одну ОЦК і дві ГЦК (ГЦК1, ГЦК2) фази. Більш детальні ТЕМ-дослідження показали, що загартований сплав містив неідеально впорядковану ОЦК-фазу зі структурними складовими розміром у кілька нанометрів, в той час як литий сплав містив кілька ОЦК і ГЦК фаз у вигляді дендритів [92].

Вплив хімічного складу та швидкості охолодження розплаву на фазовий склад, структуру та властивості високоентропійного сплаву CoCr_{0.8}Cu_{0.64}FeNi в литому та рідкозагартованому стані досліджено у [93]. Встановлено, що структура сплаву, як в литому, так і в загартованому стані, являє собою простий ГЦК твердий розчин. Вимірювання магнітних властивостей показали, що сплав CoCr_{0.8}Cu_{0.64}FeNi можна віднести до магнітно-м'яких матеріалів, причому сплави, отримані гартуванням з рідкого стану, характеризувалися більш високими значеннями коерцитивної сили. Загартовані з рідкого стану зразки також мали підвищені значення мікротвердості, що можна пояснити внутрішніми напруженнями, які виникали під час гартування.

У [94] досліджено структуру та механічні властивості високоентропійних сплавів CoCrCuFeNiSn_x ($x = 0,5; 1,0$) в литому і в швидко загартованому (10^6 К/с) станах. В структурі сплаву одночасно фіксувались два твердих розчини. Високі значення мікротвердості та густини дислокацій були одержані у загартованих зразках.

Побудову ТТТ-діаграм, за допомогою яких можна простежити, яка фаза утворюється першою при охолодженні рідини з різними швидкостями охолодження було здійснено у [95]. Для цього було запропоновано модель, що ґрунтується на

залежності в'язкості від температури. За допомогою означеної моделі було теоретично розраховано ТТТ-діаграми для п'яти широко досліджених експериментально сплавів, а саме CoCrCuFeNi , CoCrFeMnNi , AlCoCrFeNi , AlCuMgMnZn та ZrTiCuNiBe . Встановлено критичні швидкості охолодження, необхідні для аморфізації сплавів та утворення однофазного сплаву. Показано, що у сплаві AlCuMgMnZn відбувається переважно утворення ряду інтерметалідних сполук разом з ГЩУ твердим розчином. Аналогічні розрахунки з використанням тієї ж моделі для сплавів CoCrCuFeMnNi , CoCrFeMnCuNi , AlCoCrCuFeNi та AlCrNiSiTi було проведено у [96].

Процеси структуроутворення ВЕСів, одержаних з використанням лазерного випромінювання, мають певні відмінності від тих, що отримувалися гартуванням з рідкого стану (спінігуванням). Так, модель запропонована авторами робіт [95, 96], розглядає процес кристалізації ГРС-сплавів за гомогенним механізмом. Проте у випадку формування структури поверхневих шарів, наприклад при лазерному легуванні доцільно, як основну, розглядати гетерогенну кристалізацію, оскільки активними центрами кристалізації можуть виступати як матеріал матриці, так і значна кількість домішок, що утворюються в процесі згорання зв'язуючої речовини, оксидних плівок тощо.

У [97] було проведено порівняння критичного часу зародкоутворення для бінарних інтерметалідів та багатокомпонентних твердих розчинів в переохолодженому розплаві. Для цього було використано нестационарну теорію гетерогенного зародкоутворення, запропоновану в [98], згідно з якою серед усіх можливих фаз, що можуть утворюватись у переохолодженому розплаві, домінуючим є утворення фази з найменшим часом зародкоутворення. При цьому час зародкоутворення τ для різних конкуруючих фаз у переохолодженому розплаві розраховується з виразу:

$$\tau(T) = \frac{7,2Rf(\theta)}{1 - \cos\theta} \frac{a^4}{X_{L,eff}} \frac{T_i}{d_a^2 D \Delta S_m \Delta T_i^2} \quad (1.13)$$

де θ - кут змочування, $f(\theta) = 0,25(2 - 3\cos\theta + \cos 3\theta)$; $X_{L,eff}$ - ефективна концентрація сплаву; $T_i = T/T_m$, T_m температура плавлення твердої фази; $\Delta T_i = 1 - T_i$; ΔS_m - молярна ентропія плавлення; R - універсальна газова стала; d_a - середній атомний діаметр у твердій фазі; D - коефіцієнт дифузії у переохолодженому розплаві; a - довжина дифузійного стрибка.

Посилаючись на складність розрахунків авторами [97] було проведено лише порівняння абсолютних значень $\frac{a^4}{X_{L,eff}}$ для бінарної інтерметалевої сполуки АВ і твердого розчину заміщення (рис. 1.5). Встановлено, що твердий розчин заміщення має менший критичний час зародкоутворення, ніж бінарні інтерметаліди. Показано, що високі швидкості охолодження суттєво впливають на критичний час зародкоутворення для різних конкуруючих фаз і тим самим запобігають утворенню інтерметалідів.

Вплив кінетичних факторів на фазовий склад високоентропійного сплаву $\text{CoCrFeNiTi}_{0,4}$ досліджено у [99]. При низьких швидкостях охолодження фазовий склад сплаву було представлено σ , γ' і R фазами, а також ГЦК твердим розчином. Збільшення швидкості охолодження (відпал при 1353 К та гартування у воді) призводив до пригнічення формування σ фази. Подальше збільшення швидкості охолодження (лазерне переоплавлення поверхні литого зразка) призводило до формування лише ГЦК фази. Для розрахунку фазового складу та дослідження кінетики фазових перетворень було використано метод CALPHAD. Одержано ТТТ діаграму для високоентропійного сплаву $\text{CoCrFeNiTi}_{0,4}$.

Покриття з високоентропійного сплаву FeCoCrAlCu одержане шляхом лазерного легування поверхні сталі Q235 сумішшю порошків Co, Cr, Al і Cu було досліджено XRD, SEM та EDS методами у [100]. Було одержано високоадгезійне

покриття з ОЦК граткою товщиною близько 800 мкм та мікротвердістю у 3 рази вищою, ніж у матричного матеріалу. Мікроструктура покриття була представлена типовою дендритною структурою.

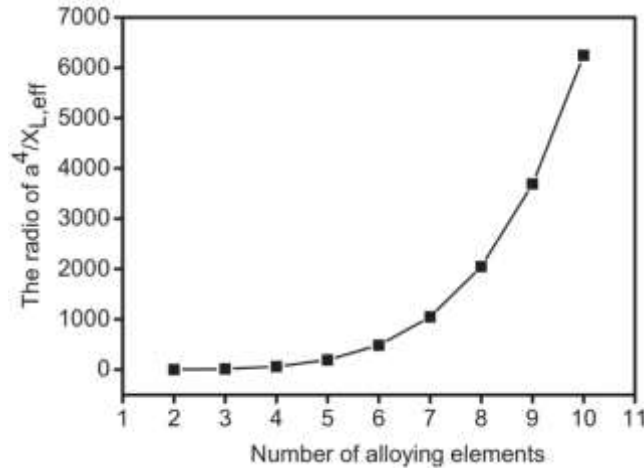


Рис 1.5. Зміна абсолютного значення відношення $\frac{a^4}{X_{L,eff}}$ зі збільшення кількості компонентів у сплаві [97].

У [101] з метою отримання покриттів $\text{FeCoCrAlCuV}_x\text{Ni}$ ($x=0, 0,2, 0,5, 0,8, 1$) було проведено лазерне легування поверхні Ni201 сумішами порошків Fe, Co, Cr, Al, Cu та V. Зі збільшенням вмісту ванадію кристалічна структура покриттів змінювалась від однофазної ГЦК ($x = 0...0,2$) до двофазної ГЦК + ОЦК ($x = 0,5...1$). Проаналізовано вплив ряду критеріїв формування ВЕСів на фазовий склад одержаних покриттів. Показано, що формування однофазної структури забезпечується конкуренцією ентропії змішування, ентальпії змішування, різниці атомних розмірів, концентрації валентних електронів та різницею електронегативностей.

Структуру, фазовий склад, зносостійкість та корозійну стійкість покриттів з високоентропійного сплаву FeCoCrAlCuNi_x ($x = 0,5, 1, 1,5$) одержаних на поверхні

технічно чистої міді методом лазерного легування, було досліджено у [102]. Кристалічна структура покриттів FeCoCrAlCuNi_x змінювалась від ОЦК + ГЦК1 + ГЦК2 (впорядкована) для $x = 0,5$ і $x = 1$ до ГЦК1 + ГЦК2 для $x = 1,5$. Обидві ГЦК фази мали майже однаковий параметр ґратки рівний 0,360 нм. Впорядкована ГЦК фаза була збагачена Fe та Ni. Мікротвердість покриттів FeCoCrAlCuNi_x , зменшувалася із зростанням вмісту Ni з 636 HV до 522 HV. Серед досліджених покриттів найвищу зносостійкість та корозійну стійкість мало еквіатомне покриття FeCoCrAlCuNi .

Таким чином, проведений аналіз наукової літератури дозволяє стверджувати про своєрідність будови та перспективи застосування ВЕСів. З'ясовано, що швидкості охолодження розплаву в залежності від методу отримання мають суттєвий вплив на процеси структуроутворення та фазовий склад високоентропійних сплавів. Досить детально висвітлено питання щодо впливу кінетичних факторів на структуру ВЕСів в процесі їх одержання ГРС-методами за умови, що кристалізація відбувається за гомогенним механізмом. Проте практично не досліджено проблему впливу кінетичних факторів на формування типу структури ВЕСів при їх отриманні методом лазерного легування з урахуванням гетерогенного характеру процесів зародкоутворення та кристалізації. Тому метою роботи є експериментальне дослідження структурно-фазового стану, розрахунок температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання 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.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вибір матеріалів для дослідження

В якості матриці, як об'єкта для легування, було обрано зразки технічно чистого алюмінію А8, АРМКО-заліза та титанових сплавів ВТ1-0 та ВТ-6. Хімічний склад означених сплавів наведено в таблицях 2.1...2.3.

Таблиця 2.1 Хімічний склад алюмінієвого сплаву А8

Домішки, %									
Si	Fe	Mn	Al	Ti	Cu	Zr	Mg	Ga	інших домішок
до 0,10	до 0,12	до 0,02	від 99,8	до 0,01	до 0,01	до 0,04	до 0,02	до 0,03	кожна по 0,02

Таблиця 2.2 Хімічний склад АРМКО-заліза

Домішки, %						
C	Fe	Mn	Si	P	S	Cu
до 0,025	від 99,8	до 0,035	до 0,05	до 0,015	до 0,025	до 0,05

Таблиця 2.3 Хімічний склад технічного титану ВТ1-0 та титанового сплаву ВТ-6

	Al	V	Домішки, %, не більше							
			Fe	Si	O ₂	C	N ₂	H ₂	Σ _d	Zr
ВТ1-0	0,7	-	0,30	0,10	0,2	0,07	0,04	0,010	0,30	-
ВТ-6	5,3...6,8	3,5...5,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,05	0,015	≤0,3	0,3

Лазерна обробка зразків виконувалась на імпульсному YAG-лазері ($\lambda = 1,06$ мкм) у захисній атмосфері аргону чи в атмосфері повітря при різних густинах потужності випромінювання, тривалості імпульсу та частоті слідування імпульсів. Схематичне зображення процесу лазерного легування наведено на рис. 2.1.

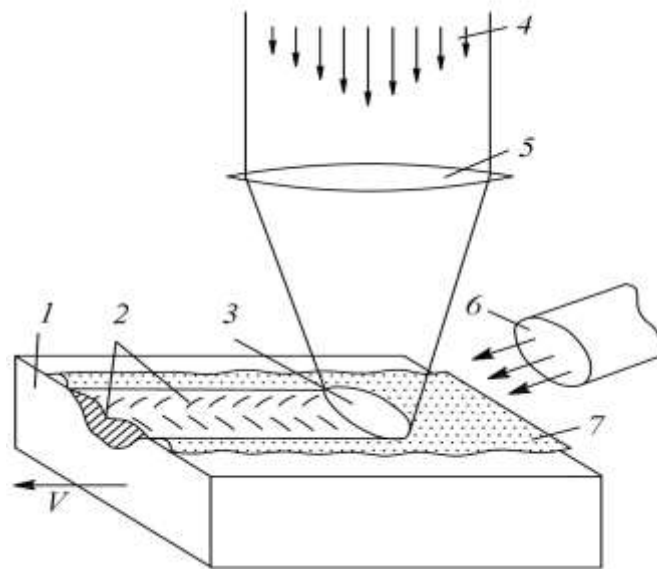


Рис. 2.1 Схема процесу лазерного легування: 1 – зразок, що рухається зі швидкістю v ; 2 – легована доріжка; 3 – ванна розплаву; 4 – лазерний промінь; 5 – фокусуєча система; 6 – подача захисного газу; 7 – легуюча обмазка

Для зменшення відбивної здатності поверхні зразки було оброблено абразивним папером з розміром часток від 15 до 20 мкм. Після обробки абразивні частки та залишки металу на поверхні були видалені з застосуванням етилового спирту.

За легуючу речовину було обрано еквіатомні суміші різних комбінацій порошків заліза, кобальту, хрому, нікелю та міді з фракцією ≤ 50 мкм. Суміш було

нанесено на поверхню зразків у вигляді обмазки, зв'язуючою речовиною для якої виступав клей БФ-6. Товщина обмазки змінювалася від 100 до 200 мкм.

Значення густини потужності лазерного випромінювання розраховували за формулою:

$$q = \frac{E}{S\tau} \quad (2.1)$$

де E – енергія променя (Дж); S – площа лазерної плями (м^2); τ – тривалість імпульсу (с).

2.2 XRD фазовий аналіз

В основу XRD методу покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці. Умовою дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці є рівняння Вульфа-Брегга:

$$2d_{HKL} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

де d_{HKL} – відстань між сусідніми кристалографічними площинами з атомами яких взаємодіють рентгенівські промені; θ – кут, під яким спостерігається дифракція; n – порядок дифракційного максимуму (ціле число); λ – довжина хвилі монохроматичних рентгенівських променів, що падають на кристал [103].

Фазовий склад високоентропійних сплавів зазвичай представлено багатоконпонентними твердими розчинами заміщення на основі високосиметричних кубічних ґраток ОЦК та ГЦК. Тому для індиціювання дифракційних максимумів було використано квадратичну форму для кубічної сингонії:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \sqrt{(H^2 + K^2 + L^2)} \quad (2.3)$$

Дослідження фазового складу зразків у вихідному стані та після проведення лазерного легування виконувались на модернізованому дифрактометрі ДРОН-3 у $Cu-K_\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 0,154178$ нм) з використанням фокусування за Бреггом-Брентано.

Для прецизійних розрахунків параметрів ґратки проводилися зйомки дифракційних максимумів, що знаходились на великих кутах дифракції. Для цього визначалося точне положення центру тяжіння дифракційного максимуму згідно з виразом:

$$x_{Ц.Т.} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i I(x_i) \Delta x_i}{\sum_{i=0}^n I(x_i) \Delta x_i} \quad (2.4)$$

Знаменник у виразі характеризує площу під дифракційною кривою, яка може бути визначена шляхом планіметрування. При цьому профіль дифракційного максимуму розділяється на n ділянок; для кожної координати x_i вимірюються інтенсивності I_i (по вісі кутів дифракції). У випадку коли інтервали Δx_i рівні між собою, можна записати $\Delta x_i = \frac{\theta_2 - \theta_1}{n-1}$, де $\theta_2 - \theta_1$ – ширина інтервалу вимірювань основи профілю. Тоді можна вважати, що:

$$\sum_{i=0}^n x_i I(x_i) \Delta x_i = \frac{\theta_2 - \theta_1}{n-1} \sum_{i=0}^n x_i I(x_i) \quad (2.5)$$

Кут дифракції, який відповідає положенню центру тяжіння лінії, у градусній мірі визначається із співвідношення:

$$\theta_{ц.т.} = 2\theta_{ц.т.} + x_{ц.т.} \frac{\theta_2 - \theta_1}{n-1}, \quad (2.6)$$

де $2\theta_{ц.т.}$ – значення кута для $x = 0$; θ_2 та θ_1 – початкове та кінцеве значення кутів інтервалів вимірювання.

Величина параметру ґратки фаз із кубічними ґратками визначалася за допомогою виразу:

$$a = d_{HKL} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2.7)$$

Абсолютна похибка при оцінці величини a розраховувалась як:

$$\Delta a = -a \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta \quad (2.8)$$

2.3 Металографічний аналіз

Для вивчення структурного стану легованих зразків використовувався металографічний аналіз. Зразки для металографічних досліджень фіксувались у струбціні для отримання поперечного перерізу ЗЛЛ. Шліфування та полірування проводили механічним методом на верстатах NERIS. Для шліфування використовували абразивний папір з розміром фракцій P800, P1000 та P1200. При зміні розміру фракції абразиву напрямком шліфування змінювали на кут 90° . Після шліфування подальше полірування відбувалося на ватмані з використанням алмазних паст різної зернистості - від АСМ 28/20, АСМ20/14 до АСМ 5/3. Фінішне полірування зразків здійснювалося на сукні з використанням алмазної пасті АСМ 0/1.

В якості травника для виявлення структури поперечного перерізу або поверхневого шару ЗЛЛ використовувалися суміші реактивів [104]: 0,5 мл HF + 2,5 мл HNO₃ + 1,5 мл HCl + 100 мл H₂O (0,5% HF, 2,4% HNO₃, 1,4% HCl, 96% H₂O).

Дослідження мікроструктури зразків проводили за допомогою оптичного мікроскопу EPIQUANT.

2.4 Растрова електронна мікроскопія

Методами електронної скануючої мікроскопії досліджувалися поперечні шліфи та поверхні зразків після лазерного легування у протравленому та непротравленому вигляді. Необхідність у проведенні такого аналізу виникла у зв'язку з тим, що зафіксувати загальний вид мікроструктури ЗЛЛ з достатнім ступенем роздільної здатності при невисоких збільшеннях (до 1000 разів) метод оптичної мікроскопії не дозволяє, оскільки окремі структурні складові є дисперсними об'єктами, розміри яких можуть складати близько 50...100 нм. Мікроструктуру відполірованих зразків вивчали за допомогою растрового електронного мікроскопу TESCAN VEGA 3, оснащеного системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дало змогу провести локальний хімічний аналіз окремих ділянок, встановити розподіл хімічних компонентів по ЗЛЛ та відносні співвідношення між кількістю легуючих компонентів та матричного матеріалу.

2.5 Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість зразків вимірювалася методом Віккерса за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. В якості індентора використовувалася алмазна пірамідка з квадратною основою та кутом при вершині між протилежними гранями рівним 136°.

Робоче навантаження визначалося експериментально і для досліджених зразків складало 20 г.

Вимірювання мікротвердості здійснювалося методом відновленого відбитка, який полягає у нанесенні його на дослідну поверхню виробу під дією статичного навантаження, що прикладене до алмазного наконечника протягом певного часу (10–12 секунд), та вимірюванні відстані діагоналі відбитка, яку залишив індентор на зразку, після зняття навантаження.

Мікротвердість визначалася як відношення прикладеного до алмазного наконечника нормального навантаження на умовну площу бокової поверхні відбитка.

Після вимірювання діагоналі відбитку пірамідки в зразку мікротвердість розраховували за формулою [105]:

$$H_{\mu} = \frac{P}{S} = \frac{2P(\sin \alpha/2)}{d^2} \approx \frac{1854P}{d^2} \cdot 10, \quad (2.9)$$

де α – просторовий кут при вершині (136°); d – діагональ відбитку, мкм; P – нормальне навантаження, прикладене до пірамідки; H_{μ} – мікротвердість зразка.

Для визначення похибки вимірювань використовували вираз:

$$\Delta H_{\mu} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (H_{\mu}^i - H_{\mu}^{cp})^2}, \quad (2.10)$$

де H_{μ}^{cp} – середня мікротвердість за всією поверхнею зразка; H_{μ}^i – i -те вимірювання мікротвердості; n – кількість вимірювань мікротвердості.

2.6 Теоретичні розрахунки

В роботі було проведено 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.

У випадку формування структури поверхневих шарів при лазерному легуванні доцільно, як основну, розглядати гетерогенну кристалізацію, оскільки активними центрами кристалізації можуть виступати як матеріал матриці, так і значна кількість домішок, що утворюються в процесі згорання зв'язуючої речовини, оксидних плівок тощо.

Критичний час зародкоутворення τ для різних конкуруючих фаз у переохолодженому розплаві розраховувався за допомогою виразу [98]:

$$\tau(T) = \frac{7,2Rf(\theta)}{1 - \cos\theta} \frac{a^4}{X_{L,eff}} \frac{T_t}{d_a^2 D \Delta S_m \Delta T_t^2} \quad (2.11)$$

де θ - кут змочування, $f(\theta) = 0,25(2 - 3\cos\theta + \cos 3\theta)$; $X_{L,eff}$ - ефективна концентрація сплаву; $T_t = T/T_m$, T_m температура плавлення твердої фази; $\Delta T_t = 1 - T_t$; ΔS_m - молярна ентропія плавлення; R - універсальна газова стала; d_a - середній атомний діаметр у твердій фазі; D - коефіцієнт дифузії у переохолодженому розплаві; a - довжина дифузійного стрибка.

Рівняння (2.11) показує, що час зародкоутворення контролюється переохолодженням розплаву ΔT , і що дифузійні процеси у розплаві активно впливають на процеси утворення зародків фаз. Відхилення хімічного складу зародку від складу насиченої рідини зменшує ймовірність утворення зародку критичного розміру і, отже, збільшує час зародкоутворення.

Чисельний розрахунок частки закристалізованого об'єму виконувався з використанням рівнянь:

$$\Delta X(t_i) = -\exp\left[-\left(\frac{\pi}{3}IU^3(t-\tau)^4 + \frac{4\pi}{3}NU^3t^3\right)\right]\left(-\frac{4\pi}{3}IU^3(t-\tau)^3 - 4\pi NU^3t^2\right)\Delta t, \quad (2.13)$$

$$X = \sum \Delta X(t_i), \quad (2.14)$$

отриманих з рівняння [106]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\pi}{3}IU^3(t-\tau)^4 + \frac{4\pi}{3}NU^3t^3\right)\right] \quad (2.14)$$

де I і U – швидкості зародження і росту кристалів, відповідно; X – частка закристалізованого об'єму; N – густина центрів гетерогенної кристалізації в одиниці об'єму; τ – критичний час зародкоутворення; $t_i = t_{i-1} + \Delta t$.

Для розрахунків швидкостей зародження і росту кристалів застосовувалися рівняння [107]:

$$I(T) = \frac{N_0 D}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2}\right) \quad (2.15)$$

$$U(T) = \frac{D}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right], \quad (2.16)$$

де N_0 – число атомів в одиниці об'єму; a_0 – довжина дифузійного стрибка; d_i – атомний діаметр i -го компоненту, c_i – атомна частка i -го елементу; D – коефіцієнт дифузії; k – постійна Больцмана; σ – питома вільна енергія границі розділу зародок – материнська фаза; V_m – молярний об'єм; ΔG – різниця вільних енергій Гіббса.

Значення термодинамічної рушійної сили розраховувались у наближенні Томсона-Спейпена, розробленого для металевих сплавів [108]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)} \quad (2.17)$$

де ΔH_m – теплота плавлення; T_m – температура плавлення. Коефіцієнти дифузії в першому наближенні були обчислені за формулою Арреніуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.18)$$

де D_0 - коефіцієнт (передекспоненційний множник), Q - енергія активації.

Таким чином, у роботі було проведено як експериментальні дослідження структурно-фазового стану з використанням XRD та EDS аналізу, оптичної та електронної мікроскопії, так і теоретичний розрахунок температурних залежностей часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та моделювання процесів кристалізації у високоентропійних сплавах різних систем при отриманні їх методом лазерного легування.

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ВЕСІВ У ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ МЕТАЛІВ

Вивченню структури, фазового складу та механічних властивостей багатокомпонентних сплавів систем Co-Cr-Fe-Ni, Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, а також порівнянню цих сплавів з традиційними та пошуку їх застосувань присвячена значну кількість робіт, про що зазначалося вище. Особливу увагу при дослідженнях було приділено вивченню впливу хімічного складу на процеси структуроутворення і формування механічних властивостей сплавів, одержаних методами дугової плавки. Основними факторами, які визначали високі механічні характеристики у цьому випадку були: наявність однієї або двох фаз на основі твердих розчинів заміщення з ОЦК-граткою, висока дисперсність, розгалуженість і рівномірність розподілу дендритів та наявність деякої кількості високодисперсних включень інших фаз у міждендритних областях. Такі сплави здатні поєднувати в собі як міцність і пластичність, так і стійкість до руйнування, що створює можливість використовувати їх як промислові інструменти в машинобудівній та металургійній промисловостях.

У багатьох випадках в процесі експлуатації доцільним є отримання високих експлуатаційних характеристик готових деталей не у всьому об'ємі, а лише в певних поверхневих ділянках, які піддаються найбільш інтенсивним механічним навантаженням (трибоскопічні пари, наприклад), тобто створення локальних покриттів з підвищеними механічними властивостями. Одним з ефективних способів отримання означених покриттів є лазерне легування (ЛЛ). Високі швидкості охолодження розплаву ($10^3 \dots 10^6$ К/с), характерні для даного методу, сприяють зменшенню сегрегації компонентів та перешкоджають зародженню і зростанню крихких інтерметалічних сполук.

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. До таких ВЕСів відносяться сплави системи Co-Cr-Fe-Ni, леговані Al та Cu, які характеризуються оптимальним поєднанням твердості, міцності та корозійної стійкості. Проте наразі питання щодо впливу високих швидкостей охолодження розплаву на процеси фазоутворення в цих сплавах є не до кінця висвітленим, зважаючи на незначну кількість публікацій у цьому напрямку. У зв'язку з цим, було проведено дослідження фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей чотирьох-, п'яти- та шестикомпонентних ВЕСів означених систем, одержаних методом лазерного легування на поверхні технічно чистих алюмінію та заліза.

3.1 Особливості формування структури високоентропійного сплаву CoCrFeNi

На першому етапі досліджень за об'єкт легування (матрицю) було обрано зразки технічно чистого заліза (армко-заліза). Легування зразків здійснювалось в атмосферах повітря та аргону з густиною потужності 1 ГВт/м² та частотою слідування імпульсів 2 Гц. Легуючі компоненти являли собою еквіатомну суміш порошків чистих елементів Co, Ni та Cr з розміром фракції менше 50 мкм, товщина обмазки складала 120 мкм.

Згідно з XRD-даними при легуванні в атмосфері повітря в ЗЛЛ фіксувалися дві фази: ОЦК- та ГЦК-тверді розчини (рис. 3.1, *a*). Прецизійно визначені параметри ґраток одержаних фаз представлено в табл. 3.1. Зазначимо, що параметр ґратки ГЦК-фази фактично співпадає з параметром ґратки ВЕС-сплава цієї ж системи, наведеним в [109]. Параметр ґратки ОЦК фази виявився дещо більшим за параметр ґратки α -Fe. Тому можна вважати, що ОЦК фаза являє собою твердий розчин заміщення хрому в залізі, оскільки згідно з [110] Fe та Cr утворюють неперервний ряд твердих розчинів, а розмір атомів хрому є більшим за розмір

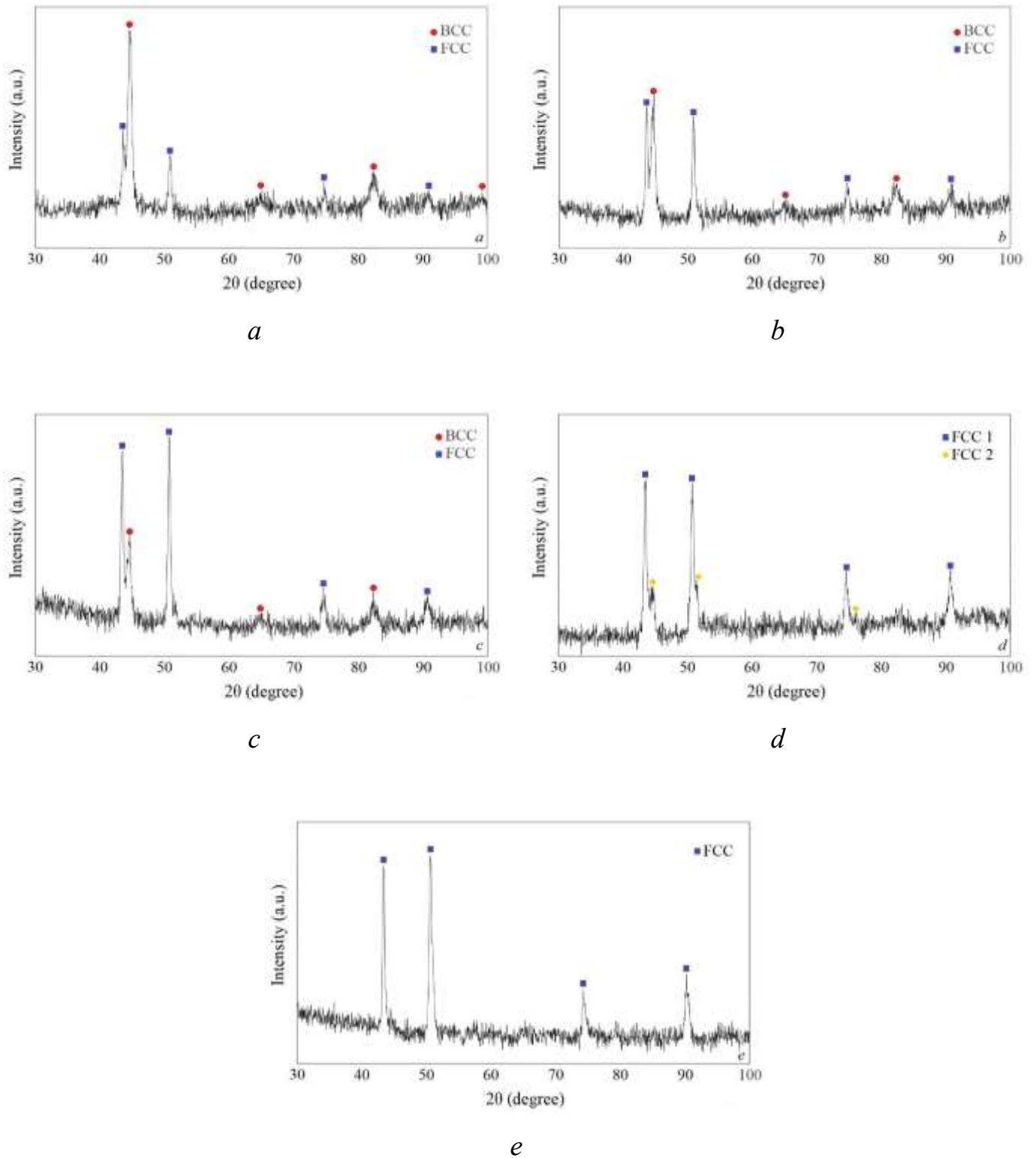


Рис. 3.1 Дифрактограми від поверхневих шарів зразків армко-заліза після лазерного легування еквіатомною сумішшю порошків Co, Cr, Ni.

атомів заліза. Внаслідок незначної розчинності кисню та азоту в гратці α -Fe їх впливом на зміну параметра ґратки можна знехтувати. Розміри ж атомів Co та Ni є меншими від розмірів атомів заліза.

Таблиця 3.1 Параметри ґраток фаз в ЗЛЛ при різних умовах легування

Товщина обмазки, мкм	Атмосфера обробки	Фазовий склад	Параметри ґраток, нм
120	повітря	ОЦК	0,28695±0,00011
		ГЦК	0,35724±0,00016
120	аргон	ОЦК	0,28699±0,00011
		ГЦК	0,35732±0,00016
150	повітря	ОЦК	0,28713±0,00011
		ГЦК	0,36011±0,00016
150	аргон	ГЦК 1	0,35992±0,00016
		ГЦК 2	0,35521±0,00016

Металографічний аналіз поперечного перерізу зразка після лазерного легування (рис. 3.2) показав наявність зони оплавлення та перехідної зони, у якій зерна були за розмірами менші, ніж зерна матриці. Зона оплавлення характеризувалась наявністю вихороподібних утворень, обумовлених ефектом Маранґоні-Гіббса [111]. Структура у цій зоні була високодисперсною і методом

оптичної мікроскопії виявлялась погано. Тому в подальшому було проведено дослідження методом растрової електронної мікроскопії.

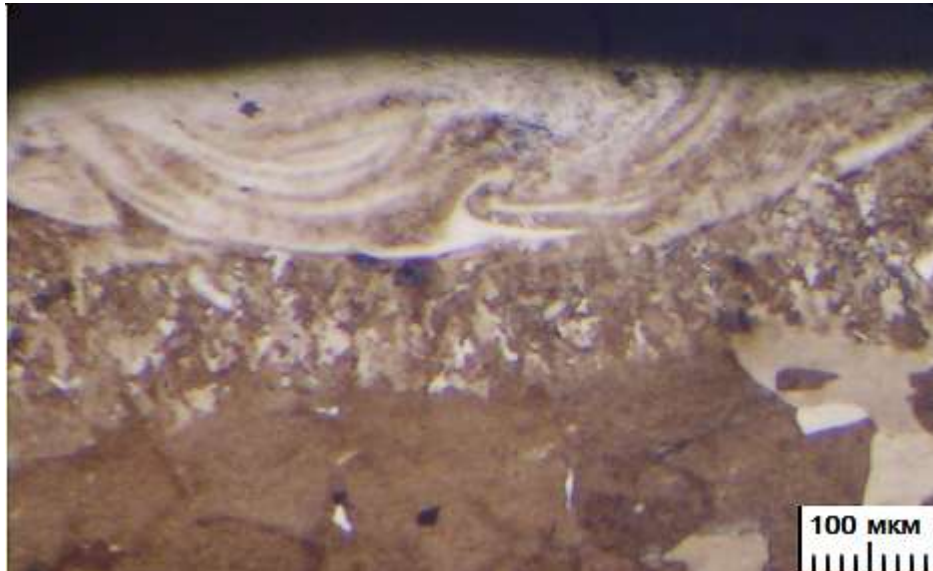


Рис. 3.2 Поперечний переріз зразка після лазерного легування

Електронномікроскопічне зображення поверхні легованого зразка представлено на рис. 3.3. Рентгеноспектральний аналіз поверхні легованого зразка (рис. 3.4) показав, що розподіл компонентів сплаву по поверхні ЗЛЛ є однорідним за винятком периферійних околів лазерних плям. На цих ділянках спостерігався підвищений вміст хрому та кисню. Таку особливість розподілу хімічних елементів можна пояснити наступним чином. Відомо [112], що з усіх елементів системи хром має найбільшу схильність до взаємодії з киснем та може утворювати тугоплавкі оксиди. Кристалізація ванни розплаву в поверхневих шарах починалася з областей, які мали найнижчу температуру, тобто на периферійних ділянках лазерних плям. При цьому на перших етапах кристалізації відбувалося формування найбільш тугоплавких фаз. Враховуючи те, що лазерне легування виконувалось в атмосфері повітря, можна припустити, що це й стало головною причиною формування

збагачених киснем та хромом ділянок. Відсутність на дифрактограмах відображень від ґраток оксидів свідчила про їх незначну кількість.

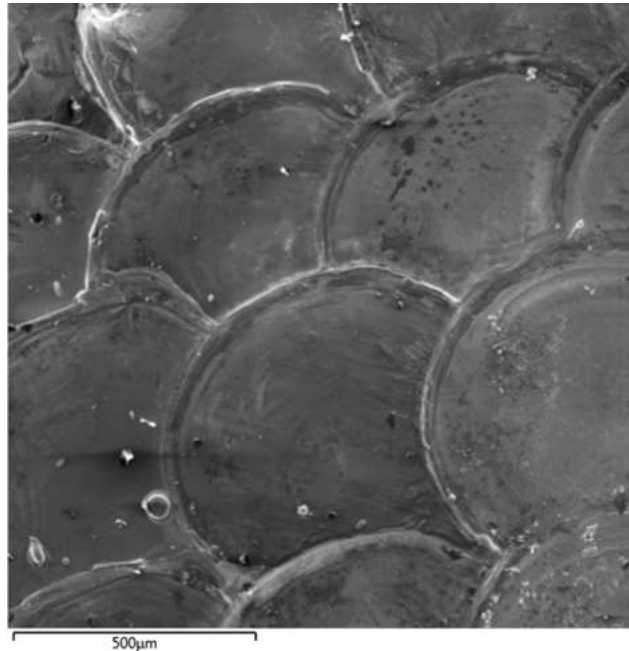


Рис. 3.3 Зовнішній вигляд легованої поверхні у відбитих електронах

З метою усунення впливу атмосфери повітря на особливості розподілу елементів по поверхні ЗЛЛ було здійснено лазерне легування в атмосфері аргону. Виявилось, що така обробка забезпечувала однорідний розподіл усіх елементів по поверхні ЗЛЛ (рис. 3.5), що вказувало на правомірність висунутого припущення щодо причин неоднорідності розподілу елементів при легуванні в атмосфері повітря.

Необхідно зазначити, що легування в атмосфері аргону призвело до зменшення інтенсивностей XRD максимумів від ґратки ОЦК фази (рис.3.1, *b*). Подібний перерозподіл можна пояснити тим, що за відсутності кисню температура на поверхні зразка в процесі легування була меншою, ніж під час легування в атмосфері повітря [113]. Це може бути викликане відсутністю екзотермічних окислювальних процесів як органічних складових зв'язуючих компонентів обмаски

так і металів. В результаті зменшувалася глибина проплавлення і, як наслідок, знижувалася кількість заліза в ЗЛЛ. Таке зниження обумовлювало зменшення кількості ОЦК фази. Дійсно, згідно з рентгеноспектральними дослідженнями відношення кількості заліза до сумарної кількості усіх інших компонентів у ЗЛЛ при обробці в атмосфері аргону зменшилося з 2,45 до 1,76.

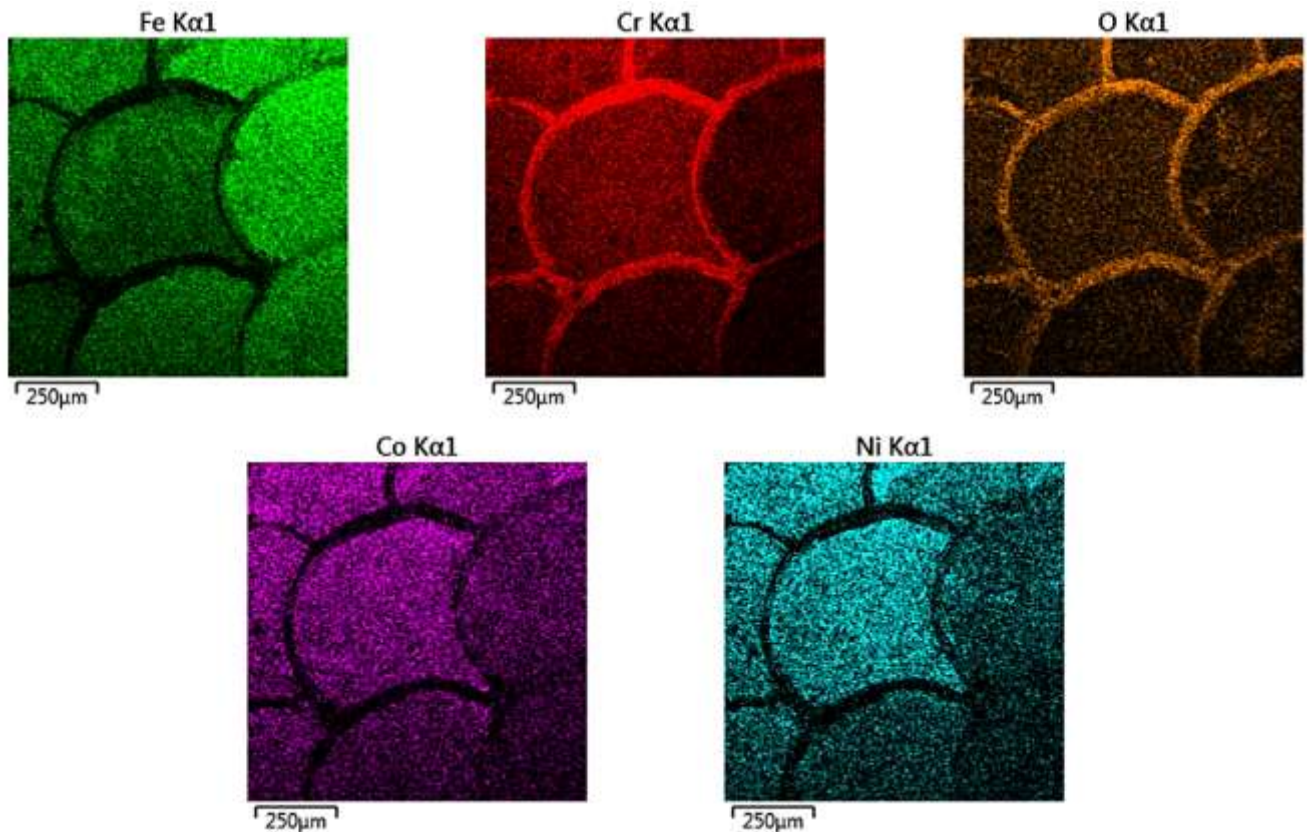


Рис. 3.4. Розподіл хімічних компонентів на поверхні ЗЛЛ

Зниженням температури ЗЛЛ при легуванні в аргоні можна пояснити також і наявність ділянок, які містили підвищену кількість окремих компонентів (рис. 3.5), оскільки час перебування ЗЛЛ у рідкому стані при цьому зменшувався.

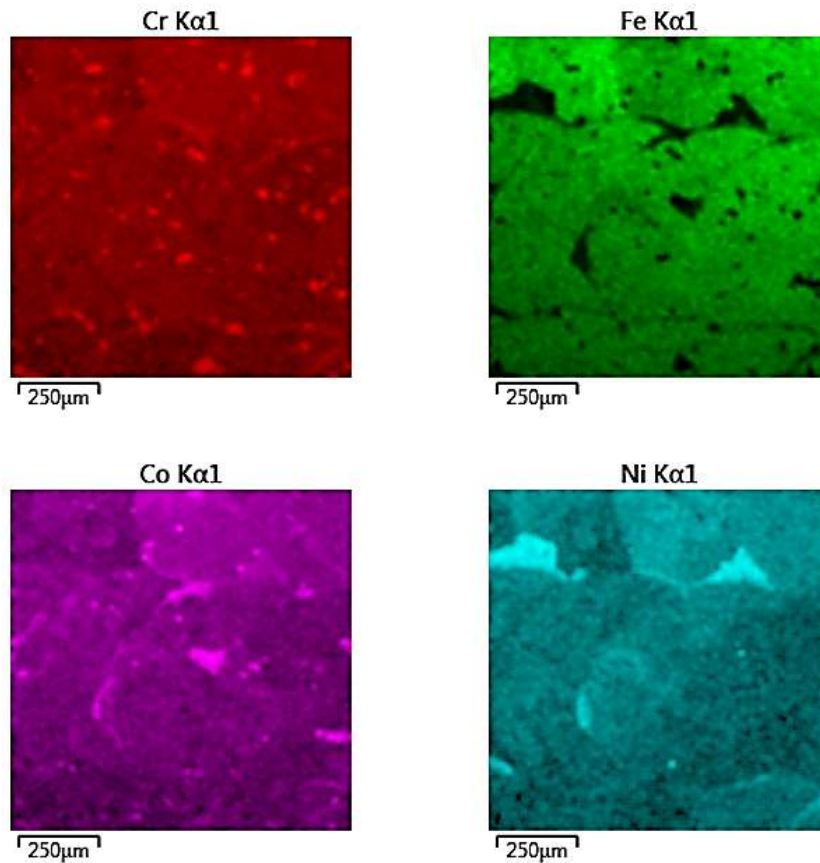


Рис. 3.5 Розподіл хімічних компонентів на поверхні ЗЛЛ

Прецизійні розрахунки параметрів ґраток (табл. 3.1) при легуванні в атмосфері аргону виявили незначне їх зростання. Це могло вказувати на деяке збільшення кількості атомів хрому, які не зв'язувалися в оксиди і брали участь в процесі структуроутворення ЗЛЛ.

Отримані дані щодо фазового складу ЗЛЛ свідчили про надлишок у ній заліза (формування ОЦК фази), тобто вказували на те, що хімічний склад поверхневих шарів ЗЛЛ не відповідав повністю області гомогенності твердого розчину, характерного для ВЕСів системи Co-Cr-Fe-Ni [114]. Тоді з метою зменшення кількості заліза у ЗЛЛ на наступному етапі досліджень було проведено легування з товщиною обмазки 150 мкм.

Після легування в атмосфері повітря (рис.3.1, *с*) у поверхневих шарах ЗЛЛ знову було зафіксовано ГЦК та ОЦК фази, причому об'ємна частка ОЦК фази виявилася меншою, ніж після легування з товщиною обмазки 120 мкм, що було очікуваним результатом. Параметри ґраток обох твердих розчинів (табл. 3.1) при цьому помітно зросли. Зростання параметру ОЦК фази досить легко пояснюється зростанням відносної кількості хрому в ЗЛЛ. Параметр же ГЦК фази суттєво відрізнявся від попереднього. Це дало змогу припустити, що утворена ГЦК фаза не є ідентичною за хімічним складом до утвореної в ЗЛЛ при легуванні з меншою товщиною обмазки.

Легування з товщиною обмазки 150 мкм в атмосфері аргону (рис.3.1, *д*) призвело до формування у легованих шарах двох ГЦК твердих розчинів з різними параметрами ґраток (табл. 3.1). Наявність на дифрактограмах відображень лише від ґраток двох ГЦК фаз свідчило про відсутність передумов для формування ОЦК фази внаслідок зменшення кількості заліза в ЗЛЛ, що обумовлено більш низькими температурами структуроутворення за відсутності кисню, на що вказувалося вище.

Формування двох ГЦК твердих розчинів могло обумовлюватися також і досить неоднорідним розподілом хімічних елементів у ЗЛЛ, викликаного високими швидкостями охолодження розплаву та ефектом Маранґоні-Гіббса [111]. Тому з метою вирівнювання хімічного складу у подальшому було проведено переоплавлення легованої поверхні з меншою густиною потужності ($0,5 \text{ ГВт/м}^2$) в атмосфері аргону. Після такої обробки в ЗЛЛ було зафіксовано лише одну ГЦК фазу. Параметр ґратки одержаного твердого розчину ($0,35994 \pm 0,00016$) нм практично співпадав з параметром ґратки багатокомпонентного твердого розчину заміщення, утворення якого є характерним для ВЕСів цієї системи [115].

Результати вимірювання розподілу мікротвердості за глибиною зони лазерного легування представлено на рис. 3.6.

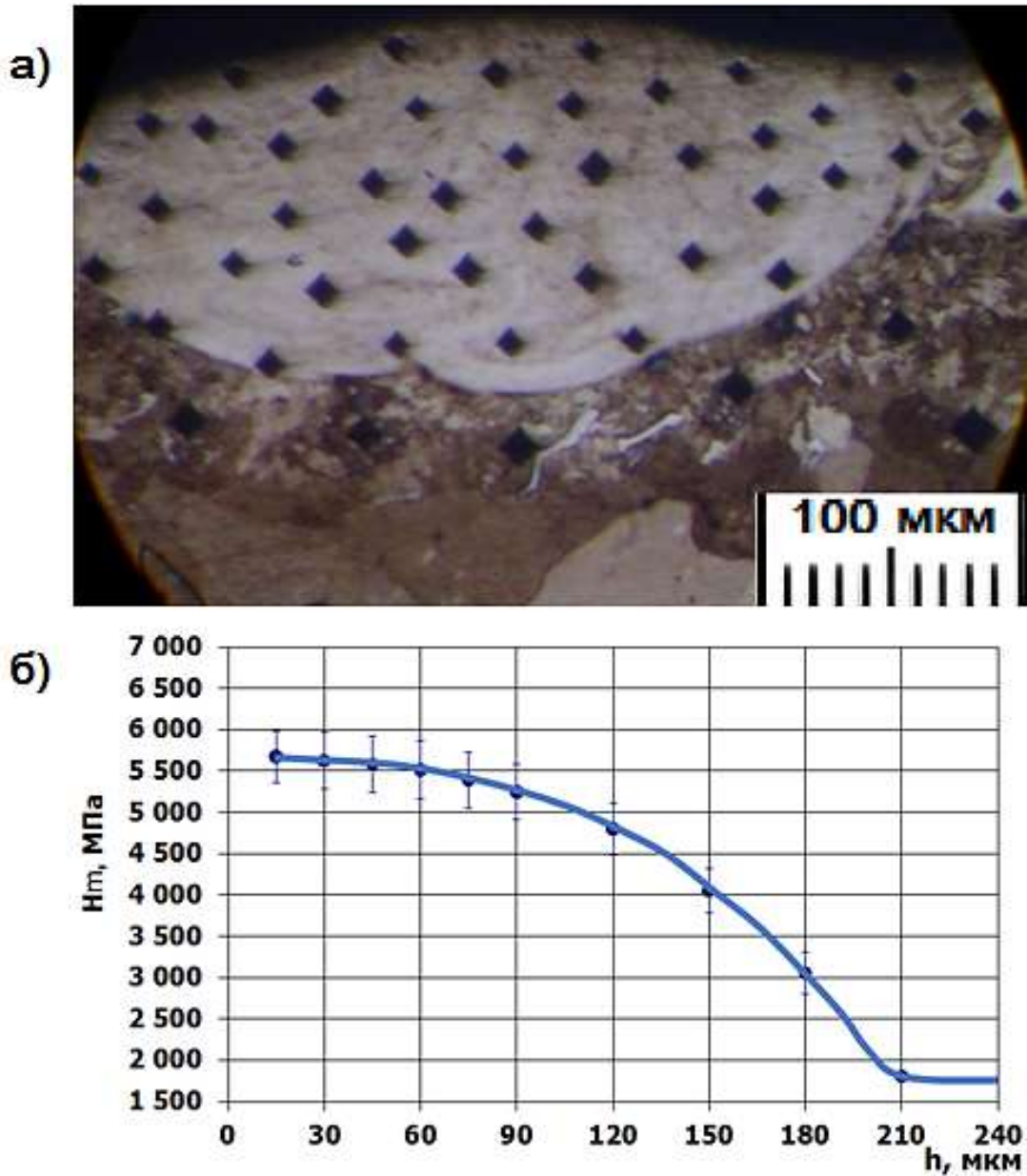


Рис 3.6 Вимірювання мікротвердості за глибиною ЗЛЛ:
 а) загальний вигляд областей вимірювань мікротвердості;
 б) розподіл мікротвердості за глибиною

Мікротвердість зони лазерного легування виявилася значно вищою у порівнянні з матричним матеріалом. Подібні значення мікротвердості є характерними для ВЕСів [4, 5], що додатково підтверджує встановлену наявність у

легованих шарах типового для високоентропійних сплавів багатокomпонентного твердого розчину на основі ГЦК гратки. Необхідно зазначити, що при лазерному легуванні додатковою причиною високих значень мікротвердості може бути також і високий ступінь дисперсності структури.

3.2 Структура п'ятикомпонентного сплаву AlCoCrFeNi

На наступному етапі досліджень матеріалом для легування були зразки технічно чистого алюмінію, що є близькими за складом до сплавів Aluminium1080, Aluminium 1080A (США) та ENAW-1080A (ЄС). Легування здійснювалося при густині потужності випромінювання 1 ГВт/м^2 і частоті слідування імпульсів $\nu = 2 \text{ Гц}$. Легуючі компоненти являли собою суміш порошків чистих елементів Fe, Co, Ni, Cr у еквіатомному співвідношенні (розмір фракцій не перевищував 50 мкм), товщина обмазки складала 150 мкм.

На дифрактограмах від легової поверхні фіксувалися відображення від ґраток трьох фаз: багатокomпонентного твердого розчину на основі ОЦК гратки, інтерметаліду $\text{Al}_{13}(\text{Me})_4$ (Me – легуючі компоненти) з ґраткою типу $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ [116], та низькоінтенсивні відображення від ґратки алюмінію (рис. 3.7, а). Особливостей XRD картини, які б свідчили про наявність вуглецю, обумовленого використанням органічної зв'язуючої речовини, не було зафіксовано.

Відомо [117], що додавання алюмінію до сплаву CoCrFeNi призводить до формування окрім ГЦК фази ще й ОЦК твердого розчину, причому при високому вмісті алюмінію відбувається формування двох ОЦК твердих розчинів – невпорядкованого та впорядкованого. Наявність заборонених для ОЦК гратки XRD максимумів типу (100) та (111) свідчила про присутність впорядкованого твердого розчину. Впорядкована фаза на основі ОЦК гратки є ізоструктурною до ґраток бінарних сполук типу CsCl, CuZn, AlNi тощо, які позначаються на діаграмах стану в системах Al-Me як фаза B2 [118]. При цьому, згідно з [5], базис такої ґратки є

двохатомним, де атоми алюмінію переважно займають вузли з координатами $[[000]]$, а атоми легуючих компонентів - статистично розподілені у вузлах з координатами $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$.

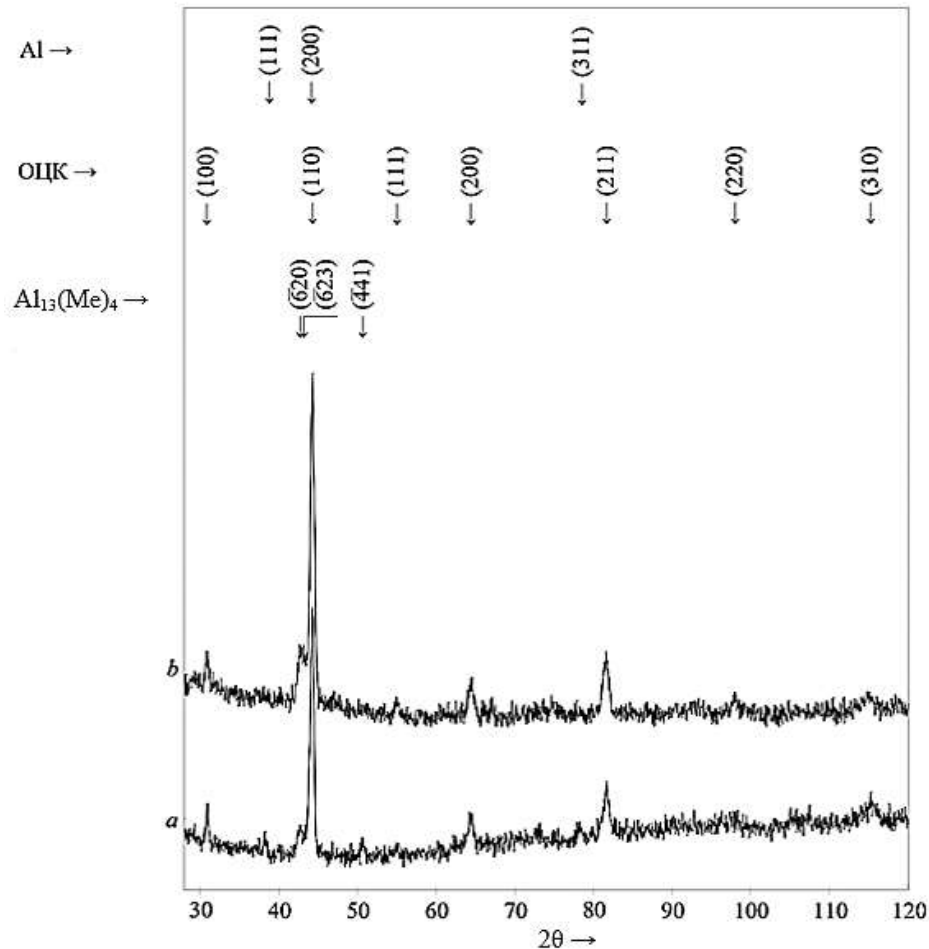


Рис. 3.7 Дифрактограми від поверхневих шарів зразків після лазерного легування (a) та повторного лазерного легування (b)

Аналіз бінарних діаграм стану Al-Me [118] показав, що інтерметалід типу $Al_{13}(Me)_4$ може утворюватися лише в системах Al-Fe та Al-Co. З розгляду потрійних діаграм Al-Fe-Co [119], Al-Fe-Cr [120], Al-Fe-Ni [121], Al-Co-Cr [122], Al-Co-Ni [123] можна дійти висновку, що основними легуючими елементами у

гратці інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$ є залізо та кобальт, оскільки фаза $Al_{13}(Fe,Co)_4$ в межах області її гомогенності в системі Al-Fe-Co характеризується неперервним рядом твердих розчинів – від $Al_{13}Fe_4$ до $Al_{13}Co_4$. Натомість, розчинність хрому та нікелю у гратці такого типу є більш низькою. Необхідно зазначити, що формування моноклінної фази типу $Al_{13}(Me)_4$ є закономірним для процесів фазоутворення при високих швидкостях охолодження розплаву у розглянутих вище системах. Окрім того, цікавим є те, що фази даного типу можуть бути апроксимантами до квазікристалічних фаз. Так, згідно з [124], фаза $Al_{13}(Co_{1-y}Ni_y)_4$ є апроксимантою до декагональної фази $Al_{70}Co_{15}Ni_{15}$.

Наявність на дифрактограмах (рис.1, *a*) відбиттів від ґраток чистого алюмінію та інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$ свідчила про надлишок алюмінію в ЗЛЛ. Тому з метою зменшення кількості алюмінію в ЗЛЛ на леговану поверхню було додатково нанесено обмазку та проведено повторне легування з параметрами випромінювання, аналогічними попереднім. Після такої обробки в структурі поверхневих шарів зразків було зафіксовано лише дві фази: впорядковану ОЦК фазу та фазу $Al_{13}(Me)_4$ (рис. 3.7, *b*). Одночасна наявність на дифрактограмах відображень від ґраток впорядкованого ОЦК-твердого розчину та інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$ може бути спричинена хімічною неоднорідністю розподілу компонентів в ЗЛЛ завдяки проявленню, наприклад, ефекту Марангоні-Гіббса [111].

Після кожного легування прецизійно визначався параметр ґратки ОЦК фази: після першого легування він був рівним $a = 0,28832 \pm 0,00006$ нм, а після другого - $a = 0,28801 \pm 0,00006$ нм. Необхідно зазначити, що одержане значення параметра ґратки твердого розчину після вихідного легування практично співпадало з параметром ґратки цієї фази, одержаним в [125]. Зменшення параметру ґратки після повторного легування можна пояснити тим, що повторне легування призвело до зростання вмісту легуючих компонентів в ЗЛЛ, а, отже, до зменшення вмісту алюмінію, атомний радіус якого перевищував атомні радіуси легуючих компонентів.

Металографічні дослідження поперечного перерізу зразка (рис. 3.8, *a*) показали неоднорідність розподілу легуючих компонентів по ЗЛЛ, що обумовлено завдяки ефекту Марангоні-Гіббса наявністю «вихороподібних» структур (рис. 3.8, *b*). Крім того, в деяких місцях було виявлено досить значну кількість пор (рис. 3.8, *c*), виникнення яких спричинено, очевидно, недостатньою щільністю легуючих компонентів у обмазці. Також в ЗЛЛ деінде спостерігалися включення з однорідним забарвленням; можна припустити, що ними могли бути не розплавлені до кінця частки легуючої речовини (рис. 3.8, *d*).

Для встановлення характеру розподілу легуючих елементів та матричного матеріалу за поперечним перерізом ЗЛЛ було проведено хімічний аналіз за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Аналіз розподілу легуючих елементів за поперечним перерізом ЗЛЛ (рис. 3.9) підтвердив результати металографічних досліджень щодо нерівномірного розподілу легуючих елементів в поверхневих шарах зразків. Зокрема, можна виділити ділянки з підвищеною концентрацією кожного з легуючих елементів, або декількох з них. Необхідно зазначити, що фіксувалась тенденція до збагачення легуючими елементами придонних ділянок ЗЛЛ.

Поверхня зразків після лазерного легування характеризувалась наявністю мікрорельєфу. Тому для проведення електронномікроскопічних досліджень поверхні вона полірувалась до зникнення нерівностей. Зовнішній вигляд поверхні зразків після полірування у відображених електронах наведено на рис. 3.10. Наявність деякої кількості тріщин на поверхні могла обумовлюватися як гартівними напруженнями, що виникали в ЗЛЛ при швидкому охолодженні розплаву, так і крихкістю, характерною для ОЦК фази.

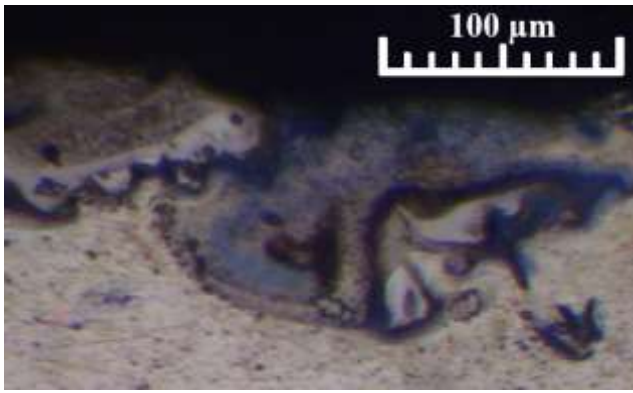
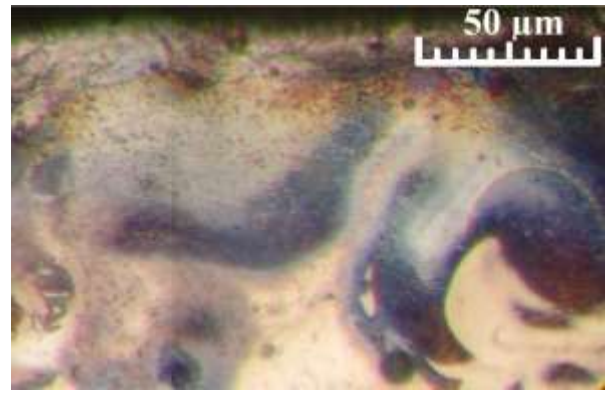
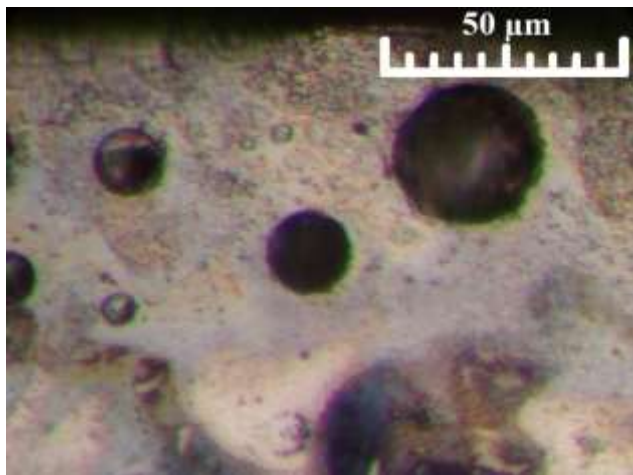
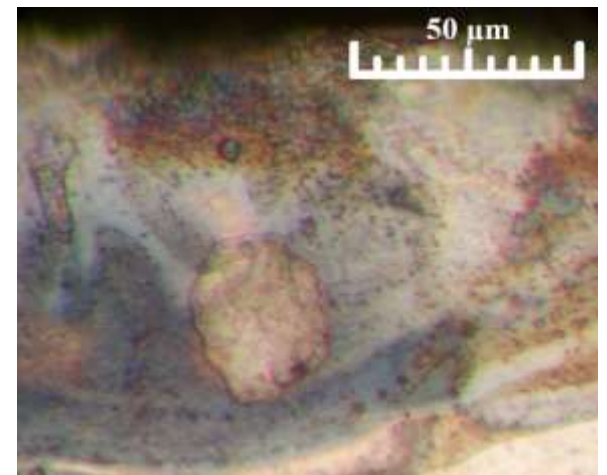
*a**b**c**d*

Рис. 3.8 Поперечний переріз зони лазерного легування:

- a)* Загальний вигляд поперечного перерізу зони лазерного легування;
- b)* Зовнішній вигляд «вихороподібних» структур, зумовлених ефектом Марангоні-Гіббса;
- c)* Зображення ділянки з підвищеною кількістю пор;
- d)* Зовнішній вигляд нерозплавлених часток легуючої суміші.

В таблиці 3.2 наведено усереднені результати рентгеноспектрального аналізу легованої поверхні після зняття мікрорельєфу. Як видно з таблиці, поверхневі шари характеризувалися високим вмістом алюмінію, що не протирічить зафіксованому рентгенографічно фазовому складу приповерхневих шарів ЗЛЛ.

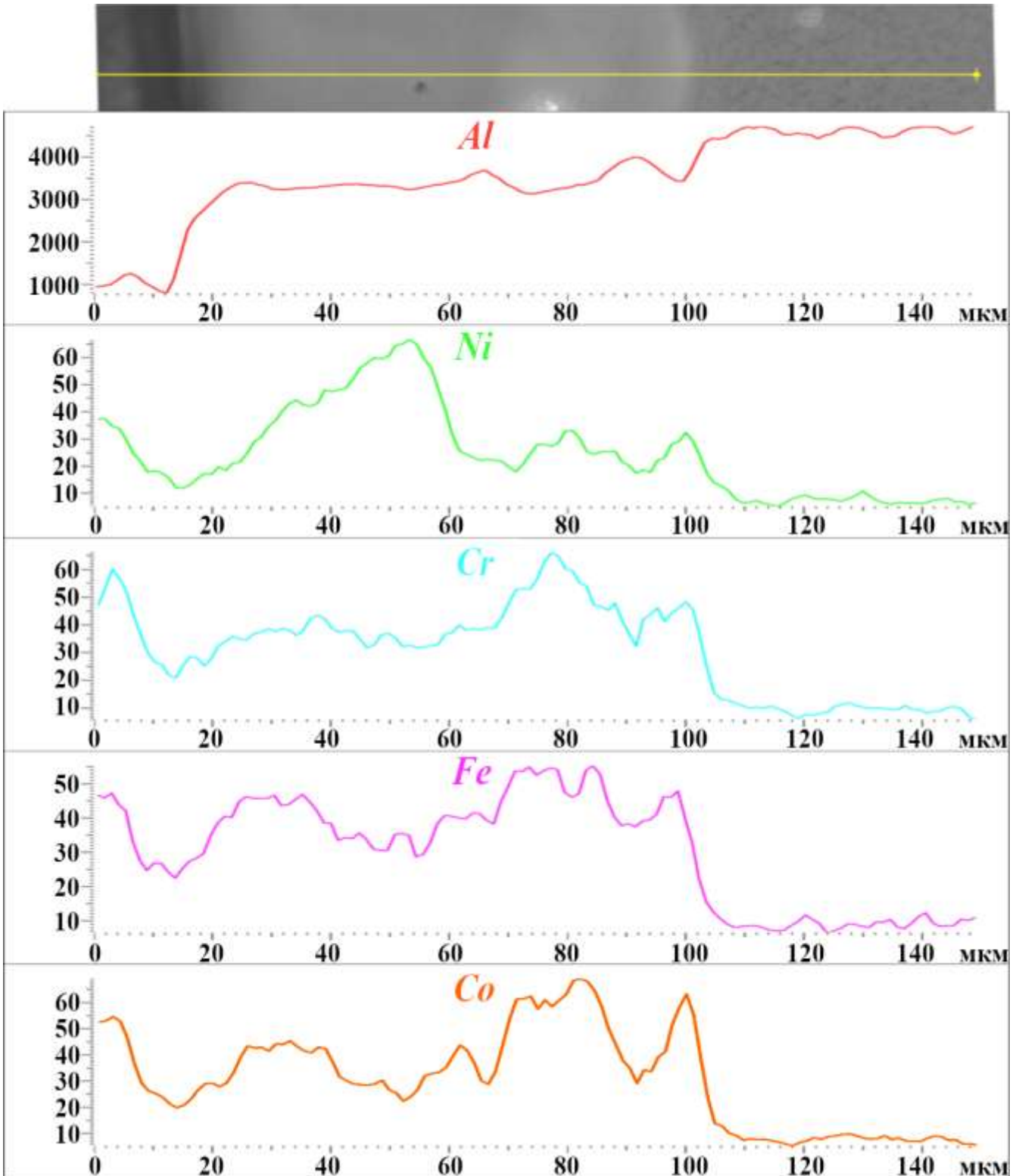


Рис. 3.9 Розподіл легуючих елементів за глибиною поперечного перерізу ЗЛЛ

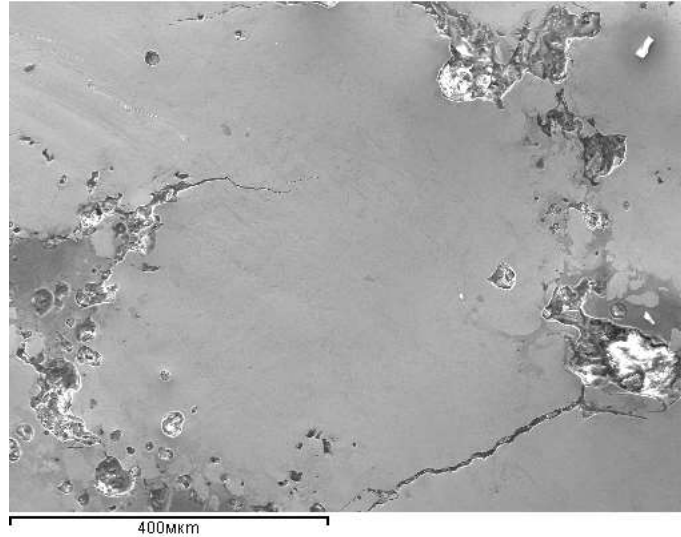


Рис. 3.10 Поверхня лазернолегованого зразка у відбитих електронах після полірування

Відхилення розподілу легуючих компонентів у поверхневих шарах від еквіатомного складу може пояснюватись нерівномірним розподілом легуючих компонентів по ЗЛЛ за глибиною. Тому на наступному етапі досліджень було проведено подальше полірування поверхні з метою встановлення хімічного складу придонних ділянок ЗЛЛ. Розподіл хімічних компонентів у придонних ділянках ЗЛЛ представлено на рис. 3.11.

Таблиця 3.2 Вміст легуючих компонентів в ЗЛЛ (ат. %)

Al	Co	Cr	Fe	Ni
59.3	8.2	14.2	8.5	9.8

Значну хімічну неоднорідність у придонних ділянках можна пояснити тим, що на процеси структуроутворення при лазерному легуванні впливало, в основному, два фактори: капілярний ефект Марангоні-Гіббса [111] та зміна швидкості охолодження

за глибиною ЗЛЛ. Внаслідок ефекту Марангоні-Гіббса відбувалось макроперемішування компонентів у ЗЛЛ, а високі швидкості охолодження розплаву призводили до того, що процес кристалізації починався раніше, ніж досягався розподіл компонентів внаслідок капілярного ефекту. Максимальна швидкість охолодження є характерною саме для придонних ділянок ЗЛЛ, отже вони кристалізувались першими. Тому хімічна неоднорідність у цих ділянках була вищою, ніж у поверхневих шарах. Це могло призводити до того, що інтегральний фазовий склад придонних ділянок міг дещо відрізнятися від фазового складу поверхневих шарів.

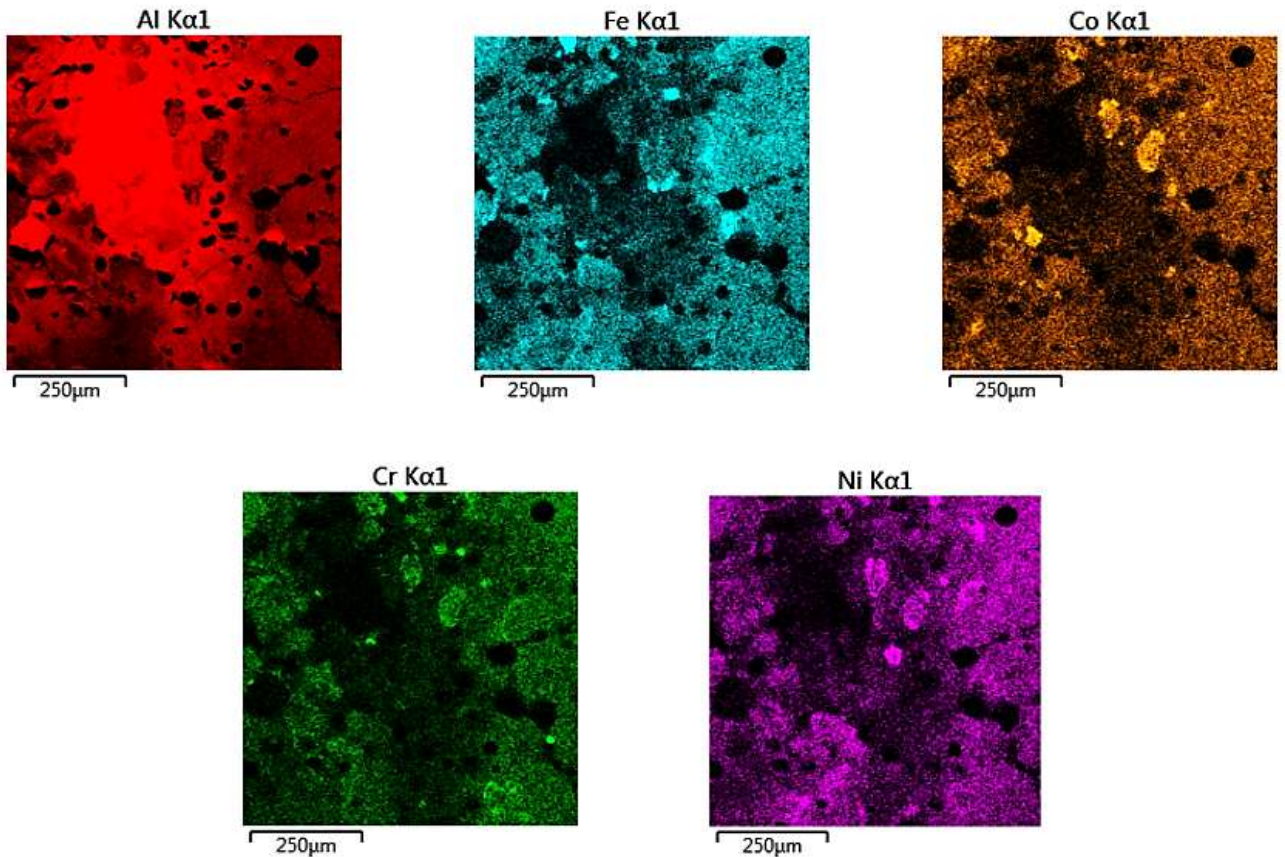


Рис. 3.11 Розподіл хімічних компонентів у придонних ділянках ЗЛЛ

Мікротвердість легованої поверхні складала 4,7 ГПа. Подібні значення мікротвердості є меншими, ніж в сплав CoCrFeNi , одержаного лазерним легуванням поверхні армко-заліза (рис. 3.6). Менші значення мікротвердості у даному випадку пов'язані з формуванням впорядкованого багатоконпонентного твердого розчину на основі ОЦК ґратки. Варто зазначити, що в поперечних перерізах зразків були наявні області підвищеної мікротвердості ($11,4 \pm 0,6$ ГПа). Чітко вираженої тенденції місцезнаходження таких ділянок не спостерігалось, вони були рівномірно розподілені по всій зоні лазерного легування. Можна припустити, що наявність подібних локальних ділянок обумовлена формуванням в них фази $\text{Al}_{13}(\text{Me})_4$, наявність якої в ЗЛЛ фіксувалась дифрактометрично (рис. 3.7).

3.3 Фазовий склад шестиконпонентного сплаву AlCoCrCuFeNi

Формування ОЦК твердого розчину в процесі отримання ВЕСу системи Al-Co-Cr-Fe-Ni методом лазерного легування було описано вище. Додавання до складу такого сплаву міді має призводити до утворення, окрім ОЦК твердого розчину, ще й багатоконпонентного твердого розчину на основі ГЦК ґратки [126, 127]. Мідь є стабілізатором ГЦК фази, оскільки може утворювати неперервні тверді розчини або бінарні інтерметаліди із ГЦК ґраткою з іншими компонентами сплаву [5]. Дійсно, згідно з XRD-даними у поверхневих шарах зразків після лазерного легування фіксувалися чотири фази: два твердих розчини на основі ОЦК та ГЦК ґраток, інтерметалід $\text{Al}_{13}(\text{Me})_4$ (Me – легуючі компоненти суміші) та матричний алюміній (рис.3.12, а). Зазначимо, що прецизійно визначені параметри ґраток ОЦК та ГЦК фаз (табл. 3.3) фактично співпадали з параметрами ґраток багатоконпонентних твердих розчинів заміщення, формування яких є характерним для ВЕСів даної системи [125].

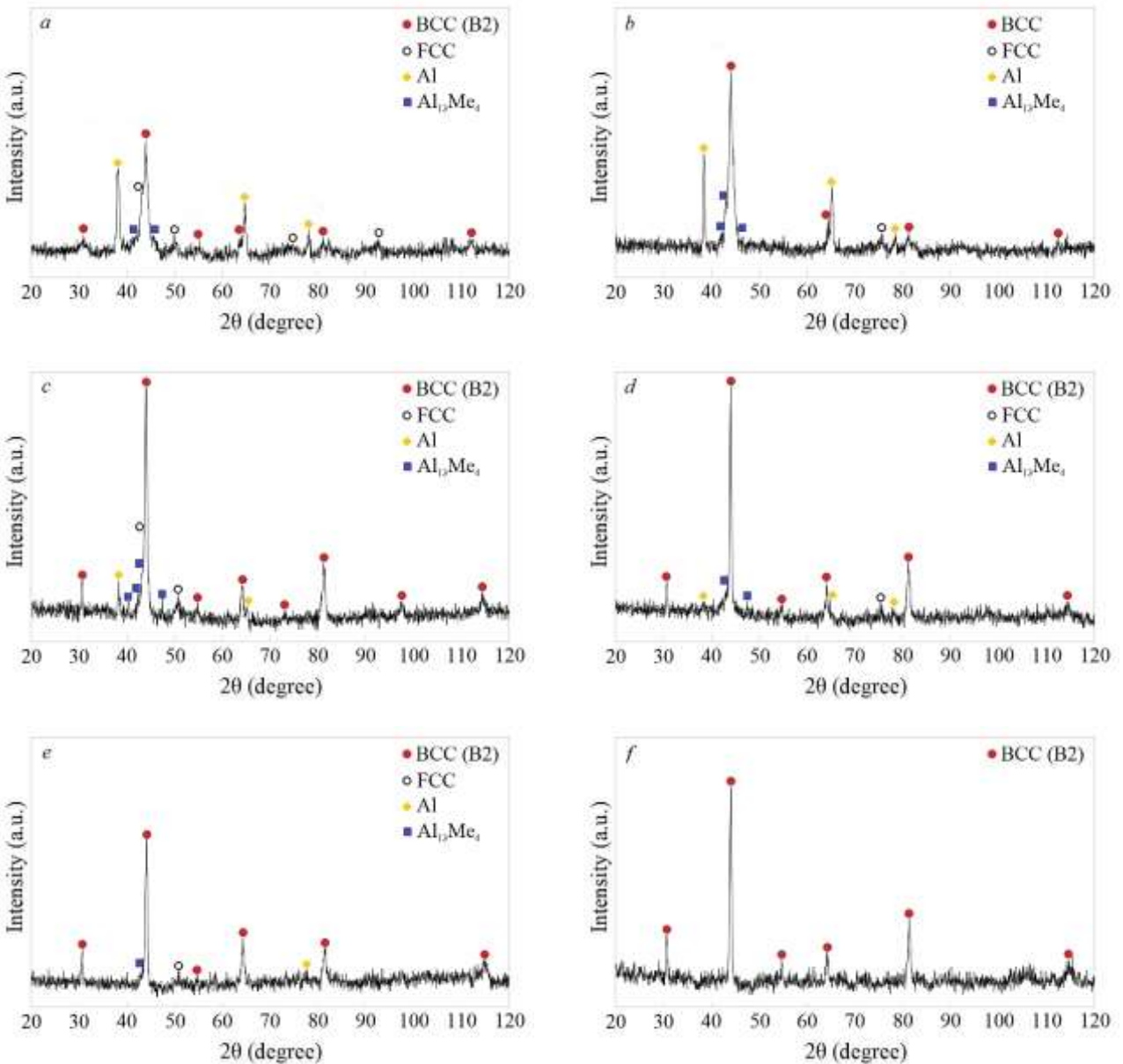


Рис. 3.12 Дифрактограми від поверхневих шарів зразків алюмінію після лазерного легування еквіатомною сумішшю порошків Co, Cr, Fe, Cu та Ni.

Утворення інтерметаліду типу $Al_{13}(Me)_4$ є закономірним для процесів фазоутворення при високих швидкостях охолодження алюмінієвих сплавів [124]. Зазначимо, що основними легуючими елементами в ґратці інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$ можуть бути залізо та кобальт, оскільки розчинність хрому та нікелю у ґратці такого

типу є більш низькою. Розчинність міді також є невисокою і складає близько 6 % ат. [128].

Рентгеноспектральний аналіз поверхні легованого зразка (рис. 3.13) показав, що розподіл компонентів сплаву по поверхні ЗЛЛ є однорідним за винятком алюмінію та міді. Підвищений вміст міді спостерігався на периферійних ділянках ЗЛЛ, в той час як підвищений вміст алюмінію фіксувався в центральних ділянках ЗЛЛ. Такий розподіл компонентів може бути пов'язаний як з різницею між їхніми температурами плавлення, так і з дією ефекту Марангоні-Гіббса [111]. Відомо [129], що ГЦК фаза яка утворюється у даній системі, збагачена міддю. Тому можна припустити, що її формування відбувалось переважно у ділянках ЗЛЛ з підвищеним вмістом міді, тобто на периферійних ділянках ЗЛЛ.

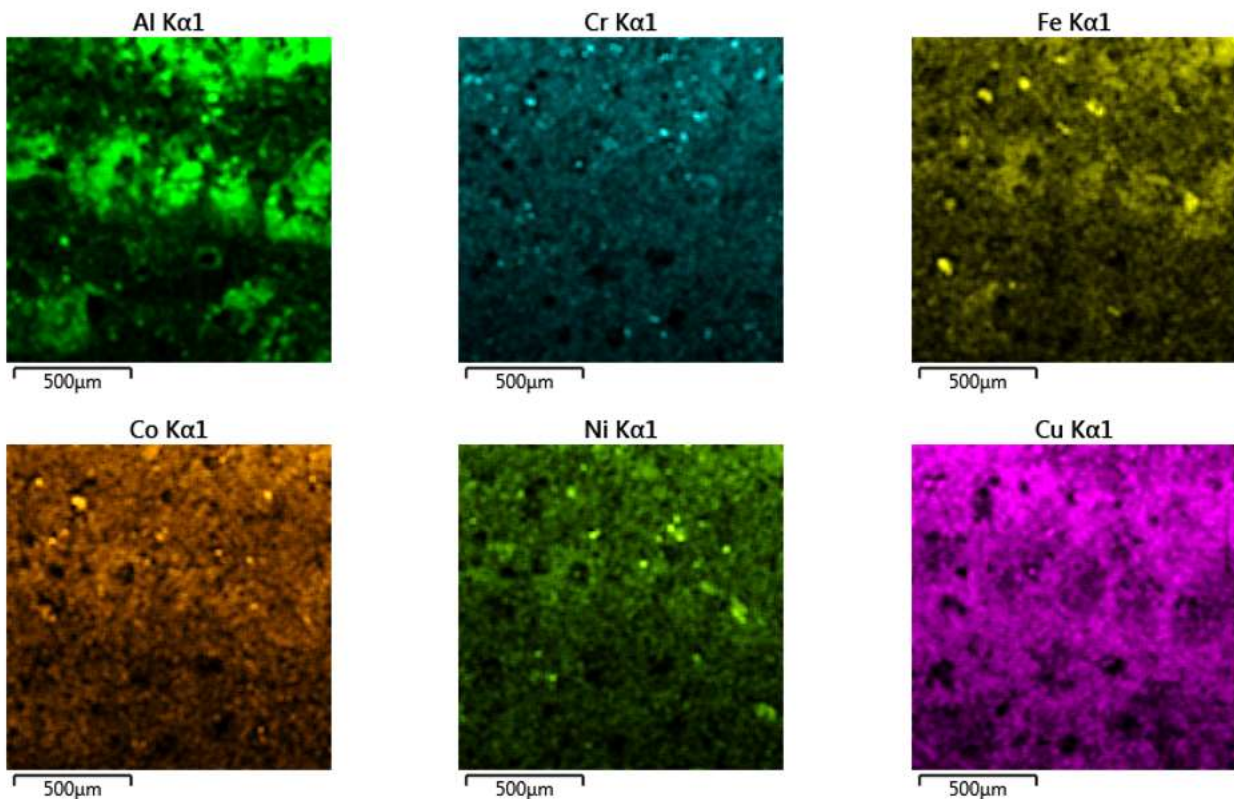


Рис. 3.13. Розподіл хімічних компонентів на поверхні ЗЛЛ

З метою вирівнювання хімічного складу ЗЛЛ у подальшому було проведено переоплавлення легованої поверхні. Така обробка призвела до зростання об'ємної частки ОЦК фази та зменшення частки ГЦК фази в ЗЛЛ (рис.3.12, *b*). Подібна зміна об'ємних часток ОЦК та ГЦК фаз може бути спричинена вирівнюванням хімічного складу за об'ємом ЗЛЛ, зокрема більш рівномірним розподілом алюмінію та міді. На перерозподіл вмісту легуючих компонентів в ґратках обох твердих розчинів вказувала зміна їх параметрів (табл 3.3).

Згідно з [130] формування впорядкованого ОЦК та невпорядкованого ГЦК твердого розчину відбувається при вмісті алюмінію в сплаві у кількості 25...40 ат. %. Але у фазовому складі ЗЛЛ окрім твердих розчинів були наявні ще й матричний алюміній та збагачений алюмінієм інтерметалід $Al_{13}(Me)_4$. Це означає, що хімічний склад легованих шарів не відповідав повністю області гомогенності існування означених твердих розчинів. Тоді для зменшення кількості алюмінію в ЗЛЛ було проведено повторне легування, аналогічне попередньому. Після такої обробки фазовий склад поверхневих шарів не змінився, проте спостерігалось зменшення інтенсивностей XRD максимумів від ґраток алюмінію та інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$, що було очікуваним результатом (рис.3.12, *c*).

Розподіл компонентів сплаву по поверхні ЗЛЛ був схожим з розподілом компонентів після вихідного легування. Нове переоплавлення поверхні призвело до зменшення інтенсивностей дифракційних максимумів від ґраток ГЦК твердого розчину, матричного алюмінію та інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$ (рис.3.12, *d*).

Наявність відображень від ґратки чистого алюмінію в ЗЛЛ свідчила про його надлишок. Для зменшення кількості алюмінію було виконане ще одне легування з товщиною обмазки 80 мкм. Після такої обробки в поверхневих шарах зразків було зафіксовано відображення від ґратки ОЦК твердого розчину та сліди відображень від ґратки ГЦК твердого розчину. При цьому спостерігалось помітне зменшення об'ємних часток алюмінію та інтерметаліду $Al_{13}(Me)_4$ (рис.3.12, *e*).

Таблиця 3.3 Фазовий склад ЗЛЛ, параметри ґраток твердих розчинів та мікротвердість легованих поверхонь

Вид обробки	Фазовий склад	Параметри ґраток, нм		Мікротвердість, ГПа
Легування з товщиною обмазки 150 мкм.	BCC (B2)	BCC	2,8838±0,0007	3,33
	FCC Al Al ₁₃ Me ₄	FCC	3,6022±0,0016	
Переоплавлення легової поверхні	BCC (B2)	BCC	2,8685±0,0007	3,73
	FCC Al Al ₁₃ Me ₄	FCC	3,5726±0,0016	
Повторне легування з товщиною обмазки 150 мкм.	BCC (B2)	BCC	2,8887±0,0007	3,99
	FCC Al Al ₁₃ Me ₄	FCC	3,6068±0,00027	
Переоплавлення легової поверхні	BCC (B2)	BCC	2,8718±0,0007	4,72
	FCC Al Al ₁₃ Me ₄	FCC	3,6002±0,00016	
Повторне легування з товщиною обмазки 80 мкм.	BCC (B2)	BCC	2,8970±0,0007	4,75
	FCC Al Al ₁₃ Me ₄	FCC	3,5805±0,00016	
Переоплавлення легової поверхні	BCC (B2)	BCC	2,8945±0,0007	6,59

Переоплавлення такої поверхні призвело до форування у легованих шарах лише однієї ОЦК фази (рис.3.12, *f*) з дещо вищим, ніж після першого легування, параметром. Причиною такої зміни параметра може бути збільшення вмісту алюмінію в ОЦК фазі (табл. 3.1).

Необхідно зазначити, що структурні зміни, викликані легуванням, призвели до підвищення значень мікротвердості поверхневих шарів зразків (табл. 3). Постійне зростання значень мікротвердості можна пояснити поступовим зменшенням об'ємної частки матричного алюмінію і зростанням об'ємної частки ОЦК твердого розчину. Характерно, що мікротвердість останнього зразка є вищою, ніж у високоентропійних сплавів даної системи, одержаних у рівноважних умовах [129]. Додатковою причиною високих значень мікротвердості у цьому випадку може бути високий ступінь дисперсності структури, притаманний структурі сплавів, отриманих при високих швидкостях охолодження розплаву.

Таким чином, лазерне легування алюмінію 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.

3.4 Структурні особливості поверхневих шарів титанових сплавів після лазерного оплавлення

Титан та його сплави належить до матеріалів, що широко застосовуються у машинобудуванні та промисловості. Активне використання титану та його сплавів в області літако- і ракетобудування пов'язано з тим, що ці сплави характеризуються високою жаростійкістю, стійкістю до корозії, малою питомою вагою тощо. Разом з тим ці сплави мають і ряд недоліків, зокрема низькі значення зносостійкості та антифрикційних властивостей, що стримує їх широке використання в різних галузях промисловості.

Перспективним напрямком покращення механічних властивостей поверхневих шарів титанових сплавів є впровадження методів, заснованих на використанні концентрованих джерел енергії, зокрема лазерного випромінювання.

Проте лазерне легування титанових сплавів еквіатомними сумішами порошків перехідних металів не призвело до формування ВЕСів у поверхневих шарах. Так, після лазерного легування технічно чистого титану VT1-0 еквіатомною сумішшю порошків Al, Co, Cr, Fe та Ni з різними значеннями густини потужності лазерного випромінювання та тривалості імпульсу на дифрактограмах фіксувалися лише низькоінтенсивні відображення від ґраток α - та β - фаз титану (рис 3.14).

Наявність у легованих шарах високотемпературної фази β -Ti пов'язано з тим, що Co, Cr, Fe та Ni належать до стабілізаторів β - фази при гартуванні [131]. Одержання ВЕС-покриттів в даному випадку додатково ускладнюється тим, що температура плавлення матричного матеріалу є вищою за температуру плавлення легуючої суміші.

Тому більш доцільним у даному випадку методом впливу на властивості поверхневих шарів титанових сплавів може бути лазерна хіміко-термічна обробка. На сьогодні кількість досліджень процесів структуроутворення при таких обробках виконано ще недостатньо. У зв'язку з цим було вивчено структурний стан, фазові перетворення та властивості поверхневих шарів титанових сплавів VT1-0 та VT-6 після лазерних обробок в різних газових атмосферах: азоту, повітря та аргону.

На першому етапі за вихідний матеріал для досліджень було обрано технічно чистий титан VT1-0. Лазерна обробка (ЛО) здійснювалася з густиною потужності $q = 1,2 \text{ ГВт/м}^2$, тривалістю імпульсів $\tau = 2,00 \text{ мс}$ та частотою слідування імпульсів $\nu = 3 \text{ Гц}$.

Згідно з XRD даними зразки у вихідному стані були однофазними – на дифрактограмах фіксувалися відображення лише від ГЦУ - ґратки α -фази титану (рис. 3.15, a). ЛО в атмосфері аргону не призвела до зміни фазового складу – на дифрактограмах фіксувалися лише відбиття від ґратки α -фази (рис. 3.15, b). При

лазерному оплавленні поверхні зразка в атмосфері повітря в структурі приповерхневих шарів (ЗЛО) сплаву було зафіксовано три фази: α -фаза, тетрагональний оксид TiO_2 та кубічний нітрид TiN (рис. 3.15, *c*). Після ЛО зразка в атмосфері азоту на дифрактограмах фіксувалися відбиття від двох ґраток: α -фази титану та кубічного нітриду TiN (рис. 3.15, *d*). Зовнішній вигляд поверхні зразків після ЛО в різних атмосферах представлено на рис. 3.16.

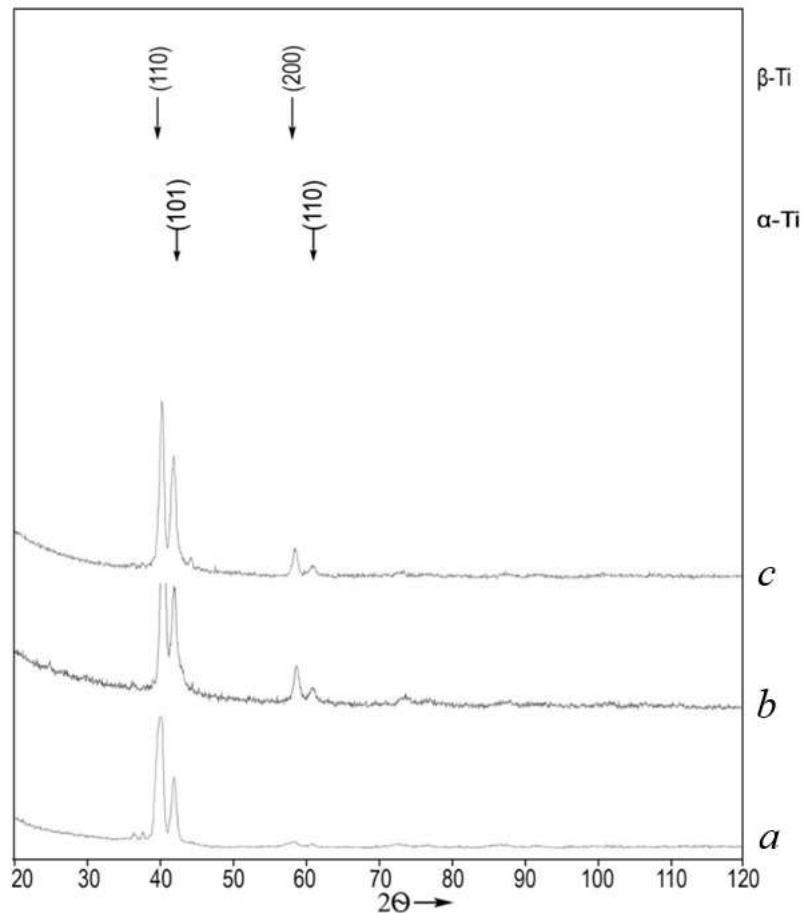


Рис. 3.14 Дифрактограми від поверхневих шарів зразків технічно чистого титану після лазерного легування еквіатомною сумішшю порошоків Al, Co, Cr, Fe та Ni при різних режимах: $q = 1 \text{ ГВт/м}^2$, $\tau = 2,28 \text{ мс}$ (*a*); $q = 0,8 \text{ ГВт/м}^2$, $\tau = 2,28 \text{ мс}$ (*b*) та $q = 0,8 \text{ ГВт/м}^2$, $\tau = 1,6 \text{ мс}$ (*c*)

Утворення нітриду та диоксиду титану у поверхневих шарах зразка після ЛО в атмосфері повітря пояснюється збагаченням розплаву атмосферним киснем та азотом. Зазначимо, що інтенсивність дифракційних максимумів, які відповідали гратці нітриду була значно вищою, ніж інтенсивність дифракційних максимумів, які відповідали диоксиду титану. Це пояснюється тим, що вміст азоту в атмосферному повітрі є вищим від вмісту кисню, в результаті чого об'ємна частка утворених диоксидів була меншою від об'ємної частки нітридів. Проте стверджувати, що всі атоми азоту брали участь в утворенні нітридів з повною впевненістю не можна, оскільки деяка частина цих атомів могла потрапляти в міжвузловини гратки α -Ti, тобто утворювати твердий розчин втілення азоту в α -титані, на що вказувало зростання параметрів гратки α -титану (табл. 3.4).

Дійсно, згідно з діаграмами стану систем Ti-O та Ti-N розчинність кисню та азоту при кімнатній температурі в α -титані складає 10 і 3 ат.%, відповідно. При високих температурах ця розчинність є значно вищою [132] і може сягати 35 ат.% та 22 ат.%, відповідно. При ЛО швидкості охолодження досягають 10^4 К/с для даного типу лазера. Тоді при кімнатній температурі може утворюватися пересичений твердий розчин атмосферних газів у гратці титану, що й спричиняє зростання параметрів гратки α -фази, а деформації гратки внаслідок формування пересиченого твердого розчину призводять до фізичного уширення дифракційних максимумів, що й спостерігалось експериментально.

На усіх дифрактограмах зразків після ЛО фіксувався досить значний перерозподіл інтенсивностей XRD максимумів у порівнянні з табличними інтенсивностями. Причиною такого перерозподілу може бути наявність кристалічної текстури, яка виникала в результаті напрямленого тепловідводу в матрицю при швидкому охолодженні розплаву.

Високотемпературна фаза β -Ti в усіх досліджених зразках після лазерної обробки була відсутньою, незважаючи на високі швидкості охолодження розплаву при ЛО (10^4 К/с). Такі швидкості згідно з [133] можуть призводити лише до зміни

дифузійного характеру $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення на мартенситний. В зразках, оброблених в атмосфері повітря, додатковим фактором стабілізації α -фази могли служити також домішки втілення (азот і кисень), які згідно з [134] підвищують температуру $\beta \rightarrow \alpha$ переходу.

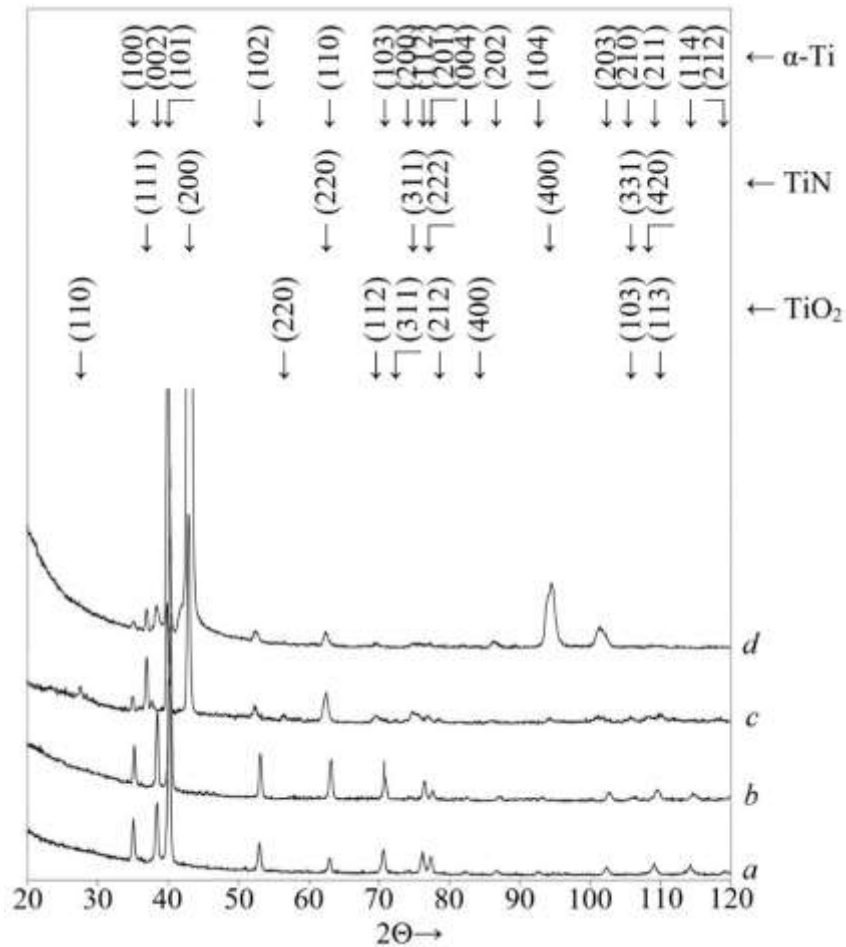


Рисунок 3.15 - Дифрактограми від поверхневих шарів зразків сплаву VT1-0 у вихідному стані (*a*) та після лазерної обробки в атмосферах аргону (*b*), повітря (*c*), азоту (*d*)

В таблиці 3.4 наведено прецизійно розраховані параметри ґратки α -Ті у вихідному стані та після ЛО поверхні зразків у різних атмосферах. Як можна бачити з таблиці в зразку, що оброблювався в атмосфері азоту спостерігається зростання

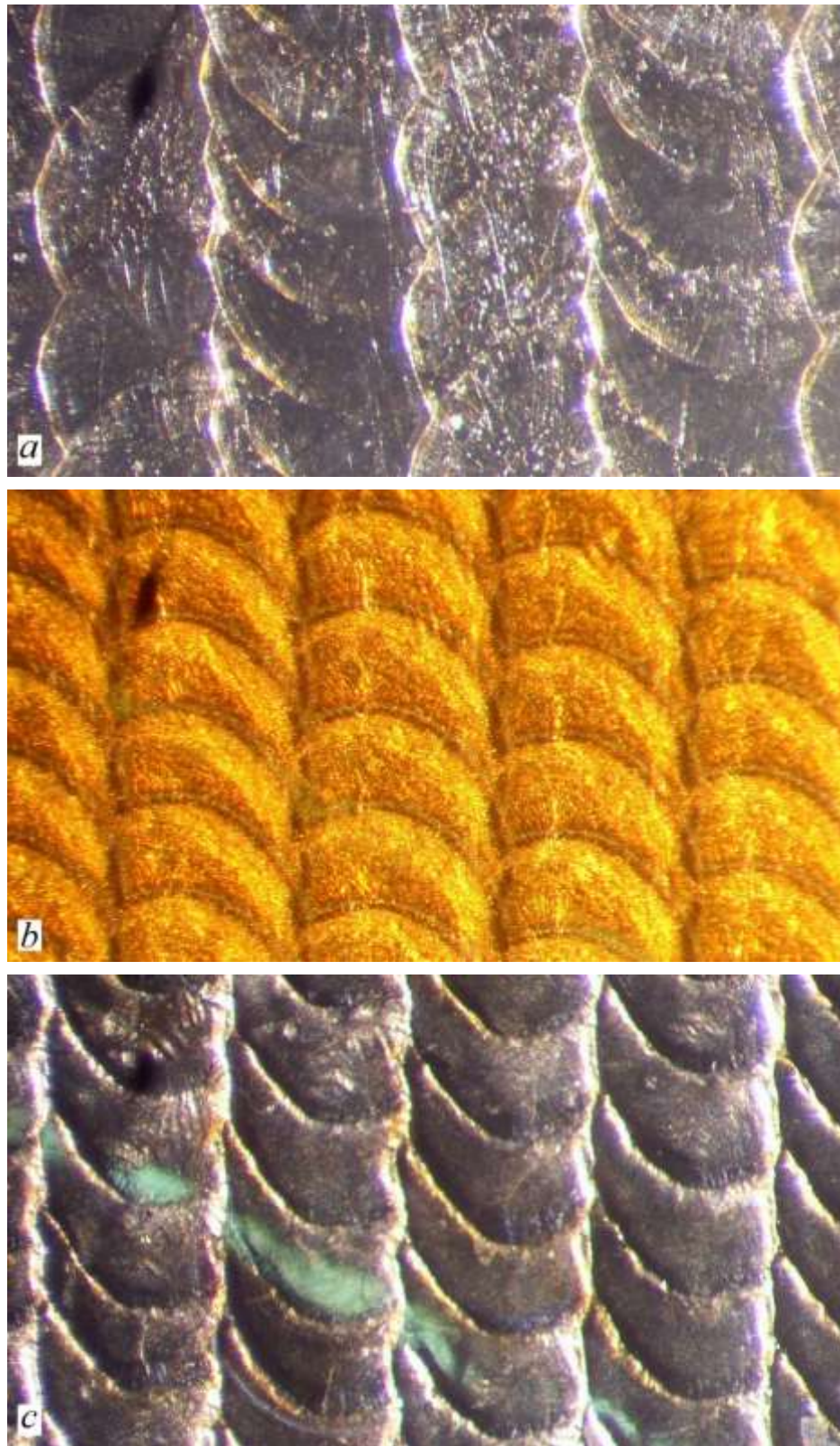


Рисунок 3.16 - Зовнішній вигляд зразків після ЛО технічно чистого титану ВТ1-0 в атмосфері аргону (*a*), повітря (*b*) та азоту (*c*)

параметрів ґратки α -фази. Причиною цього зростання є втілення атомів азоту у міжвузловини ґратки α -Ті.

ЛО в атмосфері повітря також призвела до зростання параметрів ґратки α -Ті (дифракційні максимуми були зміщені у бік менших брегівських кутів). Встановлення точних значень параметрів ґратки в цьому випадку виявилось неможливим у зв'язку з накладанням дифракційних максимумів, що відповідають відображенням від ґраток оксиду та нітриду на дифракційні максимуми від ґратки α -Ті.

Структурні зміни в поверхневих шарах оброблених зразків призвели до зміни їх мікротвердості. В таблиці 3.5 наведено результати вимірювання мікротвердості поверхні зразків у вихідному стані та після ЛО поверхні в різних атмосферах.

Таблиця 3.4 Параметри ґратки α -Ті після ЛО поверхні в різних атмосферах

Вихідний стан	ЛО в атмосфері аргону	ЛО в атмосфері азоту
Параметр ґратки, нм		
$a=0,29549\pm 0,00024$	$a=0,29436\pm 0,00001$	$a=0,29732\pm 0,00003$
$c=0,46880\pm 0,00024$	$c=0,46860\pm 0,00009$	$c=0,47055\pm 0,00009$

В результаті ЛО в усіх випадках спостерігалось зростання мікротвердості. Причинами підвищення мікротвердості при різних видах ЛО можуть бути наступні:

- 1) При ЛО в атмосфері аргону фазовий склад в ЗЛО не змінився. При цьому як видно з мікроструктурних досліджень (рис. 3.17) розмір зерен α -Ті зменшився. Якщо у вихідному стані середній розмір зерен складав 10...15 мкм, то після ЛО – 2...3 мкм. Зростання, таким чином, сумарної довжини границь зерен (а значить і зростання кількості плоских дефектів структури) могло служити причиною підвищення мікротвердості.

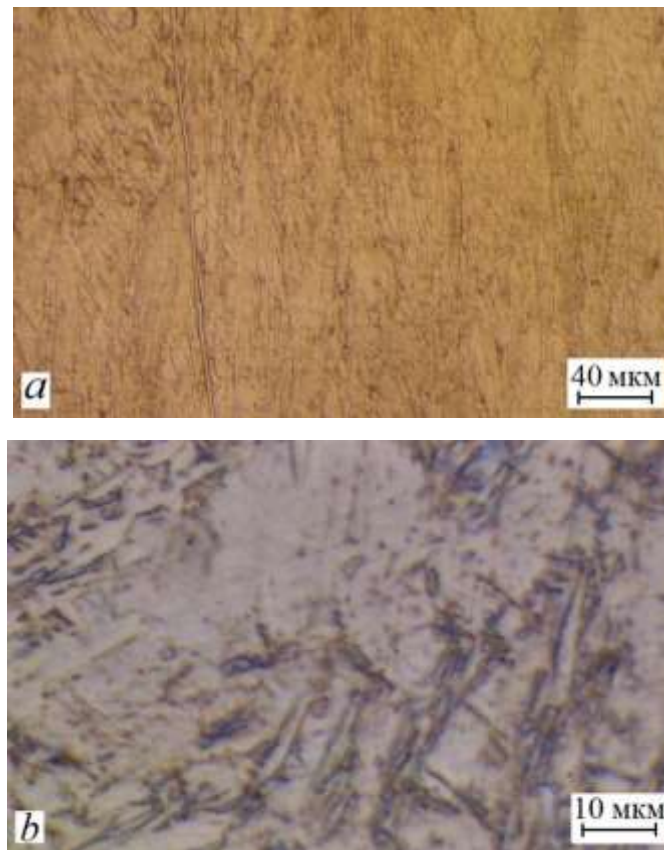


Рисунок 3.17 - Мікроструктура зразка у вихідному стані (*a*) та після ЛО в атмосфері аргону (*b*)

- 2) Підвищення мікротвердості в зоні лазерної дії після лазерної обробки в атмосферах повітря та азоту можна пояснити зростанням ступеню дисперсності структури, утворенням дрібних нітридів та твердих розчинів втілення азоту та кисню в титані. Металографічні дослідження зразків після ЛО в атмосферах повітря та азоту (рис. 3.18) дали змогу спостерігати підвищення ступеня дисперсності структури у порівнянні з вихідною. Окрім цього, у придонних ділянках ЗЛД було зафіксовано стовпчасті кристали, що сформувалися внаслідок направленої теплопровідності в матрицю при високих швидкостях охолодження розплаву при ЛО. Виявити включення оксидів або нітридів за допомогою

металографічного аналізу виявилася неможливою внаслідок неоднорідності ЗЛО за хімічним складом та недостатньої роздільної здатності оптичного мікроскопа.

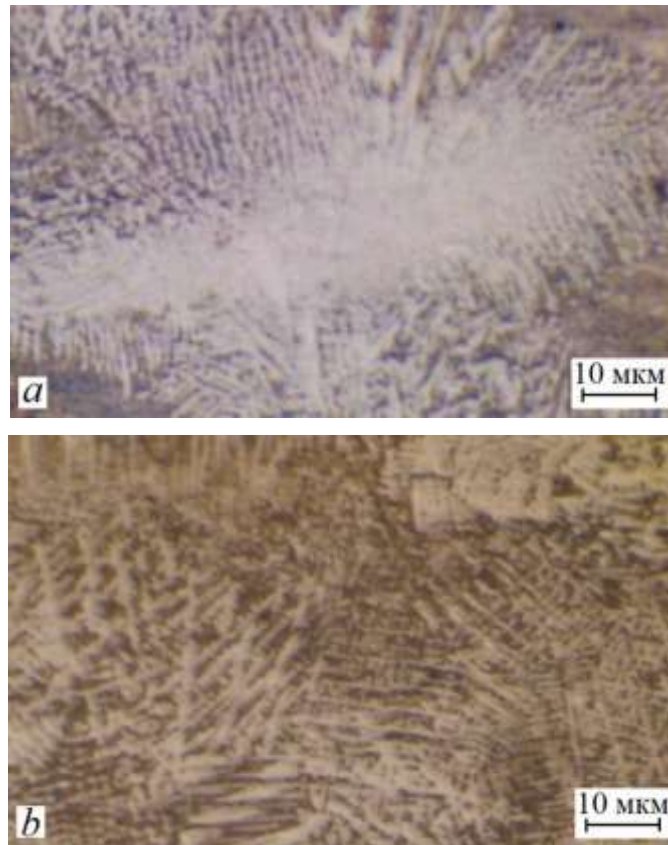


Рисунок 3.18 - Мікроструктура зразка після ЛО у атмосферах повітря (*a*) та азоту (*b*)

На другому етапі в якості вихідного матеріалу для досліджень було обрано титановий сплав ВТ-6. ЛО здійснювалась у двох різних режимах – оплавлення та передоплавлення. Обробка в режимі оплавлення виконувалась з густиною потужності $q = 1200 \text{ МВт/м}^2$, тривалістю імпульсів $\tau = 2,00 \text{ мс}$ та частотою слідування імпульсів $\nu = 3 \text{ Гц}$.

Таблиця 3.5 Фазовий склад досліджених зразків та мікротвердість поверхні

Вид обробки	Фазовий склад	Мікротвердість поверхні
Вихідний стан	α -Ti	$H_{\mu} = 1,8$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0049$
ЛО в атмосфері аргону	α -Ti	$H_{\mu} = 2,45$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0064$
ЛО в атмосфері повітря	α -Ti, TiN, TiO ₂	$H_{\mu} = 5,5$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0199$
ЛО в атмосфері азоту	α -Ti, TiN	$H_{\mu} = 8,06$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0256$

На відміну від технічно чистого титану сплав ВТ-6 є двофазним - згідно з даними рентгенівського фазового аналізу у вихідному стані його структура складалась з ГЦУ α -фази та ОЦК β -фази (рис. 3.19, *a*). Наявність високотемпературної β -фази у вихідному стані при кімнатній температурі пов'язана з вмістом у сплаві ванадію, що входить до числа β -стабілізаторів. Іншим легуючим елементом присутнім у сплаві є алюміній, він відноситься до стабілізаторів α -фази, оскільки згідно [134] підвищує температуру $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу.

XRD дослідження зразка, обробленого в атмосфері аргону, показали наявність у сплаві лише однієї α -фази титану (рис. 3.19, *b*). В результаті ЛО в атмосферах повітря та азоту на дифрактограмах були присутні відбиття від ґраток трьох фаз: α -Ti, β -Ti титану та кубічного нітриду TiN (рис. 3.19, *c, d*).

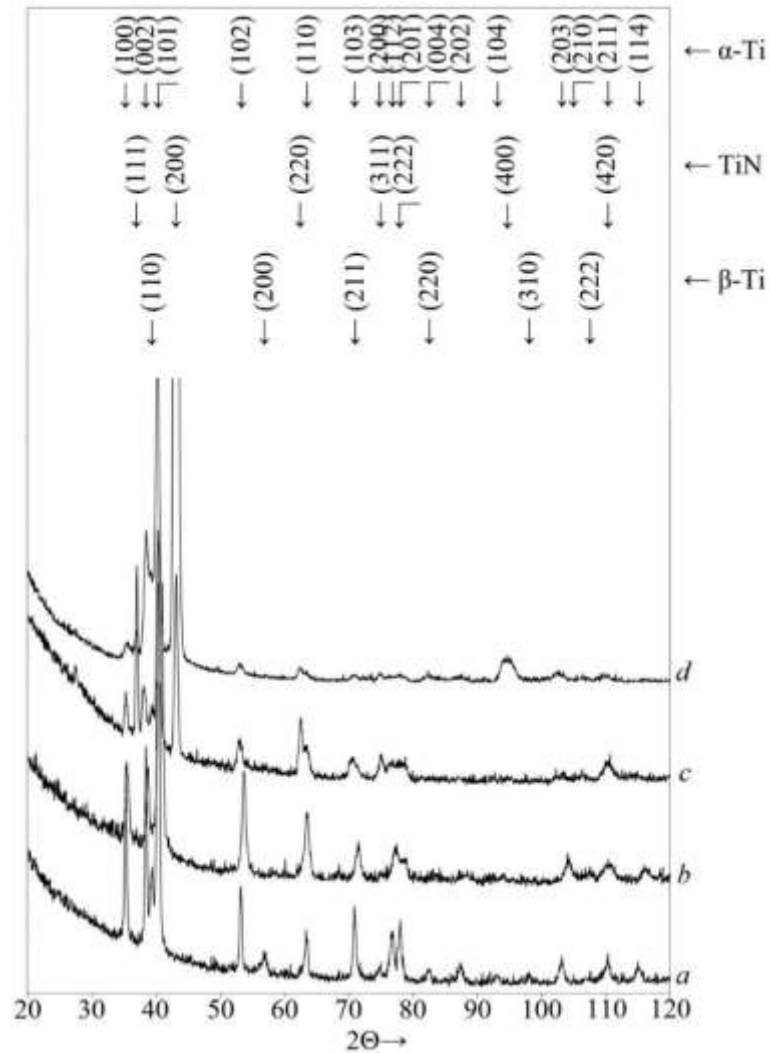


Рисунок 3.19 - Дифрактограми від поверхневих шарів зразків сплаву VT-6 у вихідному стані (*a*) та після лазерної обробки в атмосферах аргону (*b*), повітря (*c*), азоту (*d*) в режимі оплавлення.

Відсутність фази β -Ti після ЛО в атмосфері аргону можна пояснити наступним чином. В результаті високих швидкостей охолодження розплаву при ЛО відбувається мартенситне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення. У низьколегованих титанових сплавах в результаті мартенситного перетворення утворюється так звана α' -фаза, яка являє собою твердий розчин легуючих елементів в α -титані. Вона має гексагональну гратку і характерну для мартенситу голчасту будову. Мартенситне перетворення у

титанових сплавах призводить до зменшення. У нашому випадку ЛО в атмосфері аргону дійсно призвела до деякого зниження значень мікротвердості, незважаючи на подрібнення структури в ЗЛО (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 Фазовий склад досліджених зразків та мікротвердість поверхні сплаву ВТ-6 після ЛО у різних газових атмосферах

Вид обробки	Фазовий склад	Мікротвердість поверхні
Вихідний стан	α -Ti, β -Ti	$H_{\mu} = 3,6$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0032$
ЛО в атмосфері аргону	α -Ti	$H_{\mu} = 3,47$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0017$
ЛО в атмосфері повітря	α -Ti, β -Ti, TiN	$H_{\mu} = 4,65$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0145$
ЛО в атмосфері азоту	α -Ti, β -Ti, TiN	$H_{\mu} = 5,31$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0241$

У випадку ЛО в атмосферах повітря та азоту мартенситне перетворення відбувалося неповністю (на дифрактограмах фіксувалися лише сліди відображень від ґратки β -фази). Причиною неповного $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення може бути підвищена розчинність азоту в ОЦК ґратці β -Ti, що могло призвести до зростання температури $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу [134].

Необхідно зазначити, що на дифрактограмах, отриманих від зразків після обробки в атмосферах повітря та азоту, спостерігалось значне зменшення інтенсивностей максимумів, що відповідали α -фазі титану. Таке зменшення пов'язано з тим, що значна частина атомів Ti в ЗЛЛ була затрачена на утворення кубічного нітриду титану.

Прецизійні вимірювання параметрів ґратки після ЛО в атмосфері аргону дали можливість зафіксувати їх зменшення у порівнянні з вихідними. Зменшення параметрів ґратки в цьому випадку пояснюється наступним чином. Мартенситне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, що відбувається в результаті ЛО призводить до утворення пересиченого твердого розчину заміщення ванадію та алюмінію у α -Ті. Оскільки атомні радіуси ванадію та алюмінію є меншими, ніж атомний радіус титану, подібні перетворення приводять до деякого зменшення параметрів ґратки α -Ті (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 Параметри ґратки α -Ті після ЛО поверхні в різних атмосферах у режимі оплавлення

Вихідний стан	ЛО в атмосфері аргону	ЛО в атмосфері повітря	ЛО в атмосфері азоту
Параметр ґратки, нм			
$a=0,29395 \pm 0,00008$	$a=0,29382 \pm 0,00008$	$a=0,29428 \pm 0,00008$	$a=0,29317 \pm 0,00008$
$c=0,46866 \pm 0,00019$	$c=0,46341 \pm 0,00019$	$c=0,46833 \pm 0,00019$	$c=0,46709 \pm 0,00019$

ЛО в атмосфері азоту також призвела до зменшення параметрів ґратки α -фази титану, хоча й не настільки значного як у випадку ЛО в атмосфері аргону. Такі зміни параметрів ґратки були спричинені комплексним впливом декількох факторів. З одного боку утворення пересиченого твердого розчину ванадію та алюмінію у ґратці α -Ті, як було показано вище, приводять до зменшення параметрів ґратки. З іншого боку, крім мартенситного $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення відбувалось утворення пересиченого твердого розчину втілення азоту у ґратці α -Ті, що повинно було привести до зростання параметрів ґратки. Проте вплив першого фактору виявився більш суттєвим.

Після ЛО в атмосфері повітря відбулось незначне зростання параметрів ґратки α -Ті. Окрім причин, перерахованих вище на зміну параметрів ґратки у цьому

випадку впливало також втілення атомів кисню в ГЩУ ґратку з утворенням пересиченого твердого розчину втілення кисню у ґратці α -Ті оскільки розчинність кисню у титані перевищує розчинність азоту у титані.

В таблиці 3.6 наведено результати вимірювання мікротвердості поверхні зразків у вихідному стані та після ЛО поверхні в різних атмосферах. Згідно з цими даними в результаті ЛО в атмосфері аргону спостерігалось незначне зниження мікротвердості, пов'язане з утворенням мартенситу, хоча диспергізація структури повинна була привести до збільшення мікротвердості.

Спостережуване підвищення мікротвердості в ЗЛД після ЛО в атмосфері повітря та азоту пояснюється комплексним впливом декількох факторів: диспергізацією структури, утворенням в ЗЛЛ дисперсних нітридів, твердих розчинів втілення азоту в титані.

В результаті ЛО в режимі оплавлення відбувалась значна зміна шорсткості поверхні. Щоб зменшити шорсткість зразків після ЛО і мати можливість експлуатувати готові вироби без фінішної обробки на наступному етапі досліджень ЛО здійснювалась в режимах передоплавлення поверхні.

ЛО в атмосфері аргону в цьому випадку здійснювалась двічі – з густиною потужності $q = 560 \text{ МВт/м}^2$ і частотою слідування імпульсів $\nu = 10 \text{ Гц}$ (зразок №1) та густиною потужності $q = 500 \text{ МВт/м}^2$ і частотою слідування імпульсів $\nu = 5 \text{ Гц}$ (зразок №2).

Після обох видів ЛО дифрактометрично було зафіксовано двофазну структуру в ЗЛД: α - та β -фази титану, причому кількість β -фази в ЗЛД обох зразків була меншою, ніж у вихідному стані. Зазначимо, що в ЗЛД зразка №1 кількість β -фази була більшою, ніж у ЗЛД зразка №2 (рис. 3.20, *b, c*).

ЛО вихідних зразків у атмосфері повітря з густиною потужності $q = 500 \text{ МВт/м}^2$ і частотою слідування імпульсів $\nu = 5 \text{ Гц}$ та атмосфері азоту з густиною потужності $q = 620 \text{ МВт/м}^2$ і частотою слідування імпульсів $\nu = 10 \text{ Гц}$ не призвела до зміни фазового складу в ЗЛД – на дифрактограмах

спостерігалися відображення від двох модифікацій титану, проте кількість β -фази була меншою у порівнянні з вихідним зразком (рис. 3.20, *e, f*).

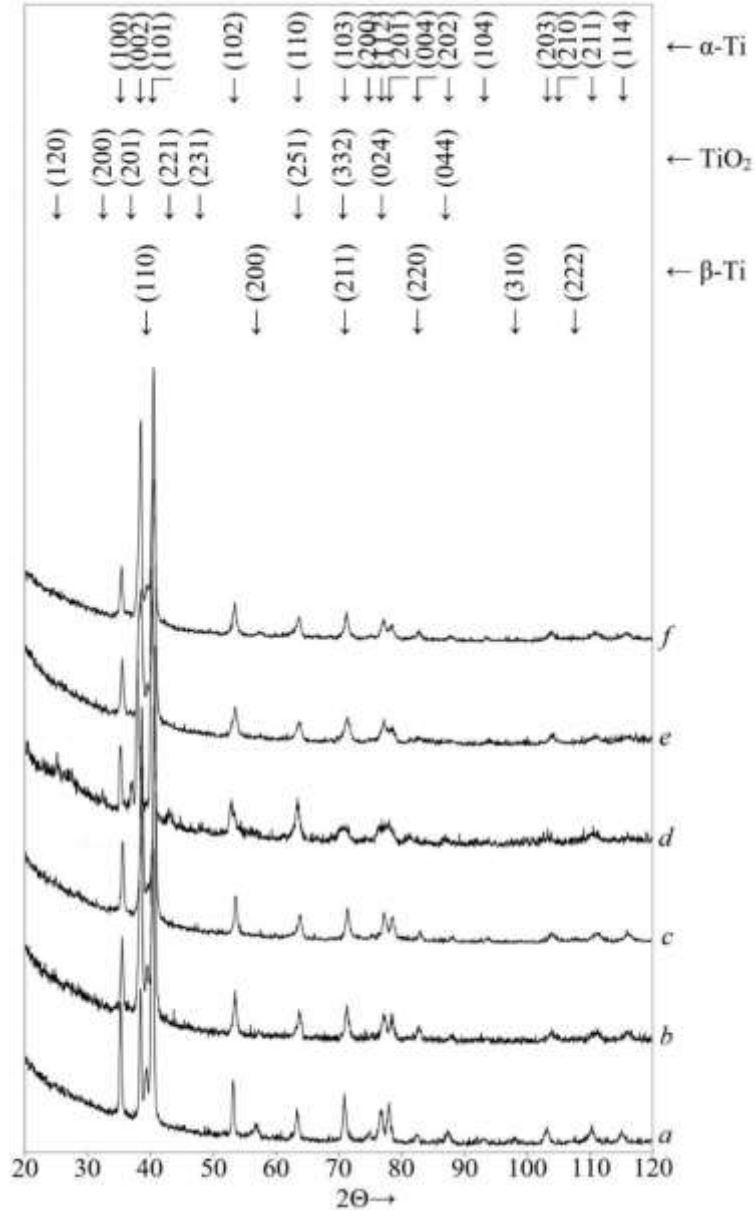


Рисунок 3.20 - Дифрактограми від поверхневих шарів зразків сплаву VT-6 у вихідному стані (*a*) та після лазерної обробки в атмосферах аргону (*b, c*), повітря (*d, e*), азоту (*f*)

Наявність слідів відображень від ґратки β -Ті, які спостерігаються на дифрактограмах від зразків після ЛО, пояснюється тим, що швидкості охолодження розплаву у цьому випадку були меншими, ніж при ЛО в режимах оплавлення, в результаті чого $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення відбувалось неповністю.

Після ЛО в атмосфері аргону зразок №2 було повторно оброблено на повітрі за режимами $q = 620 \text{ МВт/м}^2$, $\nu = 10 \text{ Гц}$. На дифрактограмах після такої обробки не фіксувались відображення від ґратки β -Ті, а були наявні відображення лише від ґраток α -Ті та орторомбічного діоксиду титану TiO_2 (рис. 3.20, *d*). Відсутність в ЗЛД β -фази була пов'язана, очевидно, з тим, що в ході повторної ЛО $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення пройшло повністю.

В таблиці 3.8 наведено прецизійно розраховані параметри ґратки α -Ті у вихідному стані та після ЛО поверхні зразків у різних атмосферах. Як можна бачити з таблиці, зменшення параметрів ґратки спостерігається в усіх випадках, крім повторної обробки зразка №2 на повітрі – така обробка призвела до незначного збільшення параметрів ґратки α -Ті у порівнянні з вихідними значеннями. Причини такої зміни параметрів ґратки після ЛО в різних атмосферах ідентичні причинам зміни параметрів ґратки після ЛО сплаву ВТ-6 в режимах оплавлення.

В таблиці 3.9 наведено результати вимірювання мікротвердості поверхні зразків у вихідному стані та після ЛО поверхні в різних атмосферах у режимах передоплавлення.

Зменшення мікротвердості після ЛО в атмосфері аргону відбувалось через мартенситне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, що проходило при охолодженні оброблених поверхонь. Слід зазначити, що на відміну від ЛО в режимах оплавлення, гартування оброблюваних поверхонь відбувалося не з розплаву, а з твердого стану в результаті чого не відбувалося зменшення ступеня дисперсності. Таким чином, на мікротвердість у цьому випадку впливало лише мартенситне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення.

Мікротвердість зразків після ЛО в атмосферах повітря та азоту виявилась меншою, ніж у вихідному стані, проте більшою, ніж після ЛО в атмосфері аргону.

На зміну мікротвердості в цьому випадку впливало два фактори - мартенситне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, що призводило до знеміцнення та твердорозчинне зміцнення. Оскільки мікротвердість зменшилася у порівнянні з вихідним станом можна зробити висновок, що вплив мартенситного перетворення виявився більш суттєвим.

Таблиця 3.8 Параметри ґратки α -Ті після ЛО поверхні в різних атмосферах у режимах передоплавлення

Вид обробки	Параметр ґратки, нм
Вихідний стан	$a=0,29395 \pm 0,00008$ $c=0,46866 \pm 0,00019$
ЛО в атмосфері аргону (зразок №1)	$a=0,29243 \pm 0,00008$ $c=0,46490 \pm 0,00019$
Повторна ЛО в атмосфері повітря (зразок № 2)	$a=0,29319 \pm 0,00008$ $c=0,46930 \pm 0,00019$
ЛО в атмосфері повітря	$a=0,29272 \pm 0,00008$ $c=0,46592 \pm 0,00019$
ЛО в атмосфері азоту	$a=0,29293 \pm 0,00008$ $c=0,46429 \pm 0,00019$

Повторна ЛО зразка №2 на повітрі призвела до підвищення мікротвердості у порівнянні з вихідним станом. Крім перерахованих вище факторів на мікротвердість поверхні даного зразка можливо додатково вплинуло утворення орторомбічного диоксиду титану.

Таким чином, ЛО титанових сплавів в різних атмосферах є ефективним способом впливу на структуру і, як наслідок, на властивості поверхневих шарів. В залежності від того, в якій саме атмосфері проводиться ЛО та обраних режимів лазерного випромінювання на зміну мікротвердості в зоні лазерної обробки можуть

впливати мартенситне $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення, підвищення ступеня дисперсності структури, твердорозчинне зміцнення внаслідок втілення атомів азоту та кисню у ГЩУ ґратку титану та утворення дисперсного кубічного нітриду титану.

Таблиця 3.9 Фазовий склад досліджених зразків та мікротвердість поверхні сплаву ВТ-6 після ЛО у різних газових атмосферах

Вид обробки	Фазовий склад	Мікротвердість поверхні
Вихідний стан	α -Ті, β -Ті	$H_{\mu} = 3,6$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0032$
ЛО в атмосфері аргону (зразок №1)	α -Ті, β -Ті	$H_{\mu} = 2,6$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0019$
Повторна ЛО в атмосфері повітря (зразок №2)	α -Ті, β -Ті	$H_{\mu} = 4,72$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0042$
ЛО в атмосфері повітря	α -Ті, β -Ті	$H_{\mu} = 3,54$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0021$
ЛО в атмосфері азоту	α -Ті, β -Ті	$H_{\mu} = 3,11$ ГПа $\Delta H_{\mu} = 0,0015$

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Експериментально виявлено неоднорідний розподіл хімічних компонентів у поверхневих та придонних шарах зон лазерного легування, який обумовлено двома факторами: ефектом Марангоні-Гіббса та високим градієнтом швидкості охолодження розплаву за глибиною ЗЛЛ.
2. Внаслідок високих швидкостей охолодження розплаву при легуванні технічного алюмінію еквіатомною сумішшю чотирьох порошків (Fe, Co, Ni, Cr) в зоні лазерного легування формується дисперсна гетерофазна структура, до складу якої входять впорядкований багатоконпонентний твердий розчин заміщення на основі ОЦК гратки та інтрметалід $Al_{13}(Me)_4$.
3. При лазерному легуванні алюмінію п'ятикомпонентною еквіатомною сумішшю порошків Co, Cr, Fe, Cu та Ni завдяки високим швидкостям охолодження розплаву відбувається пригнічення формування ГЦК твердого розчину, внаслідок чого утворюється однофазне ВЕС-покриття з ОЦК структурою.
4. Викликане екзотермічними процесами окислення підвищення температури в зоні оплавлення та зростання внаслідок цього глибини ванни розплаву при лазерному легуванні армко-заліза в атмосфері повітря призводить до збільшення вмісту матричного заліза в розплаві порівняно з легуванням в атмосфері аргону.
5. Формування багатоконпонентних ОЦК та ГЦК твердих розчинів та високий ступінь дисперсності структури при лазерному легуванні алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошків перехідних металів приводять підвищення мікротвердості поверхневих шарів у порівнянні з відповідними матричними значеннями у 6...30 разів.
6. Внаслідок високої температури плавлення матриці при лазерному легуванні поверхневих шарів технічно чистого титану еквіатомною сумішшю порошків

Al, Co, Cr, Fe та Ni формування багатокомпонентних твердих розчинів заміщення, характерних для високоентропійних сплавів, не відбувається.

7. Підвищення ступеня дисперсності структури, формування дисперсних нітридів, та пересичених твердих розчинів втілення азоту та кисню в ґратці α -титану при лазерному оплавленні технічно чистого титану VT1-0 та сплаву VT-6 в атмосферах повітря та азоту призводить до зростання мікротвердості в зоні лазерної обробки в 1,3 та 4,5 разів, відповідно.

РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ РОЗПЛАВУ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ВЕС-ПОКРИТТІВ

Характерною особливістю ВЕСів є високі, у порівнянні з традиційними сплавами, значення ентропії змішування, які приводять до мінімізації вільної енергії, внаслідок чого у таких сплавах реалізується формування багатокомпонентних твердих розчинів на базі ґраток ОЦК, ГЦК або ГЦУ. Відомі як однофазні ВЕСи, так і сплави, що складаються із суміші декількох твердих розчинів. ВЕСи на основі ГЦК твердого розчину характеризуються низькою міцністю і високою пластичністю, а ВЕСи з ОЦК структурою навпаки – високою міцністю і низькою пластичністю. Оскільки структура сплавів безпосередньо впливає на властивості, актуальним завданням є створення критеріїв і методів прогнозування кристалічної структури ВЕСів задля одержання сплавів з наперед заданими властивостями.

Один з перших напівемпіричних критеріїв, що дає можливість прогнозувати кристалічну структуру ВЕСів є концентрація валентних електронів (VEC). Згідно з даним критерієм при значеннях $VEC \geq 8$ формуються ВЕСи з ГЦК структурою, тоді як при $VEC < 6,87$ відбувається утворення ОЦК сплавів. У інтервалі значень VEC від 6,87 до 8 спостерігається одночасне утворення ОЦК та ГЦК твердих розчинів.

Останнім часом спостерігається тенденція до застосування різних методів прогнозування структури ВЕСів, зокрема CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), молекулярної динаміки, ab initio розрахунків. Означені підходи зазвичай базуються на застосуванні даних термодинамічних параметрів, що були одержані для рівноважних умов. Однак існує значна кількість методів одержання ВЕСів, при яких кристалізація відбувається у нерівноважних умовах і які також потребують теоретичного обґрунтування. До таких методів відноситься зокрема лазерне легування, що дає можливість створювати ВЕС-покриття з підвищеними фізико-хімічними властивостями. Високі швидкості охолодження розплаву ($10^3 \dots 10^6$ K/c),

характерні для даного методу, сприяють зменшенню сегрегації компонентів та перешкоджають зародженню і зростанню крихких інтерметалічних сполук.

Незважаючи на досить значну кількість теоретичних досліджень щодо процесів структуруоутворення ВЕСів у нерівноважних умовах, проблема формування типу структури ВЕСів, утвореної при лазерному легуванні, залишається практично не вивченою. Тому було проведено 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.

4.1 Розрахунки температурних залежностей критичного часу зародкоутворення для багатоконпонентних твердих розчинів заміщення систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni

У випадку формування структури поверхневих шарів при лазерному легуванні доцільно, як основну, розглядати гетерогенну кристалізацію, оскільки активними центрами кристалізації можуть виступати як матеріал матриці, так і значна кількість домішок, що утворюються в процесі згорання звязуючої речовини, оксидні плівки тощо.

Згідно з нестационарною теорією зародкоутворення, запропонованою в [98], серед усіх можливих фаз, що можуть утворювались у переохолодженому розплаві переважним є утворення фази з найменшим часом зародкоутворення. При цьому час зародкоутворення τ для різних конкуруючих фаз у переохолодженому розплаві розраховується з виразу:

$$\tau(T) = \frac{7,2Rf(\theta)}{1 - \cos\theta} \frac{a^4}{X_{L,eff}} \frac{T_t}{d_a^2 D \Delta S_m \Delta T_t^2} \quad (4.1)$$

де θ - кут змочування, $f(\theta) = 0,25(2 - 3\cos\theta + \cos 3\theta)$; $X_{L,eff}$ - ефективна концентрація сплаву; $T_t = T/T_m$, T_m температура плавлення твердої фази; $\Delta T_t = 1 - T_t$; ΔS_m - молярна ентропія плавлення; R - універсальна газова стала; d_a - середній атомний діаметр у твердій фазі; D - коефіцієнт дифузії у переохолодженому розплаві; a - довжина дифузійного стрибка.

Рівняння (4.1) показує, що час зародкоутворення контролюється переохолодженням розплаву ΔT , і що дифузійні процеси у розплаві активно впливають на процеси утворення зародків фаз. Відхилення хімічного складу зародку від складу насиченої рідини зменшує ймовірність утворення зародку критичного розміру і, отже, збільшує час зародкоутворення.

Проаналізуємо всі величини, що входять до рівняння (4.1). Ефективна концентрація розплаву $X_{L,eff}$ для бінарних сплавів А-В визначається як відношення вмісту компонента А у розплаві до вмісту компонента А у зародку, якщо зародок є насиченим компонентом А, або як відношення вмісту компонента В у розплаві до вмісту компонента В у зародку, якщо зародок є насиченим компонентом В. Будемо вважати, що за умови однофазного твердіння хімічний склад закристалізованої фази є ідентичним до складу розплаву. Тоді величину $X_{L,eff}$ можна вважати рівною одиниці для всіх розглянутих у роботі твердих розчинів [97].

Згідно з [97] конфігураційні ентропії ВЕСів у рідкому та твердому станах можна вважати близькими за значеннями, тому:

$$\Delta S_{conf} = -k \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (4.2)$$

де k - постійна Больцмана.

Молярну ентропію плавлення ΔS_m розрахуємо так

$$\Delta S_m = \Delta S + \Delta S_{conf} \quad (4.3)$$

де $\Delta S = \Delta H_m/T_m$, ΔH_m - ентальпія плавлення, розрахована як $\sum c_i \Delta H_m^i$, ΔH_m^i - ентальпія плавлення i -го елемента, c_i - атомна частка i -го елемента.

Середній атомний діаметр d_a у твердій фазі знайдемо з виразу [98]:

$$d_a = \left(\frac{W}{N_0 \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.4)$$

де ρ – густина твердої фази, N_0 – число Авогадро, $W = \sum c_i W_i$ – середня молярна маса атомів твердої фази (W_i – молярна маса i -го елемента). При цьому густина ОЦК та ГЦК твердих розчинів визначається як:

$$\rho_{ОЦК} = \frac{2 \sum c_i m_i}{a_{ОЦК}^3} \quad (4.5)$$

$$\rho_{ГЦК} = \frac{4 \sum c_i m_i}{a_{ГЦК}^3} \quad (4.6)$$

де m_i – маса атому i -го елемента, $a_{ОЦК}$ та $a_{ГЦК}$ – параметри ОЦК та ГЦК фаз, відповідно.

Наведені в літературі температурні залежності коефіцієнтів дифузії у переохолоджених розплавах зазвичай містять константи, значення яких для ВЕСів невідомі. Тому коефіцієнти дифузії в першому наближенні були обчислені за

формулою Арреніуса (4.7), оскільки значення параметрів D_0 та Q для розплавів ВЕСів наявні в літературі:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.7)$$

де коефіцієнт (передекспоненційний множник) $D_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [135]; енергія активації $Q = 166 \text{ кДж/моль}$ [136];

Для розрахунків за формулами (4.1) - (4.7) було використано наступні числові значення величин: кути змочування $\theta = 85^\circ$ [137] та $\theta = 40^\circ$ [98], довжина дифузійного стрибка $a = 0,5 \text{ нм}$ [138], параметри ґраток твердих розчинів $a_{\text{ОЦК}} = 0,288 \text{ нм}$, $a_{\text{ГЦК}} = 0,360 \text{ нм}$ [125]. Величини ентальпії змішування ΔH_m^i , молярної W_i , та атомної m_i мас наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 Значення ентальпії змішування, молярної маси та атомної маси для компонентів сплавів [139]

	ΔH_m^i , кДж/моль	W_i , г/моль	m_i , кг
Al	10,7	26,9815	$4,48 \cdot 10^{-26}$
Co	16,2	58,9332	$9,79 \cdot 10^{-26}$
Cr	20,5	51,996	$8,63 \cdot 10^{-26}$
Cu	13,1	63,5	$1,06 \cdot 10^{-25}$
Fe	13,8	55,845	$9,27 \cdot 10^{-26}$
Ni	17,2	58,6934	$9,75 \cdot 10^{-26}$

В розрахунках за виразом (4.1) припускається, що певне переохолодження ΔT досягається миттєво. А це не відповідає дійсності. Для врахування зміни

температури з певною швидкістю нами запропоновано модель, у якій час τ розглядається як мінімальний час, за який ймовірність утворення зародків критичного розміру дорівнює одиниці. Тоді величина $\frac{dt(T)}{\tau(T)}$ виражає ймовірність утворення зародків критичного розміру при певній температурі T за час dt . Виходячи з цього, ймовірність утворення зародків при зміні температури від T_m до T буде рівною $\int_{T_m}^T \frac{dt}{\tau(T)}$. Для того, щоб одержати час утворення зародків критичного розміру $\tau(v)$ при охолодженні з певною швидкістю v , необхідно прирівняти цей інтеграл до 1.

$$\int_{T_m}^T \frac{dt}{\tau(T)} = \int_{T_m}^T \frac{d\left(\frac{T_m - T}{v}\right)}{\tau(T)} = -\frac{1}{v} \int_{T_m}^T \frac{dT}{\tau(T)} = 1 \quad (4.8)$$

З виразу (4.8) одержуємо

$$v = \int_T^{T_m} \frac{dT}{\tau(T)} \quad (4.9)$$

Формула (4.9) дає можливість розрахувати швидкість охолодження, при якій гарантовано відбувається утворення зародків критичного розміру при охолодженні від T_m до певної заданої температури T . Інтегрування виразу (4.9) можна провести чисельно, а отримавши v , розрахувати $\tau(v)$ за формулою:

$$\tau(v) = \frac{T_m - T}{v} \quad (4.10)$$

Знаючи залежність $\tau(v)$, легко побудувати графік $\Delta T(v)$, оскільки:

$$\Delta T = T_m - T \quad (4.11)$$

Відповідні розрахунки було проведено для еквіатомних сплавів AlCoCrFeNi, AlCoCrCuFeNi, п'ятикомпонентних сплавів з надлишком одного із компонентів - Al_{1,5}CoCrFeNi, AlCo_{1,5}CrFeNi, AlCoCr_{1,5}FeNi, AlCoCrFe_{1,5}Ni, AlCoCrFeNi_{1,5} та шестикомпонентних сплавів з надлишком алюмінію – Al₂CoCrCuFeNi, Al₃CoCrCuFeNi.

Фазовий склад еквіатомного сплаву AlCoCrFeNi у рівноважних умовах представлено ОЦК та ГЦК твердими розчинами [140]. Експериментально встановлено [95, 124], що при високих швидкостях охолодження розплаву (10⁴ К/с) формування ГЦК твердого розчину пригнічується і спостерігається утворення лише впорядкованого ОЦК твердого розчину, який часто позначають як В2.

На рис.4.1, *a* наведено температурну залежність часу зародкоутворення для ОЦК та ГЦК твердих розчинів, розраховану за формулою (4.1) з кутом змочування $\theta = 40^\circ$. Мінімальний час необхідний для утворення зародків критичного радіусу В2 фази складає $2 \cdot 10^{-5}$ с. Для ГЦК фази означений час є більшим і становить $3 \cdot 10^{-5}$ с. Температури, при яких спостерігається мінімальний час зародкоутворення для В2 та ГЦК становлять 1315 та 1285 К, відповідно. Отримані дані не протиричають описаній вище можливості пригнічення ГЦК фази при певних високих швидкостях охолодження розплаву.

Виходячи із запропонованої моделі, яка враховує швидкість охолодження, було розраховано температурну залежність часу зародкоутворення $\tau(T)$ (рис. 4.1, *b*). Кут нахилу пунктирних ліній відповідає швидкостям охолодження, а точки перетину пунктирних ліній з розрахованими залежностями вказують на відповідний час зародкоутворення. Пунктирні лінії, що є дотичними до графіків, відповідають таким швидкостям охолодження розплаву, при яких процеси зародкоутворення повністю

пригнічуються. Вони становлять $\nu = 1,4 \cdot 10^7$ К/с та $\nu = 8,8 \cdot 10^6$ К/с для фаз В2 і ГЦК, відповідно.

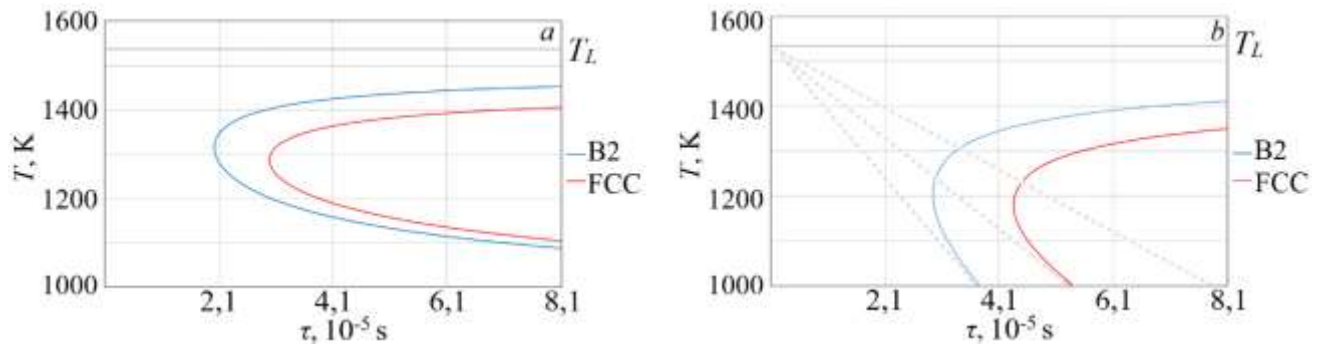


Рис. 4.1 Температурні залежності часу зародкоутворення для ОЦК та ГЦК твердих розчинів у еквіатомному сплаві AlCoCrFeNi одержані за формулою (1) (a) та розраховані з врахуванням зміни температури з певною швидкістю (b)

Одержані на рис. 4.1, b криві є зміщеними вниз по осі температур у порівнянні з наведеними на рис. 1, a. Мінімальний час зародкоутворення одержаний у цьому випадку становить $2,9 \cdot 10^{-5}$ с для В2 фази та $4,4 \cdot 10^{-5}$ с для ГЦК фази. Це приблизно в 1.5 рази перевищує значення мінімального часу зародкоутворення без урахування швидкості охолодження розплаву.

Залежності величини переохолодження ΔT від швидкості охолодження розплаву ν , представлені на рис. 4.2. Видно, що при певних значеннях ν спостерігається різке зростання ΔT . Таке зростання відповідає мінімальним значенням швидкості охолодження, необхідним для повного пригнічення процесу утворення зародків критичного розміру. Крім того, в інтервалі швидкостей охолодження $(0,88 \dots 1,35) \cdot 10^7$ К/с не відбувається формування зародків ГЦК фази, а можливим є утворення лише зародків В2 фази.

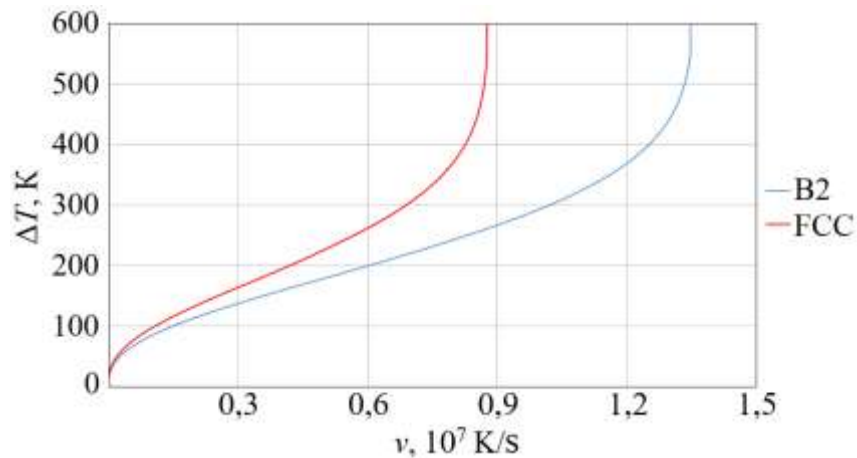


Рис. 4.2 Залежності величини переохолодження від швидкості охолодження для ОЦК та ГЦК твердих розчинів у еквіатомному сплаву AlCoCrFeNi

Необхідно зазначити, що отримані в [95, 96] значення критичних швидкостей охолодження розплаву ($v_{\text{ОЦК}} = 9,77 \cdot 10^7$ К/с та $v_{\text{ГЦК}} = 4,75 \cdot 10^7$ К/с) дещо відрізняються від одержаних нами. Це можна пояснити тим, що у нашій роботі по-перше, розраховуються не критичні швидкості охолодження розплаву, необхідні для його аморфізації, а такі критичні швидкості охолодження розплаву, при яких не відбувається утворення зародків критичного радіусу, по друге, окрім того в [95, 96] автори розглядають лише гомогенну кристалізацію. У нашому ж випадку з самого початку розглядається процес зародкоутворення за гетерогенним механізмом.

Зазначимо, що розраховане значення критичної швидкості охолодження $v_{\text{кр}}^{\text{ГЦК}}$ є значно завищеним у порівнянні з експериментальним. Таку відмінність можна пояснити тим, що значний вплив на визначення критичної швидкості охолодження розплаву може мати кут змочування θ , який згідно з [98] обирався рівним 40° . Оскільки значення $v_{\text{кр}}^{\text{ОЦК}}$ узгоджується з експериментальними даними то можна припустити, що кути змочування θ для В2 та ГЦК твердих розчинів відрізняються. Згідно з розрахунками, при значенні куту змочування $\theta = 85^\circ$ [137] критична швидкість $v_{\text{ГЦК}}$ становить $1,95 \cdot 10^5$ К/с, що добре узгоджується з експериментом.

Тому далі у розрахунках для ГЦК фази кут змочування обирався рівним 85° , а для В2 фази 40° . Зауважимо, що при таких розрахунках значення часу, необхідного для формування зародків критичного радіусу для ГЦК і ОЦК фаз помітно відрізнялися, тому результати графічно представляли з використанням логарифмічного масштабу.

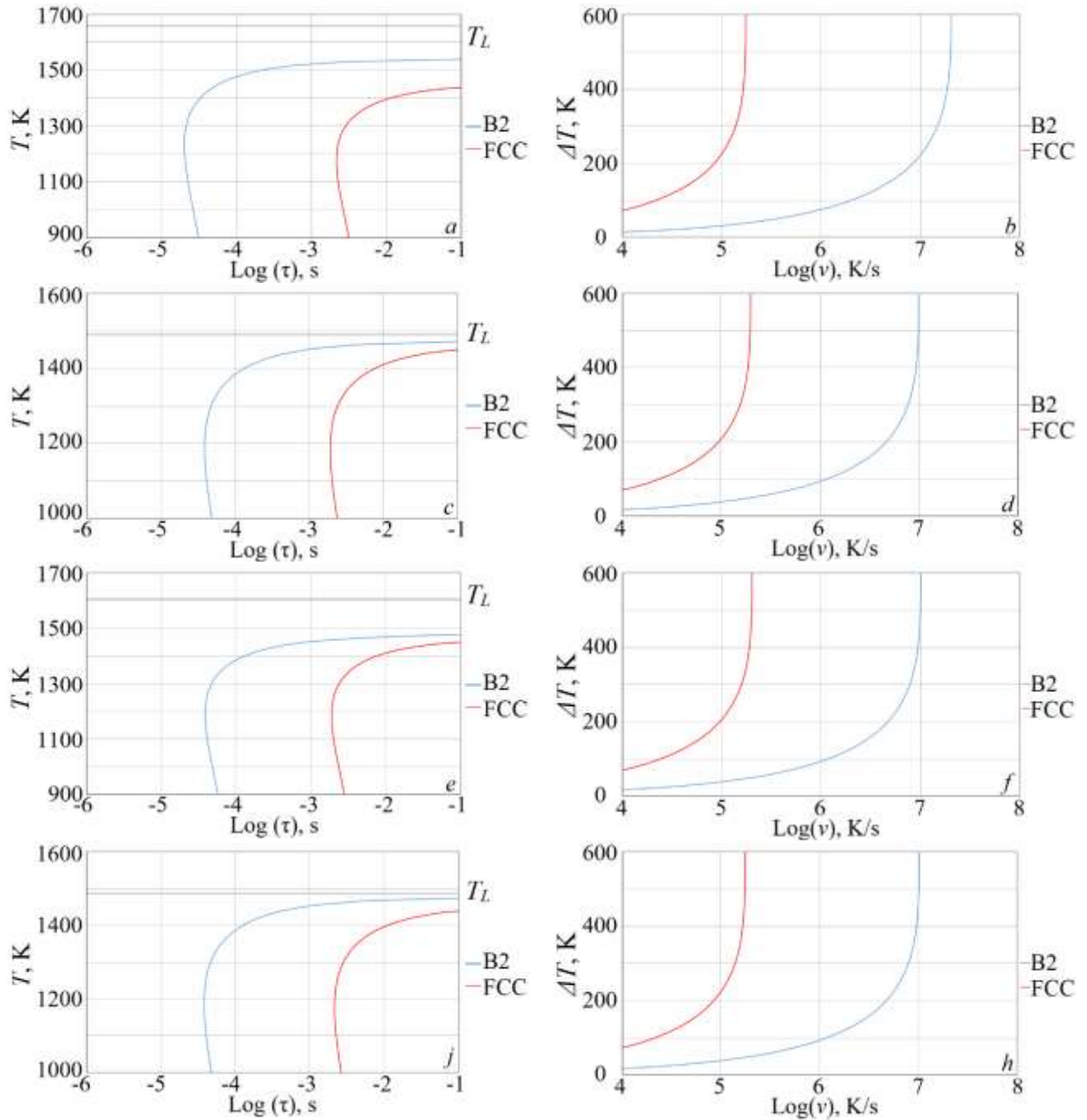
При одержанні ВЕСів методом лазерного легування хімічний склад легованих шарів може відрізнитись від еквіатомного [100-102, 124], оскільки в процесі структуроутворення бере участь матеріал матриці. Тому з метою встановлення впливу хімічного складу на критичні швидкості аналогічні розрахунки було проведено для сплавів з надлишком одного із компонентів. Одержані результати зведено в таблицю 4.2.

Таблиця 4.2 Значення критичних швидкостей охолодження та мінімального часу зародкоутворення для ОЦК та ГЦК твердих розчинів

Сплав	$v_{кр}^{ОЦК}$, К/с	$v_{кр}^{ГЦК}$, К/с	$\tau_{min}^{ОЦК}$, с	$\tau_{min}^{ГЦК}$, с
AlCoCrFeNi	$1,35 \cdot 10^7$	$1,95 \cdot 10^5$	$2,94 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$
Al _{1,5} CoCrFeNi	$2,05 \cdot 10^7$	$1,75 \cdot 10^5$	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$
AlCo _{1,5} CrFeNi	$9,93 \cdot 10^6$	$1,99 \cdot 10^5$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$
AlCoCr _{1,5} FeNi	$9,99 \cdot 10^6$	$2,01 \cdot 10^5$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$
AlCoCrFe _{1,5} Ni	$1,01 \cdot 10^7$	$1,76 \cdot 10^5$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-3}$
AlCoCrFeNi _{1,5}	$9,96 \cdot 10^6$	$1,95 \cdot 10^5$	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$

Аналіз результатів показав, що на зміну критичних швидкостей охолодження розплаву найбільш суттєвий вплив має вміст алюмінію. Відомо [5], що алюміній є стабілізатором В2 фази, оскільки може утворювати бінарні ОЦК-інтерметаліди з іншими компонентами сплаву. Так, зростання вмісту алюмінію призводить до підвищення критичної швидкості, необхідної для пригнічення зародків критичного радіусу В2 фази, та її зменшення для ГЦК фази, тобто до збільшення інтервалу

швидкостей, за яких може відбуватися формування однофазного B2-стану (рис. 4.3, *b*). Відхилення від екіатомного складу за перехідними металами у всіх випадках призводить до зменшення $v_{кр}^{ОЦК}$. Разом з тим, надлишок кобальту та хрому призводить до зростання $v_{кр}^{ГЦК}$, а надлишок заліза - до її зменшення.



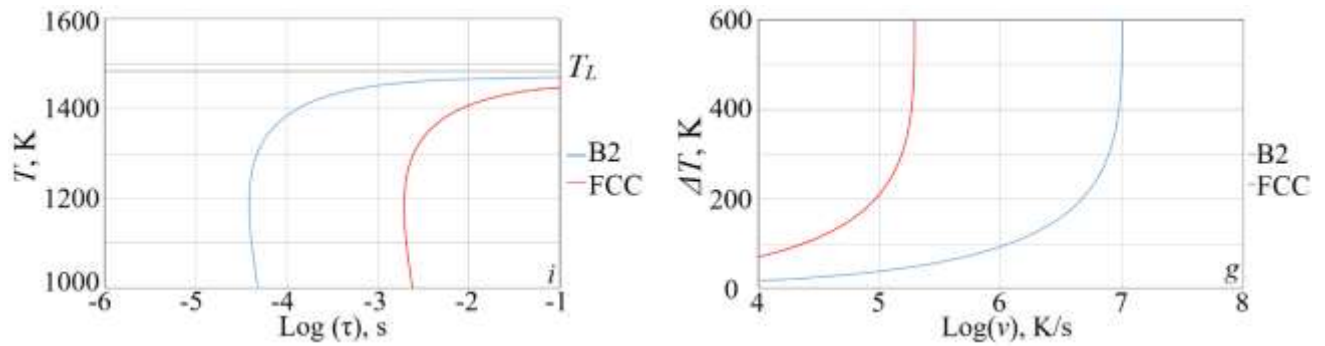
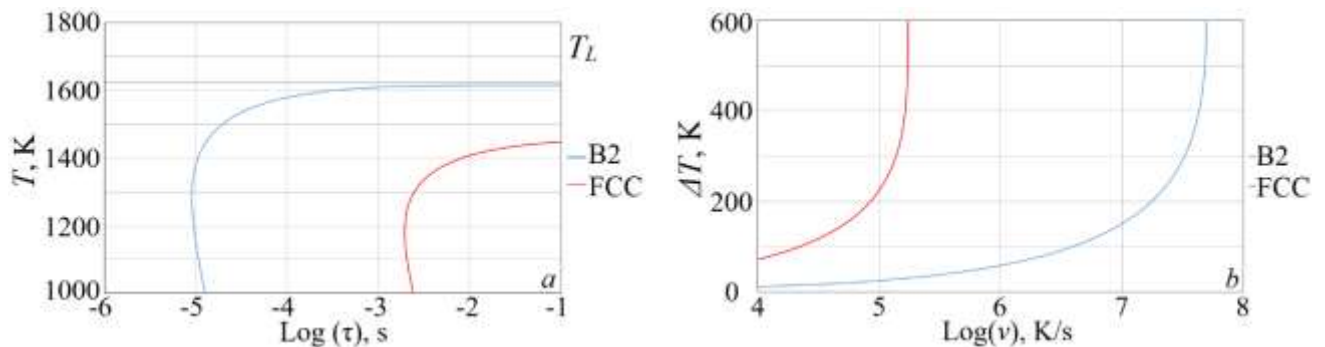


Рис. 4.3 Температурні залежності часу зародкоутворення та залежності величини переохолодження від швидкості охолодження для ОЦК та ГЦК твердих розчинів у сплавах $\text{Al}_{1,5}\text{CoCrFeNi}$ (*a, b*), $\text{AlCo}_{1,5}\text{CrFeNi}$ (*c, d*), $\text{AlCoCr}_{1,5}\text{FeNi}$ (*e, f*), $\text{AlCoCrFe}_{1,5}\text{Ni}$ (*j, h*), $\text{AlCoCrFeNi}_{1,5}$ (*i, g*)

Додавання міді до сплаву AlCoCrFeNi (еквіатомний сплав AlCoCrCuFeNi) згідно з розрахунками призводить до зростання критичної швидкості, необхідної для пригнічення ГЦК фази (табл. 4.3), що узгоджується з [5, 125]. Надлишок алюмінію у такому сплаві призводить до помітного зростання як $v_{\text{кр}}^{\text{ОЦК}}$, так і $v_{\text{кр}}^{\text{ГЦК}}$ (рис. 4.4), що добре узгоджується з експериментальними даними (рис. 3.12) [141].



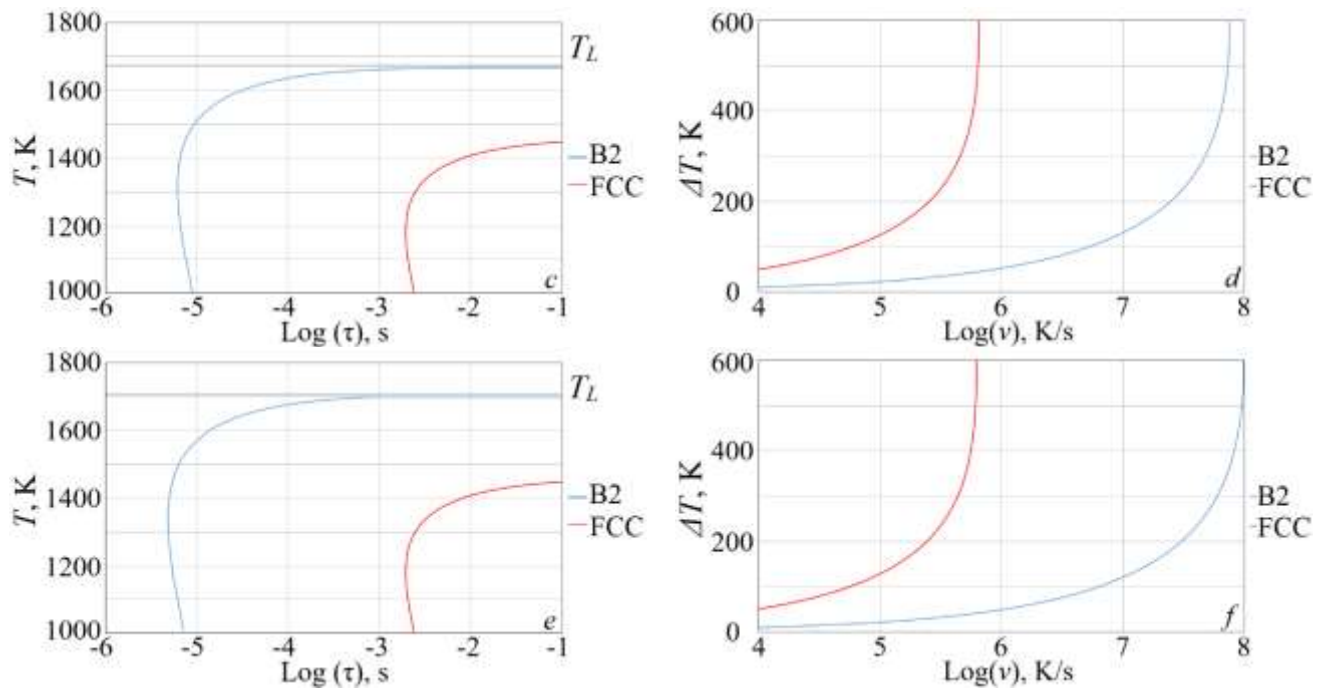


Рис. 4.4 Температурні залежності часу зародкоутворення та залежності величини переохолодження від швидкості охолодження для ОЦК та ГЦК твердих розчинів у сплавах AlCoCrCuFeNi (a, b), Al₂CoCrCuFeNi (c, d), Al₃CoCrCuFeNi (e, f)

Усі попередні дослідження процесів структуроутворення ВЕСІв систем Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni показали, що ОЦК фаза завжди формується першою. Тому для пригнічення її утворення необхідні високі швидкості охолодження розплаву як з урахуванням гомогенного, так і гетерогенного механізмів зародкоутворення. Отримані розрахунки дозволяють припустити, що процес зародкоутворення ГЦК фази відбувається переважно за гетерогенним механізмом на поверхнях кристалітів ОЦК фази. Внаслідок значної різниці між ґратками кут змочування рідини, з якої формується ГЦК фаза буде досить великим. Автори ж робіт [95, 96] вважали, що процеси зародкоутворення обох фаз відбуваються за гомогенним механізмом. Такий підхід призводив до того, що швидкості охолодження розплаву, необхідні для утворення зародків критичного розміру ОЦК

фази добре узгоджувалися з експериментальними, а ГЦК – навпаки сильно відрізнялися.

Таблиця 4.3 Значення критичних швидкостей охолодження та мінімального часу зародкоутворення для ОЦК та ГЦК твердих розчинів

Сплав	$v_{кр}^{ОЦК}$, К/с	$v_{кр}^{ГЦК}$, К/с	$\tau_{min}^{ОЦК}$, с	$\tau_{min}^{ГЦК}$, с
AlCoCrCuFeNi	$4,91 \cdot 10^7$	$1,73 \cdot 10^5$	$9,07 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$
Al ₂ CoCrCuFeNi	$7,50 \cdot 10^7$	$6,45 \cdot 10^5$	$6,18 \cdot 10^{-6}$	$6,88 \cdot 10^{-4}$
Al ₃ CoCrCuFeNi	$9,81 \cdot 10^7$	$6,57 \cdot 10^5$	$4,86 \cdot 10^{-6}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$

Таким чином, запропонована модель, яка враховує реальні умови охолодження розплаву і гетерогенний характер зародкоутворення, дає можливість більш коректно розрахувати температурні залежності часу зародкоутворення для конкуруючих фаз та встановити критичні швидкості охолодження для сплавів системи Al-Co-Cr-Fe-Ni та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni. При цьому отримані результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними.

4.2 Моделювання процесу кристалізації сплавів системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni при їх одержанні методом лазерного легування

Експериментально отримані результати (рис. 3.12), які вказували на те, що зі зменшенням кількості алюмінію в ЗЛЛ при одержанні ВЕСу системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni зменшувалася й кількість ГЦК фази (аж до її зникнення), вимагали пояснення. Однією з можливих причин цього можуть бути високі

швидкості охолодження розплаву при імпульсному лазерному легуванні поверхонь. Для встановлення впливу швидкостей охолодження на фазовий склад легованих шарів було здійснено моделювання процесу кристалізації високоентропійних сплавів системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni з різним вмістом алюмінію.

Оскільки при лазерному легуванні доцільно, як основну, розглядати гетерогенну кристалізацію, чисельний розрахунок частки закристалізованого об'єму виконувався з використанням рівнянь

$$\Delta X(t_i) = -\exp\left[-\left(\frac{\pi}{3}IU^3(t-\tau)^4 + \frac{4\pi}{3}NU^3t^3\right)\right]\left(-\frac{4\pi}{3}IU^3(t-\tau)^3 - 4\pi NU^3t^2\right)\Delta t, \quad (4.12)$$

$$X = \sum \Delta X(t_i), \quad (4.13)$$

отриманих з рівняння [108]:

$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\pi}{3}IU^3(t-\tau)^4 + \frac{4\pi}{3}NU^3t^3\right)\right] \quad (4.14)$$

де I і U – швидкості зародження і росту кристалів, відповідно; X – частка закристалізованого об'єму; N – густина центрів гетерогенної кристалізації в одиниці об'єму; τ – критичний час зародкоутворення; $t_i = t_{i-1} + \Delta t$.

Для розрахунків швидкостей зародження і росту кристалів застосовувалися рівняння [109]:

$$I(T) = \frac{N_0 D}{a_0^2} \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3kT\Delta G^2}\right) \quad (4.15)$$

$$U(T) = \frac{D}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right], \quad (4.16)$$

де N_0 – число атомів в одиниці об'єму; a_0 – довжина дифузійного стрибка, розрахована як $\sum c_i d_i$; d_i - атомний діаметр i -го компоненту, c_i - атомна частка i -го елементу; D – коефіцієнт дифузії; k – постійна Больцмана; σ – питома вільна енергія границі розділу зародок – материнська фаза; V_m – молярний об'єм, розрахований як $\sum c_i V_m^i$, V_m^i - молярний об'єм i -го елементу, c_i - атомна частка i -го елементу; ΔG – різниця вільних енергій Гіббса. При цьому число атомів в одиниці об'єму ОЦК та ГЦК твердих розчинів визначалося як:

$$N_0^{ОЦК} = \frac{2}{a_{ОЦК}^3} \quad (4.17)$$

$$N_0^{ГЦК} = \frac{4}{a_{ГЦК}^3} \quad (4.18)$$

де $a_{ОЦК}$ та $a_{ГЦК}$ – параметри ОЦК та ГЦК фаз, відповідно. Значення термодинамічної рушійної сили розраховувались у наближенні Томсона-Спейпена, розробленого для металевих сплавів [110]:

$$\Delta G(T) = \frac{2\Delta H_m T(T_m - T)}{T_m(T_m + T)} \quad (4.19)$$

де ΔH_m – теплота плавлення, розрахована як $\sum c_i \Delta H_m^i$, ΔH_m^i - ентальпія плавлення i -го елементу, c_i - атомна частка i -го елементу; T_m – температура плавлення. Коефіцієнти дифузії в першому наближенні були обчислені за формулою Арреніуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4.20)$$

де D_0 - коефіцієнт (передекспоненційний множник), Q - енергія активації.

Врахування швидкості охолодження розплаву при розрахунках за формулами (4.12) - (4.20) здійснювалось наступним чином: температура змінювалася з кроком 1 К, а Δt обиралися чисельно рівними $1/\nu$ (ν - швидкість охолодження). Відповідні розрахунки було здійснено для швидкостей охолодження $10^3 \dots 10^5$ К/с. Зазначені швидкості охолодження є типовими для імпульсної лазерної обробки металевих сплавів на YAG-лазерах [142-144].

Для розрахунків було використано наступні числові значення величин: густина центрів кристалізації $N = 10^{19} \text{ м}^{-3}$ [106]; коефіцієнт (передекспоненційний множник) $D_0 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [135]; енергія активації $Q = 166 \text{ кДж/моль}$ [136]; параметри ґраток твердих розчинів $a_{\text{ОЦК}} = 0,288 \text{ нм}$, $a_{\text{ГЦК}} = 0,360 \text{ нм}$ [125]; питома вільна енергія границі розділу зародок – материнська фаза $\sigma = 0,2 \text{ Дж/м}^2$ [145]. Температурні залежності критичного часу зародкоутворення представлені на рис. 4.4 [146]. Величини ентальпії змішування ΔH_m^i , молярного об'єму V_m^i та атомні діаметри компонентів наведено в табл. 4.4.

Згідно з розрахунками, частка закристалізованого об'єму ГЦК фази при охолодженні збагаченого алюмінієм сплаву $\text{Al}_3\text{CoCrCuFeNi}$ зі швидкістю 10^5 К/с складає близько 9,8% (рис. 4.5, *a*). Зменшення швидкості охолодження розплаву призводить до зростання об'ємної частки ГЦК фази. Так, при швидкості охолодження 10^4 К/с вона складає 45,6% (рис. 4.5, *b*), а при швидкості охолодження 10^3 К/с - 48,7% (рис. 4.5, *c*). Розрахована на основі результатів [144] швидкість охолодження для даного лазера в залежності від типу сплаву, що опромінюється, може складати $10^3 \dots 10^5$ К/с. Оскільки згідно з даними рентгенівського фазового аналізу об'ємна частка ГЦК фази у легованих шарах була незначною, а теплопровідність матричного алюмінію є вищою, ніж у сплавів на основі чорних металів, то можна вважати, що швидкість охолодження в процесі легування була близькою до 10^5 К/с.

Таблиця 4.4 Значення ентальпії змішування, молярної маси та атомної маси для компонентів сплавів [139]

	ΔH_m^i , кДж/моль	V_m^i , м ³ /моль	d_i , м
Al	10,7	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-10}$
Co	16,2	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Cr	20,5	$7,23 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-10}$
Cu	13,1	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-10}$
Fe	13,8	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,47 \cdot 10^{-10}$
Ni	17,2	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,49 \cdot 10^{-10}$

Зменшення вмісту алюмінію призводить до зниження частки закристалізованого об'єму ГЦК фази. Так, об'ємна частка ГЦК фази у сплаві $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$ при швидкості охолодження розплаву 10^5 К/с становить 4,4% (рис. 4.6, *a*). При швидкостях охолодження 10^4 К/с і 10^3 К/с об'ємні частки ГЦК фази у цьому сплаві становлять відповідно 44,8% та 48,6% (рис. 4.6, *b, c*).

У еквіатомному сплаві AlCoCrCuFeNi при швидкості охолодження розплаву 10^5 К/с не відбувається формування ГЦК фази (рис. 4.7, *a*). Об'ємні ж частки ГЦК фази при швидкостях охолодження 10^4 К/с і 10^3 К/с становлять близько 43,4% та 48,3%, відповідно (рис. 4.7, *b, c*).

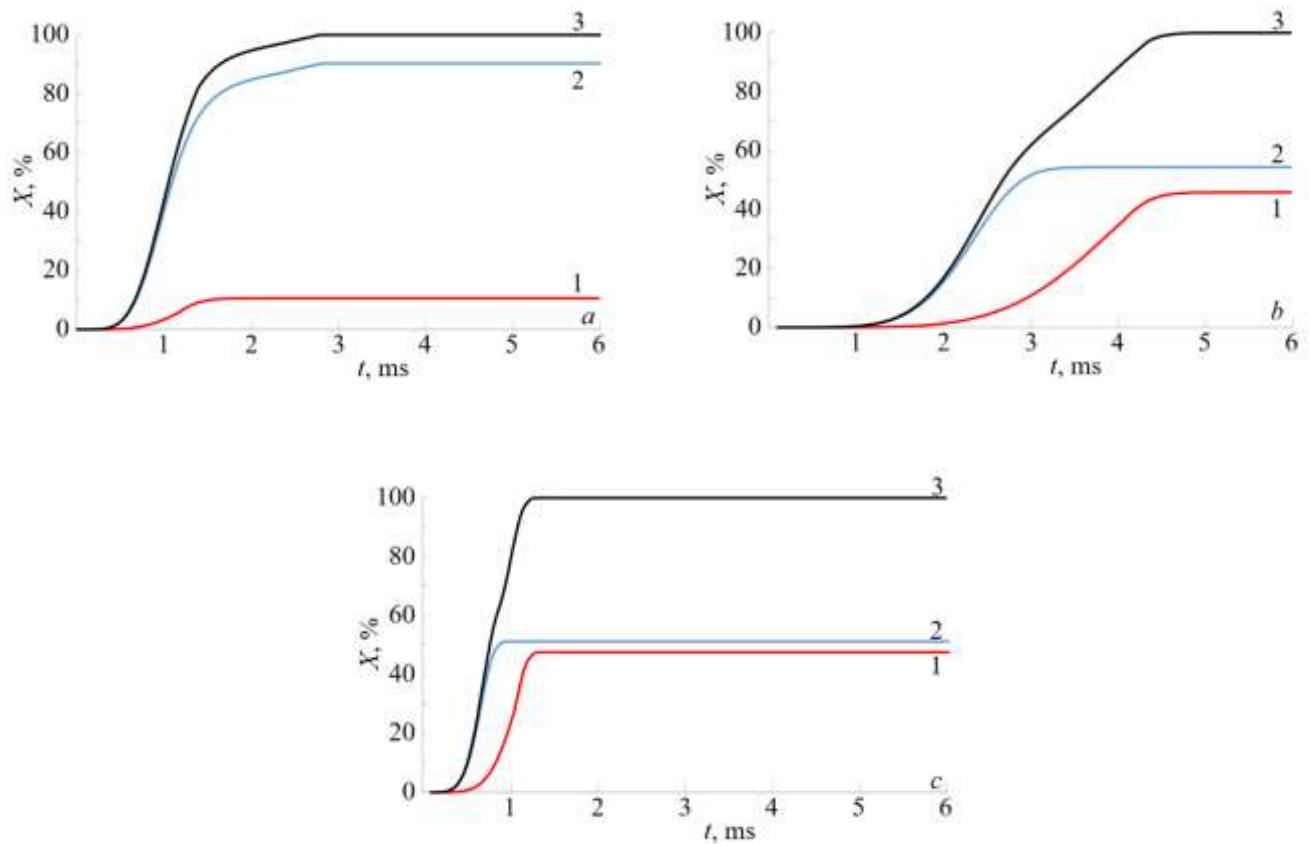


Рис. 4.5 Частки закристалізованого об'єму ГЦК- (1) і ОЦК (2) фаз та сумарна частка закристалізованого об'єму (3) у сплаві $\text{Al}_3\text{CoCrCuFeNi}$ при швидкостях охолодження розплаву 10^5 K/s (a), 10^4 K/s (b) та 10^3 K/s (c).

Покрокові розрахунки закристалізованих часток фаз зі зміною швидкості охолодження розплаву в інтервалі температур $10^4 \dots 10^6 \text{ K/s}$ дозволили встановити критичну швидкість, за якої відбувається повне пригнічення формування ГЦК твердого розчину. Для сплаву еквіатомного складу вона виявилася рівною $6 \cdot 10^4 \text{ K/s}$ (рис. 4.8). Одержані результати узгоджуються з відомими експериментальними даними, згідно з якими наявність ГЦК твердого розчину не спостерігається у сплаві AlCoCrCuFeNi при швидкостях охолодження розплаву 10^5 K/s [126, 127]. Розраховані критичні швидкості для сплавів $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$ та $\text{Al}_3\text{CoCrCuFeNi}$ виявились рівними $2 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ (рис. 4.9) та $4 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ (рис. 4.10) відповідно.

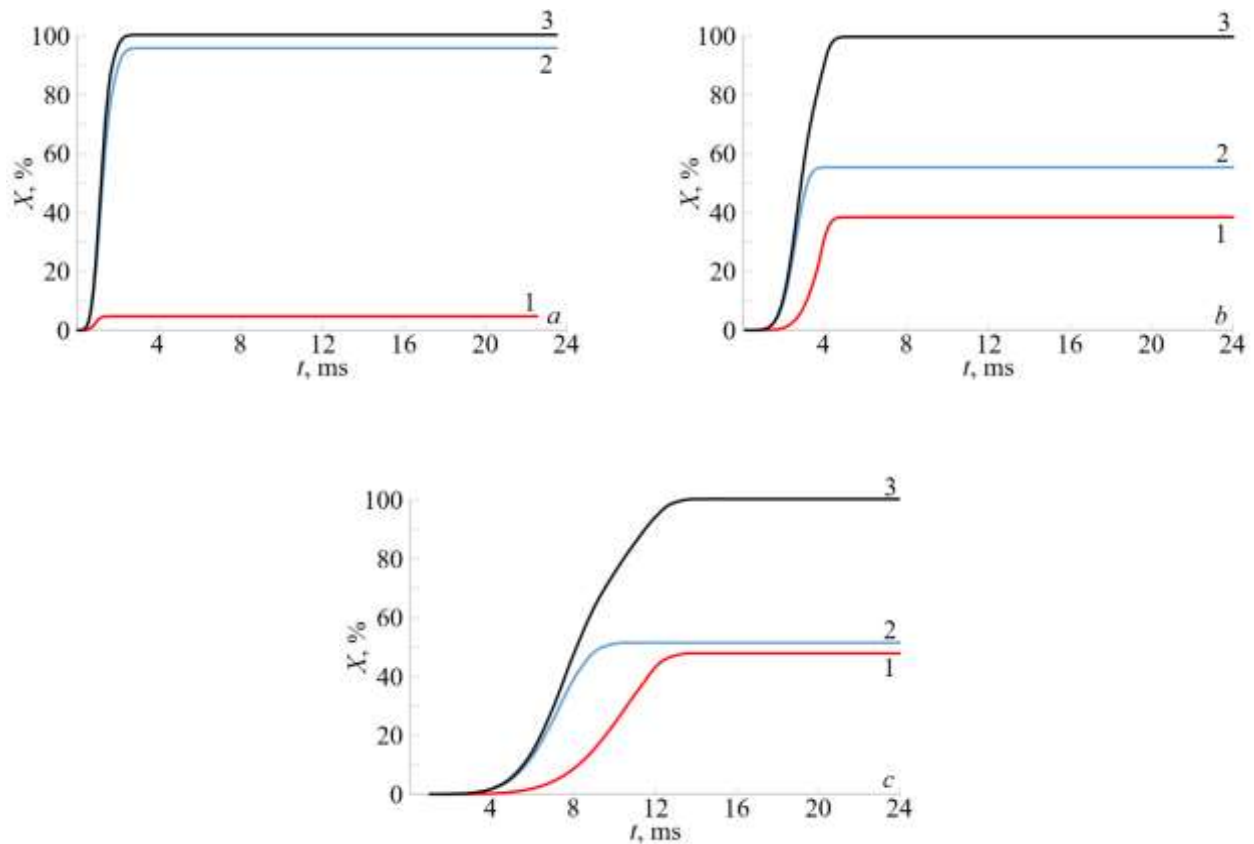


Рис. 4.6 Частки закристалізованого об'єму ГЦК- (1) і ОЦК (2) фаз та сумарна частка закристалізованого об'єму (3) у сплаві $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$ при швидкостях охолодження розплаву 10^5 K/s (a), 10^4 K/s (b) та 10^3 K/s (c).

Отже, згідно з розрахунками зниження вмісту алюмінію у ЗЛЛ призводить до зменшення кількості ГЦК твердого розчину, що й спостерігалось експериментально (рис. 3.12).

Необхідно зазначити, що значний вплив на співвідношення між об'ємними частками ГЦК та ОЦК твердих розчинів може мати густина центрів гетерогенної кристалізації в одиниці об'єму. Наведені вище розрахунки були проведені при $N = 10^{19} \text{ м}^{-3}$, що наведене у [108].

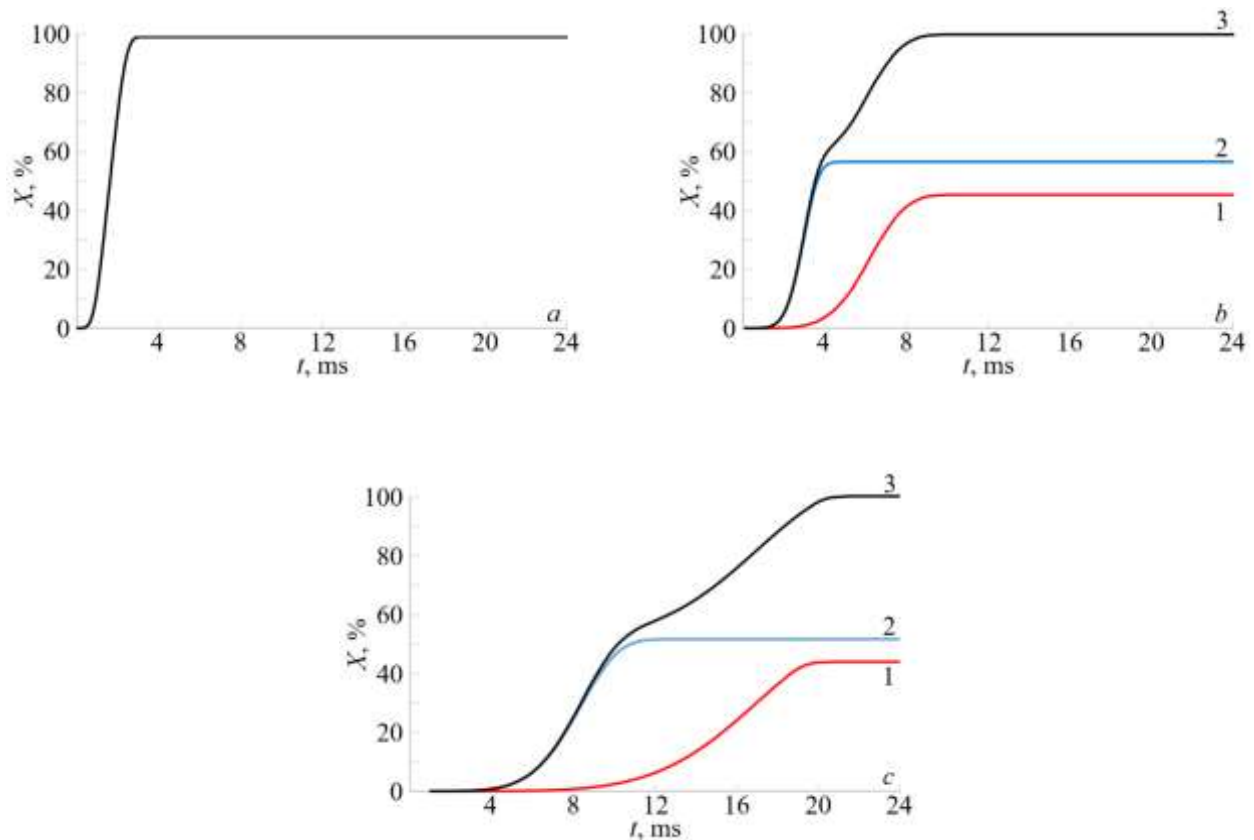


Рис. 4.7 Частки закристалізованого об'єму ГЦК- (1) і ОЦК (2) фаз та сумарна частка закристалізованого об'єму (3) у сплаві AlCoCrCuFeNi при швидкостях охолодження розплаву 10^5 К/с (a), 10^4 К/с (b) та 10^3 К/с (c).

Збільшення густини центрів гетерогенної кристалізації ($N = 10^{20} \text{ м}^{-3}$) призводить до зростання частки ГЦК фази і, як наслідок, невідповідності між теоретичними та експериментальними результатами. При зменшенні густини центрів гетерогенної кристалізації ($N = 10^{18} \text{ м}^{-3}$) спостерігається зменшення об'ємної частки ГЦК фази (табл. 4.5). Отримані розрахунки дозволяють стверджувати, що процес кристалізації ГЦК фази відбувається переважно за гетерогенним механізмом, оскільки за відсутності можливості гетерогенного зародкоутворення уже при швидкості охолодження розплаву близько 10^4 К/с формувався б лише ОЦК твердий розчин. На

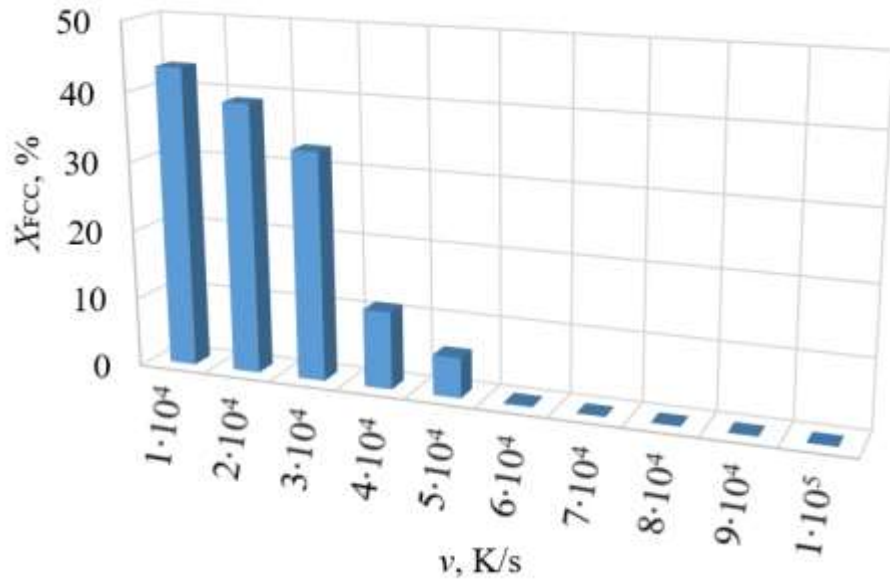


Рис. 4.8 Закристалізована частка ГЦК фази при різних швидкостях охолодження розплаву AlCoCrCuFeNi

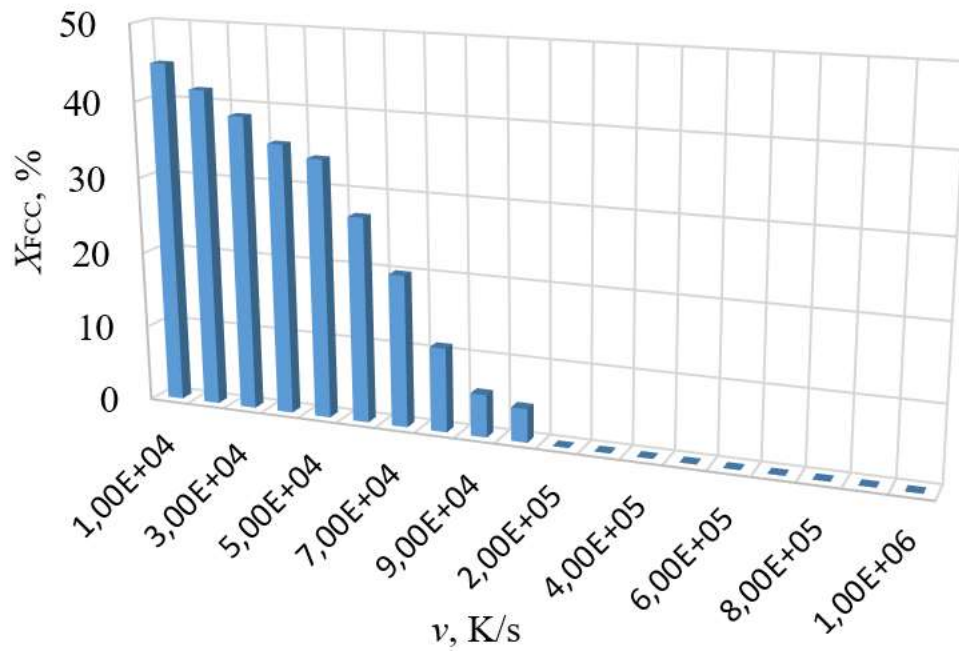


Рис. 4.9 Закристалізована частка ГЦК фази при різних швидкостях охолодження розплаву $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$

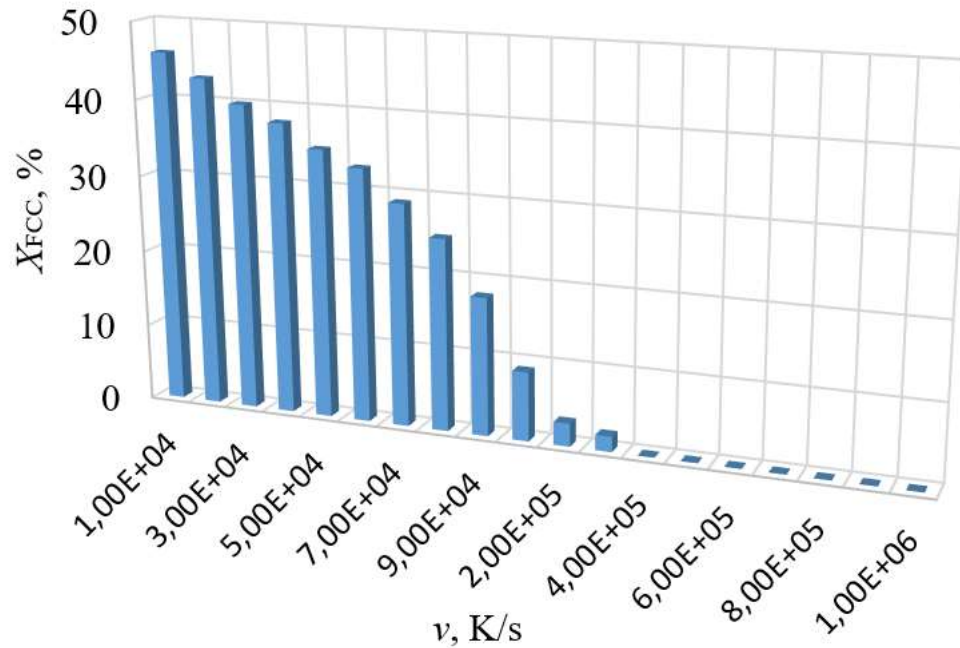


Рис. 4.10 Закристалізована частка ГЦК фази при різних швидкостях охолодження розплаву $\text{Al}_3\text{CoCrCuFeNi}$

Таблиця 4.5 Частки закристалізованого об'єму ГЦК і ОЦК фаз при швидкості охолодження розплаву 10^5 К/с при різних значеннях густини центрів гетерогенної кристалізації

	$N = 10^{18} \text{ м}^{-3}$	$N = 10^{19} \text{ м}^{-3}$	$N = 10^{20} \text{ м}^{-3}$
AlCoCrCuFeNi	$X_{FCC} = 0\%$ $X_{BCC} = 100\%$	$X_{FCC} = 0\%$ $X_{BCC} = 100\%$	$X_{FCC} = 8,07\%$ $X_{BCC} = 91,93\%$
$\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}$	$X_{FCC} = 1,01\%$ $X_{BCC} = 98,99\%$	$X_{FCC} = 4,26\%$ $X_{BCC} = 95,58\%$	$X_{FCC} = 33,28\%$ $X_{BCC} = 66,89\%$

Al ₃ CoCrCuFeNi	$X_{FCC} = 2,08\%$	$X_{FCC} = 9,78\%$	$X_{FCC} = 36,74\%$
	$X_{BCC} = 97,91\%$	$X_{BCC} = 90,23\%$	$X_{BCC} = 63,26\%$

гетерогенний характер формування ГЦК фази вказують і розрахунки критичного часу зародкоутворення для багатокомпонентних твердих розчинів заміщення (рис. 4.4).

Таким чином, швидкість охолодження розплаву та наявність гетерогенних центрів кристалізації мають суттєвий вплив на процеси фазоутворення ВЕСів при лазерному легуванні, що в свою чергу дає можливість отримувати покриття з високими механічними властивостями.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Запропоновано напівемпіричну модель, що враховує швидкість охолодження розплаву в процесі формування ГЦК та ОЦК фаз у сплавах систем Al-Co-Cr-Fe-N та Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni при їх отриманні за допомогою лазерного легування, та дає можливість більш коректного розрахунку температурних залежностей часу зародкоутворення.
2. Врахування гетерогенного характеру зародкоутворення ГЦК фази дає можливість більш точно встановити значення інтервалів швидкостей охолодження розплаву, за яких відбувається формування однофазного чи двофазного станів.
3. Теоретично встановлено, що в залежності від хімічного складу сплаву інтервал значень швидкостей охолодження розплаву, за яких відбувається формування однофазного сплаву з B2-граткою, може змінюватися в досить широких межах.
4. Розраховано критичні швидкості охолодження розплавів системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni за яких відбувається повне пригнічення процесу формування ГЦК твердого розчину при гетерогенній кристалізації.
5. 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.
6. Проаналізовано вплив густини центрів гетерогенної кристалізації на фазовий склад високоентропійних сплавів системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni та встановлено, що збільшення густини центрів гетерогенної кристалізації призводить до зростання об'ємної частки ГЦК фази.

ВИСНОВКИ

1. 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.
2. Вперше показано, що при лазерному легуванні алюмінію та заліза еквіатомними сумішами порошків перехідних металів відбувається формування дисперсних структур з типовими для високоентропійних сплавів багатоконпонентними розчинами заміщення на базі ОЦК та ГЦК ґраток; це призводить до суттєвого підвищення мікротвердості поверхневих шарів порівняно з матричними значеннями.
3. Внаслідок високої температури плавлення матриці при лазерному легуванні поверхневих шарів технічно чистого титану еквіатомними сумішами порошків перехідних металів формування багатоконпонентних твердих розчинів заміщення, характерних для високоентропійних сплавів, не відбувається навіть за умов охолодження розплаву зі швидкостями $10^4 \dots 10^5$ К/с.
4. 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.
5. 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.

6. 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.
7. 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. M.H. Tsai. High-Entropy Alloys: A Critical Review / M.H. Tsai, J. W. Yeh // Mater. Res. Lett. – 2014. – Vol. 3. – P. 107-123.
2. J.W. Yeh. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen // Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 560. – P. 1–9.
3. Y. Zhang. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y.Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu // Prog. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 61. – P. 1-93.
4. Y. Zhang. High-Entropy Materials: A Brief Introduction / Y. Zhang. // Springer, Singapore. – 2019. – 152p.
5. B.S. Murty. High-Entropy Alloys, 2nd edn. / B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee // Elsevier. – 2019. – 388p.
6. J.W. Yeh. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys / JOM. – 2013. – Vol. 65. – P. 1759–1771.
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. K.H. Huang. A Study on the Multicomponent Alloy Systems Containing Equal–Mole Elements / K.H. Huang // National Tsing Hua University. – 1996.
9. Y.F. Ye. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // Scripta Mater. – 2015. – Vol. 104 – P. 53 – 55.
10. J.Y. He. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system / J.Y. Hea, W.H. Liua, H. Wanga, Y. Wua, X.J. Liua, T.G. Niehb, Z.P. Lua // Acta Mater. – 2014. – Vol. 62 – P. 105 – 113.

11. A. Takeuchi. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys / A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, A. Makino // *Entropy*. – 2013. – Vol. 15 – P. 3810 – 3821.
12. G.A. Mansoori. Equilibrium Thermodynamic Properties of the Mixture of Hard Spheres / G. A. Mansoori, N. F. Carnahan, K. E. Starling, T. W. Leland // *J. Chem. Phys.* – 1971. – Vol. 54 – P. 1523 – 1525.
13. Y.F. Ye. The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 59. – P. 75 – 80.
14. Y.F. Ye. High-entropy alloy: challenges and prospects / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // *Mater. Today*. – 2016. – Vol. 19 – P. 349–362.
15. Y. Zhang. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw // *Adv. Eng. Mater.* – 2008. – Vol. 10 – P. 534 – 538.
16. X. Yang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 132 – P. 233 – 238.
17. S. Guo. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu // *J. Appl. Phys.* – 2011. – Vol. 109 – 103505.
18. S. Fang. Relationship between the widths of supercooled liquid region and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses / S. Fang, X.S. Xiao, L. Xia, W.H. Li, Y.D. Dong // *J. Non-cryst. Solid*. – 2003. – Vol. 321 – P. 120 - 125.
19. M. G. Poletti. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / M. G. Poletti, L. Battezzati // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 75 – P. 297 – 306.
20. J. B. Mann. Configuration Energies of the Main Group Elements / J. B. Mann, T. L. Meek, L. C. Allen // *JACS*. – 2000. – Vol. 122 – P. 2780 – 2783.

21. L. Jiang. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys / L. Jiang, Y. P. Lu, H. Jiang, T. M. Wang, B. N. Wei, Z. Q. Cao, T. J. Li // *Mater. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 32. – P. 588 – 592.
22. J.W. Yeh. Recent Progress in High Entropy Alloys // *Ann. Chim. Sci. Mat.* – 2006. – Vol. 31. – P. 633 – 648.
23. K.H. Cheng. Recent progress in multi-element alloy and nitride coatings sputtered from high-entropy alloy targets / K.H. Cheng, C.H. Lai, S.J. Lin, J.W. Yeh // *Ann Chim-Sci Mat.* – 2006. – Vol. 31. – P. 723 – 736.
24. S. Singh. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 182 – 190.
25. Y.Y. Chen. Corrosion properties of a novel bulk $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ glassy alloy in 288°C high-purity water / Y.Y. Chen, T. Duval, U.T. Hong, J.W. Yeh, H.C. Shih, L.H. Wang, J.C. Oung // *Mater Lett.* – 2007. – Vol. 61. – P. 2692 – 2696.
26. 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.
27. J.W. Yeh. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements / J.W. Yeh, S.J. Lin, T.S. Chin, J.Y. Gan, S.K. Chen, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chou // *Metall Mater. Trans. A.* – 2004. – Vol.35. – P. 2533–2536.
28. M.H. Tsai. Physical properties of high entropy alloys // *Entropy.* – 2013. – Vol. 15. – P. 5338 – 5345.
29. J.W. Yeh. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – Vol.6. – P. 299–303.

30. Y. Zhang. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability / Y. Zhang, T.T. Zuo, P.K. Liaw, Y.Q. Cheng // *Sci. Rep.* – 2013. – Vol. 3. – P. 1455 - 1461.
31. S. Ranganathan. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Curr. Sci.* – 2003. – Vol. 85. – P. 1404 – 1406.
32. C.C. Tung. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / C.C. Tung, J.W. Yeh, , T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol. 61. – P. 1–5.
33. M. V. Karpets. Properties of multicomponent high-entropy alloy AlCrFeCoNi alloyed copper / M. V. Karpets, O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, M. O. Krapivka, V. F. Gorban' // *Problems of friction and wear.* – 2014. – Vol. 63. – P. 103 –111.
34. N.D. Stepanov. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing / N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, M.S. Ozerov, S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev // *Mater. Lett.* – 2016. – Vol. 185. – P. 1 – 4.
35. R. B. Mane. Sintering mechanisms of mechanically alloyed CoCrFeNi high-entropy alloy powders / R. B. Mane, B. B. Panigrahi // *J. Mater. Res.* – 2018. – Vol. 33. – P. 3321 – 3329.
36. R. Raghavan. Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K.C. Hari Kumar, B.S. Murty // *J. Alloys Compd.* – 2012. – Vol. 544. – P. 152 – 158.
37. Y.L. Chen. Alloying behaviour of binary to octonary alloys based on Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti-Mo during mechanical alloying / Y. L. Chen, Y.H. Hu, C. W. Tsai, C.A. Hsieh, S.W. Kao, J.W. Yeh, T.S. Chin, S.K. Chen // *J. Alloys Compd.* – 2009. – Vol. 477. – P. 696 – 705.
38. R. Sriharitha. Phase formation in mechanically alloyed Al_xCoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5 mol) high entropy alloys / R. Sriharitha, B.S. Murty, R.S. Kottada // *Intermetallics.* – 2013. – Vol. 32. – P. 119 – 126.

39. X. Wang. Effect of Ti, Al and Cu addition on structural evolution and phase constitution of FeCoNi system equimolar alloys / X. Wang, H. Xie, L. Jia, Z. Lu // Mater. Sci. Forum. – 2012. – Vol. 724. – P. 335 – 338.
40. W.Y. Tang. Effect of Aluminum Content on Plasma-Nitrided $Al_xCoCrCuFeNi$ High-Entropy Alloys / W.Y. Tang, J.W. Yeh. // Metall. Mater. Trans. A. – 2009. – Vol. 40. – P. 1479 – 1486.
41. B. Ren. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system / B. Ren, Z.X. Liu, D.M. Li, L. Shi, B. Cai, M.X. Wang // J. Alloys Compd. – 2010. – Vol. 493. – P. 148 – 153.
42. P. A. Ibrahim. An overview of high-entropy alloys / P. A. Ibrahim, İ. Özkul, C. A. Canbay // Emergent Mater. – 2022.
43. V. Dolique. High-Entropy Alloys Deposited by Magnetron Sputtering / V. Dolique, A.L. Thomann, P. Brault // IEEE Trans. Plasma Sci. – 2011. – Vol. 39. – P. 2478 – 2479.
44. А.И. Кузьмичёв. Магнетронные распылительные системы // К.: Аверс. – 2008. - 244 с.
45. A.A. Voevodin. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings / A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E. A. Levashov, J. J. Moore // Springer Dordrecht. – 2004. – 322p.
46. B.S. Murty. Novel materials synthesis via mechanical alloying / B.S. Murty, S. Ranganathan // Int. Mater. Rev. – 1998. – Vol. 43. – P. 101 – 141.
47. The science and technology of mechanical alloying / C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev // Mater. Sci. Eng. A. – 2001. – Vol. 304. – P. 151 – 158.
48. O. Guillon. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments / O. Guillon, J. G. Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann // Adv. Eng. Mater. – 2014. – Vol. 16. – P. 830 – 849.

49. L. Thakur. Thermal Spray Coatings / L. Thakur, H. Vasudev // CRC Press, Boca Raton. – 2021. – 366p.
50. X.W. Qiu. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ high-entropy alloys prepared by laser cladding / X.W. Qiu, C.G. Liu // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 553. – P. 216 – 220.
51. X. W. Qiu. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy / X. W. Qiu, Y.P. Zhang, L. He, C.G. Liu // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 549. – P. 195 – 199.
52. J.M. Poate. Surface Modification and Alloying: by Laser, Ion, and Electron Beams / J.M. Poate, G. Foti, D.C. Jacobson // Springer Science & Business Media. – 2013. – 424p.
53. H. Zhang. Microstructure and age characterization of Cu–15Ni–8Sn alloy coatings by laser cladding / H. Zhang, Y.Z. He, X.M. Yuan, Y. Pan // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – P. 5837 – 5842.
54. H. Assadi. Kinetics of solidification of B2 intermetallic phase in the Ni–Al system / H. Assadi, S. Reutzel, D.M. Herlach // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 2793 – 2800.
55. Y. Zhang. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y.Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu // Prog. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 61. – P. 1-93.
56. F. Otto. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhy, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – P. 5743-5755.
57. Z. Wua. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys / Z. Wua, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George // Intermetallics. – 2014. – Vol. 46. – P. 131 – 140.

58. A.J. Zaddach. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys / A.J. Zaddach, R.O. Scattergood, C.C. Koch // Mater. Sci. Eng. A. – 2015 – Vol. 636. – P. 373 – 378.
59. A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures / K.M. Youssef, A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, C.C. Koch // Mater. Res. Lett. – 2014. – Vol. 3. – P. 95 – 99.
60. B. Cantor. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // Mater Sci Eng: A. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 213 – 218.
61. M.A. Hemphill. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloys / M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, J.W. Yeh, C.W. Tsai, A. Chuang, P.K. Liaw // Acta Mater. – 2012. – Vol. 60. – P. 5723 – 5734.
62. Y. Zou. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales / Y. Zou, H. Ma, R. Spolenak // Nat. Commun. – 2015. – Vol. 10. – P. 7748 – 7756.
63. Y. Zou. Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy / Y. Zou, S. Maiti, W. Steurer, R. Spolenak // Acta Mater. – 2014. – Vol. 65. – P. 85 – 97.
64. M.C. Gao. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications / M.C. Gao, J.W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang // Springer International Publishing. – 2016.
65. H. P. Chou. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys / H. P. Chou, Y.S. Chang, S.K. Chen, J.W. Yeh // Mater. Sci. Eng. B. – 2009. – Vol. 163. – P. 184 – 189.
66. C. L. Lu. Thermal expansion and enhanced heat transfer in high-entropy alloys / C. L. Lu, S.Y. Lu, J.W. Yeh, W.K. Hsu // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – Vol. 46. – P. 736 – 739.
67. O.N. Senkov. Microstructure and Room Temperature Properties of a High-Entropy TaNbHfZrTi Alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 6043 – 6048.

68. 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. 19. – P. 698 – 706.
69. X. Yang. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl_x High Entropy Alloys / X. Yang, Y. Zhang, P.K. Liaw // *Procedia Eng.* – 2012. – Vol. 36. – P. 292 – 298.
70. O.N. Senkov. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system / / O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2013. – Vol. 565. – P. 51 – 62.
71. O.N. Senkov. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbTiZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, F. Meisenkothen, D.B. Miracle, C.F. Woodward // *J Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 47. – P. 4062 – 4074.
72. Y. Chen. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel / Y. Chen, T. Duval, U. Hung, J. Yeh, H. Shih // *Corros. Sci.* – 2005. – Vol. 47. – P. 2257 – 2279.
73. Y. Chen. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel / Y. Chen, U. Hong, H. Shih, J. Yeh, T. Duval // *Corros. Sci.* – 2005. – Vol. 17. – P. 2679 – 2699.
74. C.P. Lee. Effect of the aluminium content of Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments / C.P. Lee, C.C. Chang, Y.Y. Chen, J.W. Yeh, H.C. Shih. // *Corros. Sci.* – 2008. – Vol. 50. – P. 2053 – 2060.
75. C.M. Lin. Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al_{0.5}CoCrFeNi alloy / C.M. Lin, I.L. Tsai // *Intermetallics*. – 2011. – Vol. 19. – P. 288 – 294.
76. C. Lee. Enhancing pitting corrosion resistance of Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys by anodic treatment in sulfuric acid / C. Lee, Y. Chen, C. Hsu, J. Yeh, H. Shih // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 517. – P. 1301 – 1305.

77. Y.F. Kao. Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi (x = 0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids / Y.F. Kao, T.D. Lee, S.K. Chen, Y.S. Chang // Corros. Sci. – 2010. – Vol. 52. – P.1026 – 1031.
78. Y.J. Hsu. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high- entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution / Y.J. Hsu, W.C. Chiang, J.K. Wu // Mater. Chem. Phys. – 2005. Vol. 92. – P. 112 – 117.
79. C.M. Lin. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy / C.M. Lin, H.L. Tsai, H.Y. Bor // Intermetallics. – 2010. Vol. 18. – P. 1244 – 1250.
80. B. Ren. Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1 M sulfuric acid solution / B. Ren, Z.X. Liu, D.M. Li, L. Shi. B. Cai, M.X. Wang // Mater. Corros. – 2012. – Vol. 63. – P. 828 – 834.
81. A.A. Voevodin. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings / A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E. A. Levashov, J. J. Moore // Springer Dordrecht. – 2004. – 322p.
82. H.P. Chou. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys / H.P. Chou, Y.S. Chang, S.K. Chen, J.W. Yeh // Mater. Sci. Eng. B. – 2009. – Vol. 163. – P. 184 – 189.
83. Y.F. Kao. Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys / Y.F. Kao, S.K. Chen, T.J. Chen, P.C. Chu, J.W. Yeh, S.J. Lin // J. Alloys Compd. – 2011. Vol. 509. – P. 1607–1614.
84. Y. Zhang. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity, and Malleability / Y. Zhang, T. Zuo, Y. Cheng, P.K. Liaw // Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3 – P. 1455 – 1462.
85. D. Lin. Tribological properties of FeCoCrNiAlB_x high-entropy alloys coating prepared by laser cladding / D. Lin, N. Zhang, B. He // J. Iron Steel Res. – 2017. – Vol. 24. – P. 184 – 189.

86. H. Zhang. Application Prospects and Microstructural Features in Laser-Induced Rapidly Solidified High-Entropy Alloys / H. Zhang, Y. Pan, Y.Z. He, J.L. Wu, T.M. Yue, S. Guo // JOM. – 2014. – Vol. 66. – P. 2057 – 2066.
87. H. Zhang. Microstructure and age characterization of Cu–15Ni–8Sn alloy coatings by laser cladding / H. Zhang, Y.Z. He, X.M. Yuan, Y. Pan // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – P. 5837 – 5842.
88. X. Qiu. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings / X. Qiu, Y. Zhang, C. Liu // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 2. – P. 282 – 286.
89. A.Vida. A Sequence of Phase Transformations and Phases in NiCoFeCrGa High Entropy Alloy / A.Vida, J. Lábár, Z. Dankházi, Z. Maksa, D. Molnár, L. Varga, S. Kalácska, M. Windisch, G. Huhn // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 1076 – 1088.
90. T.M. Yue. Microstructure of Laser Re-Melted AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloy Coatings Produced by Plasma Spraying / T.M. Yue, H. Xie, X. Lin, H. Yang, G. Meng // Entropy. – 2013. – Vol. 15. – P. 2833 – 2845.
91. H. Zhang. Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0.5} high-entropy alloy by martensite strengthening / H. Zhang, Y. He, Y. Pan // Scr. Mater. – 2013. – Vol. 69. – P. 342 – 345.
92. S. Singh. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart // Acta Mater. – 2011. – Vol. 59. – P. 182 – 190.
93. O. I. Kushnerov. Structure and physical properties of cast and splat-quenched CoCr_{0.8}Cu_{0.64}FeNi high entropy alloy / O.I. Kushnerov, V.F. Bashev // East Eur. J. Phys. – 2021. – Vol. 3. – P. 43 – 48.
94. V.F. Bashev. Structure and properties of high-entropy CoCrCuFeNiSn_x alloys / V.F. Bashev, O.I. Kushnerov // Phys. Metals Metallogr. – 2014. – Vol. 115. – P. 692 – 696.

95. C. Chattopadhyay. Phase prediction in high entropy alloys – A kinetic approach / C. Chattopadhyay, A. Prasad, B.S. Murty // *Acta Mater.* – 2018. – Vol. 153. – P. 214 – 225.
96. C. Chattopadhyay. Kinetic modification of the ‘confusion principle’ for metallic glass formation / C. Chattopadhyay, B.S. Murty // *Scr. Mater.* – 2016. – Vol. 116. – P. 7 – 10.
97. H. Zhang. Phase selection, microstructure and properties of laser rapidly solidified FeCoNiCrAl₂Si coating / H. Zhang, Y. Z. He, Y. Pan, L.Z. Pei // *Intermetallics.* – 2011. – Vol. 19. – P. 1130 – 1135.
98. G. Shao. Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory / G. Shao, P. Tsakirooulos // *Acta Metall. Mater.* – 1994. – Vol. 42. – P. 2937 – 2942.
99. F. He. Kinetic ways of tailoring phases in high entropy alloys / F. He, Z. Wang, Y. Li, Q. Wu, J. Li, J. Wang, C.T. Liu // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 34628 – 34636.
100. S. Zhang. Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying / S. Zhang, C.L. Wu, J.Z. Yi, C.H. Zhang // *Surf. Coat. Technol.* – 2015. – Vol. 262. – P. 64 – 69.
101. S. Zhang. Phase evolution characteristics of FeCoCrAlCuV_xNi high entropy alloy coatings by laser high-entropy alloying / S. Zhang, C.L. Wu, C.H. Zhang // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 141. – P. 7 – 9.
102. C.L. Wu. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi_x high-entropy alloy on copper substrate / C.L. Wu, S. Zhang, C.H. Zhang, H. Zhang, S.Y. Dong // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – Vol. 315. – P. 368 – 376.
103. А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ // М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. – 1950. – 651 с.
104. С.С. Горелик. Ренографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А Скаков, Л.Н. Расторгуев // М.: Мисис. – 1994. – 328 с.

105. Е. В. Панченко. Лаборатория металлографии / Е. В. Панченко, Ю. А. Скаков, Б. И. Кример, П. П. Арсентьев, К. В. Попов, М. Я. Цвилинг // М.: Металлургия. – 1965. – 440 с.
106. D.R. Uhlman. A kinetic treatment of glass forming // J. Non Cryst. Solids. – 1978. – Vol.7. – P. 337 – 348.
- 107 Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах // М.: Мир – 1978. – 767 с.
108. C.V. Thomson. On the approximation of the free energy change on crystallization / C.V. Thomson, F. Spaepen // Acta Metallurgica. – 1979. – Vol. 27 – P. 1855 – 1859.
109. J. Li. Enhanced mechanical properties of a CoCrFeNi high entropy alloy by supercooling method / J. Li, W. Jia, J. Wang, H. Kou, D. Zhang, E. Beaugnon // Mater. Des. – 2016. – Vol. 95. – P. 183 – 187.
110. Т.В. Massalski. Binary alloy phase diagrams. V.1 // American Society for Metals, Metals Park. – 1986. – 1100 p.
111. J.M. Wang. Marangoni effect in nonequilibrium multiphase system of material processing / J.M. Wang, G.H. Liu, Y.L. Fang, W.K Li // Rev. Chem. Eng. – 2016. – Vol. 32. – P. 551 – 585.
112. W.W. Smeltzer. Oxidation properties of transition metals / W.W. Smeltzer, D.J. Young // Prog. Solid. State Ch. – 1975. – Vol. 10. – P. 17 – 54.
113. M. Doubenskaia. Study of oxygen effect on the melting pool temperature during selective laser melting / M. Doubenskaia, D. Kotoban, I. Zhirnov // Mech. Ind. – 2016. – Vol. 17. – P. 707 – 718.
114. F. He. Solid solution island of the Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system / F. He, Z. Wang, Q. Wu, S. Niu, J. Li, J. Wang, C.T. Liu // Scr. Mater. – 2017. – Vol. 131 – P. 42 – 46.
115. J. Cornide. Structure and properties of some CoCrFeNi-based high entropy alloys / J. Cornide, U. Dahlborg, Z. Leong, L. Asensio Dominguez, J. Juraszek, S. Jouen, T.

- Hansen, R. Wunderlich, S. Chambrelaud, I. Todd, R. Goodall, M. Calvo-Dahlborg // TMS. - 2015. – P. 1147-1155.
116. J. Grin. Refinement of the $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures / J. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. – 1994. – Vol. 209. – P. 479 – 487.
117. Y.F. Kao. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys / Y.F. Kao, T.J. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh // J. Alloy Compd. – 2009. – Vol. 488. – P. 57 – 64.
118. H. Okamoto. Binary alloy phase diagrams / H. Okamoto, M.E. Schlesinger, E.M. Mueller // ASM International. – 2016. – 3589 p.
119. V. Raghavan. Al-Co-Fe (Aluminum-Cobalt-Iron) // J. Phase Equilib. Diff. – 2008. – Vol. 29. – P. 515.
120. V. Raghavan. Al-Cr-Fe (Aluminum-Chromium-Iron) // J. Phase Equilib. Diff. – 2012. – Vol. 33. – P. 55 – 58. (2012).
121. V. Raghavan. Al-Fe-Ni (Aluminum-Iron-Nickel) // J. Phase Equilib. Diff.. – 2008. – Vol. 29. – P. – 180 – 184.
122. X.L. Liu. First-Principles Calculations, Experimental Study, and Thermodynamic Modeling of the Al-Co-Cr System / X.L. Liu, T. Gheno, B.B. Lindahl, G. Lindwall, B. Gleeson, Z.K. Liu // PLoS ONE. – 2015. – Vol. 10. – P. 1 – 24.
123. V. Raghavan. Al-Co-Ni (Aluminum-Cobalt-Nickel) // J. Phase Equilib. Diff. – 2006. – Vol. 27. – P. 372 – 380.
124. V.V. Girzhon. Structure of High-Entropy AlCoCrFeNi Alloy Obtained by Laser Alloying / V.V. Girzhon, V.V. Yemelianchenko, O.V. Smolyakov // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2021. – Vol. 43. – P. 399 – 406.
125. M. V. Karpets. Properties of multicomponent high-entropy alloy AlCrFeCoNi alloyed copper / M. V. Karpets, O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, M. O. Krapivka, V. F. Gorban' // Problems of friction and wear. – 2014. – Vol. 63. – P. 103 – 111.

126. S. Singh. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 182 – 190.
127. M.V. Ivchenko. High-entropy equiatomic AlCrFeCoNiCu alloy: hypotheses and experimental data / M.V. Ivchenko, V.G. Pushin, N. Wanderka // *Tech. Phys.* – 2014. Vol. 59. – P. 211 – 223.
128. B. Grushko. An Al₁₃Co₄ phase in the Al-Cu-Co alloy system / B. Grushko, Ch. Freiburg // *J. Mater. Res.* – 1992. – Vol. 7. – P. 1100 – 1103.
129. C.C. Tung. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / C.C. Tung, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen // *Mater. Lett.* – 2007. – Vol. 61. – P. 1 – 5.
130. I. S. Aristeidakis. High Entropy Alloys / I. S. Aristeidakis, M.I.T. Tzini // *Volos.* – 2016. – 29 p.
131. И.И. Корнилов. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение // М.: Наука. – 1975. – 130 с.
132. У. Цвиккер. Титан и его сплавы // М.: Metallurgiya. – 1979. – 512 с.
133. Б.А. Колачев. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова // М.: Metallurgiya. – 1974. – 544 с.
134. Е.А. Борисова. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бочвар, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов, Б.А. Колачев // М.: Metallurgiya. – 1980. – 464 с.
135. V. N. Yeremenko. Interaction of the refractory metals with liquid aluminium / V.N. Yeremenko, Y.V. Natanzon, V.I. Dybkov // *J. Less-Common Met.* – 1976. – Vol. 50. – P. 29 – 48.
136. S. Rohila. Viscous flow assisted sintering of AlCoCrFeNi high entropy alloy powder / S. Rohila, R.B. Mane, S. Naskar, B.B. Panigrahi // *Mater. Lett.* – 2019. – Vol. 256. - P. 1 – 3.

137. L.M. Pan. Preferential nucleation in undercooled liquid aluminium alloys II / L.M. Pan, N. Saunders, P. Tsakirooulos // Mater. Sci. Technol. – 1989. – Vol. 5. – P. 609 – 612.
138. H. Jones. Formation of metastable crystalline phases in light-metal systems by rapid solidification // Phil. Mag. B. – 1990. – Vol. 61. – P. 487 – 509.
139. The periodic table of the elements. <http://www.webelements.com/>
140. C. Zhang. Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design / C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, W. Cao // JOM. – 2012. – Vol. 64. – P. 839 – 845.
141. V.V. Girzhon. High entropy coating from AlCoCrCuFeNi alloy, obtained by laser alloying / V.V. Girzhon, **V.V. Yemelianchenko**, O.V. Smolyakov // Acta Metallurgica Slovaca – 2023 – Vol. 29. – P. 44 – 49.
142. H. Zhang. Microstructure and age characterization of Cu–15Ni–8Sn alloy coatings by laser cladding / H. Zhang, Y.Z. He, X.M. Yuan, Y. Pan // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – P. 5837 – 5842.
143. H. Assadi. Kinetics of solidification of B2 intermetallic phase in the Ni–Al system / H. Assadi, S. Reutzel, D.M. Herlach // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54. – P. 2793 – 2800.
- 144 .D.I. Anpilogov. Vpliv faktora chasu impul'snogo lazernogo viprominjuvannja na temperaturene pole v zoni teplovoï diï / D.I. Anpilogov, V.V. Girzhon // UFZh. – 1997. – Vol. 42. – P.. 301 – 304.
- 145 .Z. Jian. Solid-liquid Interface Energy of Metals at Melting Point and Undercooled State / Z. Jian, K. Kuribayashi, W. Jie // Mater. Trans. – 2002. – Vol. 43. – P. 721 – 726.
- 146 .V.V.Girzhon. Analysis of structure formation processes features in high-entropy alloys of Al-Co-Cr-Fe-Ni system during laser alloying / V.V. Girzhon, V.V. Yemelianchenko, O.V. Smolyakov, A.S. Razzokov // Results in Materials. – 2022. – Vol.15. – P. 100311 – 100316

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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. Куш. 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 (очна участь, 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 (очна участь, 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 (очна участь, 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 (очна участь, 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 (очна участь, усна доповідь).