

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

на тему: «Формування високоентропійних структур в системі Fe-Ni-Co-Cr-Al при лазерному легуванні»

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1049
спеціальності 104 – фізика та астрономія
(шифр і назва спеціальності)

В.О. Веніков
(ініціали та прізвище)

Керівник: доцент кафедри загальної та прикладної фізики, д-р фіз.-мат. наук
Смоляков О.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент: старший викладач кафедри обладнання та технології зварювального виробництва НУ «Запорізька політехніка», канд. техн. наук
Капустян О. Є.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 104 – фізика та астрономія

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри
загальної та прикладної фізики,
д-р. пед. наук, доцент

_____ Андреев А.М.
(підпис)

« _____ » _____ 2020 р.

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Венікову Владиславу Олександровичу

(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Формування високоентропійних структур в системі Fe-Ni-Co-Cr-Al при лазерному легуванні

керівник роботи Смоляков Олександр Васильович, д-р фіз.-мат. наук, доцент
(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 20 » травня 2020 року № 576-С

2. Строк подання студентом роботи 02 грудня 2020 року

3. Вихідні дані до роботи Об'єкти дослідження – технічно чистий алюміній марки А-8 після лазерного легування сумішшю порошків Fe-Ni-Co-Cr в атмосфері повітря
методи дослідження – рентгенівський фазовий, металографічний

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Літературний огляд.

2. Матеріали та методи дослідження.

3. Результати та їх обговорення

4. Висновки

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

Мікроструктура досліджуваних зразків, дифрактограми від поверхні зразків після лазерної обробки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Смоляков О.В., д-р фіз.-мат. наук, доцент.	02.10.2019	21.01.2020
2	Смоляков О.В., д-р фіз.-мат. наук, доцент	25.01.2020	29.05.2020
3	Смоляков О.В., д-р фіз.-мат. наук, доцент	08.09.2020	05.11.2020

7. Дата видачі завдання 01.10.2019

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний пошук.	04.12.2019	виконано
2.	Оформлення літературного огляду.	21.01.2020	виконано
3.	Лазерна обробка зразків.	02.05.2020	виконано
4.	Рентгенографічний аналіз зразків	30.05.2020	виконано
5.	Металографічний аналіз зразків	10.09.2020	виконано
6.	Вимірювання мікротвердості	08.10.2020	виконано
7.	Оформлення дипломної роботи	25.10.2020	виконано
8.	Корегування дипломної роботи згідно вимогам ГОСТів.	06.11.2020	виконано

Студент

_____ (підпис)

В.О. Веніков

_____ (ініціали та прізвище)

Керівник роботи

_____ (підпис)

О.В. Смоляков

_____ (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

_____ (підпис)

О.В. Смоляков

_____ (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Формування високоентропійних структур в системі Fe-Ni-Co-Cr-Al при лазерному легуванні»: 55 с., 2 табл., 22 рис., 65 джерел.

ЕКВІАТОМНА СУМІШ, ЛАЗЕРНЕ ЛЕГУВАННЯ, МАТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ, РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ,.

Об'єкт дослідження – поверхня зразків технічно чистого алюмінієвого сплаву марки А-8 після лазерного легування.

Мета роботи: встановлення закономірностей формування структурно-фазового стану при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків Fe, Ni, Co та Cr.

Метод дослідження – рентгенівський фазовий, металографічний, растрова електронна мікроскопія. За допомогою наведених методів була досліджена структура зразків у вихідному стані та після лазерного легування еквіатомною сумішшю порошків Fe, Ni, Co та Cr на повітрі.

Встановлено, що лазерне легування технічно чистого алюмінієвого сплаву А8 сумішшю перехідних металів групи заліза на повітрі, призводить до значного зростання мікротвердості поверхневих шарів алюмінію приблизно в 20 раз, що обумовлено формуванням фаз з ОЦК та ГЦК ґратками, фази $Al_{13}Me_4$ та підвищенням ступеня дисперсності структури.

SUMMARY

Master's qualifying paper «Formation of high-entropy structures in system Fe-Ni-Co-Cr-Al during laser alloying»: 55 pages, 2 table, 22 figures, 65 reference.

EQUIATOMIC MIXTURE, LASER ALLOYING, MATRIX MATERIAL, X-RAY PHASE ANALYSIS.

The object of research is the surface of samples of technically pure aluminum alloy grade A-8 after laser alloying.

Purpose: to establish the patterns of formation of the structural phase state after laser alloying of aluminum with a mixture of Fe, Ni, Co and Cr powders.

Research method – X-ray phase, metallographic, scanning electron microscopy. Using the given methods, was investigated the structure of the samples in the initial state and after laser alloying with an equiatomic mixture of Fe, Ni, Co and Cr powders in air.

Was found, that laser alloying of technically pure aluminum alloy A8 with equiatomic mixture transition metals of iron in air, leads to a significant increase in microhardness of aluminum surface layers nearly 20 times, what conditioned to the formation of phases with BCC and fcc lattices, Al₁₃Me₄ phase and increasing the degree of dispersion of the structure.

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
Реферат.....	4
Summary.....	5
Скорочення та умовні позначки.....	7
Вступ.....	8
1 Літературний огляд.....	9
1.1 Високоентропійні сплави та їх властивості.....	9
1.2 Термодинамічні фактори формування високоентропійних сплавів.....	14
1.3 Методи отримання ВЕС.....	17
1.4 Особливості формування структур при лазерному легуванні металевих сплавів.....	25
2 Матеріали та методи дослідження.....	30
2.1 Виготовлення зразків.....	30
2.2 Рентгенівський фазовий аналіз.....	31
2.3 Металографічний аналіз.....	32
2.4 Растрова електронна мікроскопія.....	32
2.5 Вимірювання мікротвердості.....	33
3. Результати та їх обговорення.....	36
Висновки.....	48
Перелік посилань.....	49

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

q	густина потужності лазерного випромінювання
λ	довжина хвилі рентгенівських променів
ГЦК	граніцентована кубічна ґратка
ОЦК	об'ємноцентована кубічна ґратка
ЛЛ	лазерне легування
ЗЛЛ	зона лазерного легування
РФА	рентгенівський фазовий аналіз
ВЕС	високоентропійні сплави

ВСТУП

Алюміній та його сплави широко використовуються в промисловості, найчастіше в якості конструкційного матеріалу. Основними перевагами алюмінію є його легкість, піддатливість штампуванню, корозійна стійкість, висока теплопровідність та ін. Одним з недоліків алюмінію є низька зносостійкість.

За весь час використання алюмінію, чимало уваги було надано способам підвищення його твердості та зносостійкості. Серед багатьох інших їх способів підвищення, останнім часом дослідники звертають свою увагу й на так звані високоентропійні сплави (ВЕС). За наявності принаймні п'яти металевих елементів з близькими атомними радіусами ці сплави близького до еквіатомного складу, здатні утворити фази на основі твердих розчинів заміщення з ОЦК, ГЦК, або навіть ГЦУ кристалічною ґраткою і виділяються серед інших способів покращення властивостей алюмінію сприятливим комплексом властивостей (таких, як твердість, жароміцність, високий опір, корозійна стійкість, зносостійкість та термічна стабільність).

Більша частина досліджень присвячених ВЕСам були проведені в сплавах виготовлених методом вакуумно-дугової плавки. Проте більш перспективним у промисловості є використання не об'ємних виробів з ВЕСів а їх застосування в якості захисних покриттів, плівок тощо. Разом з тим, структура і властивості таких покриттів є недостатньо дослідженими, зокрема не до кінця висвітленим є питання щодо впливу високих швидкостей охолодження при лазерному легуванні.

Тому метою даної роботи є встановлення закономірностей формування структурно-фазового стану при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків Fe, Ni, Co та Cr.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Високоентропійні сплави та їх властивості

Високоентропійними сплавами називають сплави що містять від 5 до 13 елементів, та кількість кожного з них змінюється в межах 5–35 атомних відсотків (еквіатомна або близька до еквіатомної концентрація елементів). Типовими прикладами ВЕСів є багатокомпонентні сплави, в яких елементи знаходяться в рівній атомної частці [1].

Характерною особливістю високоентропійних сплавів є наявність у їх фазовому складі одного або декількох багатокомпонентних твердих розчинів заміщення на основі ОЦК, ГЦК або ГЦУ ґраток. Утворення таких твердих розчинів пояснюється високими значеннями ентропії змішування у порівнянні з традиційними сплавами [2].

Завдяки своїй структурі високоентропійні сплави характеризуються високою твердістю і високою міцністю на стиск, як при кімнатній, так і при підвищеній температурі [3 – 5]. ВЕСи продемонстрували відмінні властивості при розтягуванні, включаючи як високу межу міцності при розтягуванні, так і прийнятну пластичність [6 – 8]. Високоентропійні сплави на основі ГЦК твердого розчину демонструють низьку міцність і високу пластичність, а ВЕС зі структурою ОЦК демонструють високу міцність і низьку пластичність. Таким чином, структурні типи є домінуючим фактором для контролю міцності або твердості ВЕС.

Багатокомпонентний сплав в стані однофазного твердого розчину заміщення є одночасно більш високоміцним і термодинамічно стійким ніж чисті метали або традиційні сплави [9, 10]. Знижена вільна енергія сплаву забезпечує стійкість твердого розчину при подальшій термічній обробці [11, 12]. Підвищені характеристики міцності в широкому температурному інтервалі забезпечуються як

за рахунок сильного спотворення кристалічної ґратки через відмінність атомних радіусів елементів заміщення [13, 14], так і кластерною структурою сплавів [15].

ВЕСи з ОЦК ґратками мають досить високі характеристиками міцності. Так для елементів входять до складу сплаву $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ (міцність 1180 МПа) характеристики міцності на рівні 1100 МПа можуть бути досягнуті тільки в наноструктурному стані (для технічного титану міцність коливається від 790 до 800 МПа). Це підтверджує і ставлення H/E_r , яке становить 0,048. Таке відношення H/E_r характерне для чистих металів і сплавів в наноструктурному стані [16, 17].

Досить високі характеристики міцності і термостабільності демонструє сплав $VWCrMoTa$ в деформованому стані. Характеристики твердості при навантаженні 1 кг залишаються стабільними на рівні 5,5–5,2 ГПа в температурному інтервалі 673–1273 К. Витримка під навантаженням при 1196 К протягом 60 хвилин не вплинула на характеристики твердості. І тільки після витримки 30 хвилин при температурі 1246 К спостерігається зниження показників твердості (рис. 1.1) [16].

Висока концентрація елементів призводить до повільної дифузії. Було виявлено, що енергія активації дифузії вище для декількох елементів в $CoCrFeMnNi$, ніж для чистих металів і нержавіючих сталей, що веде до більш низьких коефіцієнтів дифузії [18]. Така невисока швидкість дифузії призводить до високої корозійної стійкості в високоентропійних сплавах.

Висока зносостійкість ВЕСів спостерігається в системах виготовлених Chang та ін. [19] $(AlCrTaTiZr) N_x$ виготовлених в якості трибологічних покриттів, використовуючи техніку розпилення [20]. Охарактеризовано механічні властивості, поведінку повзання, механізми деформації та зчеплення інтерфейсу покриттів $(AlCrTaTiZr) N_x$ з різним вмістом азоту. Зі збільшенням потоку N_2 в загальному $(N_2 + Ar)$ коефіцієнт потоку (R_N) під час осадження розпиленням покриття $(AlCrTaTiZr) N_x$ перетворювались з аморфної фази в наноккомпозит і, нарешті, кристалічну структуру нітриду.

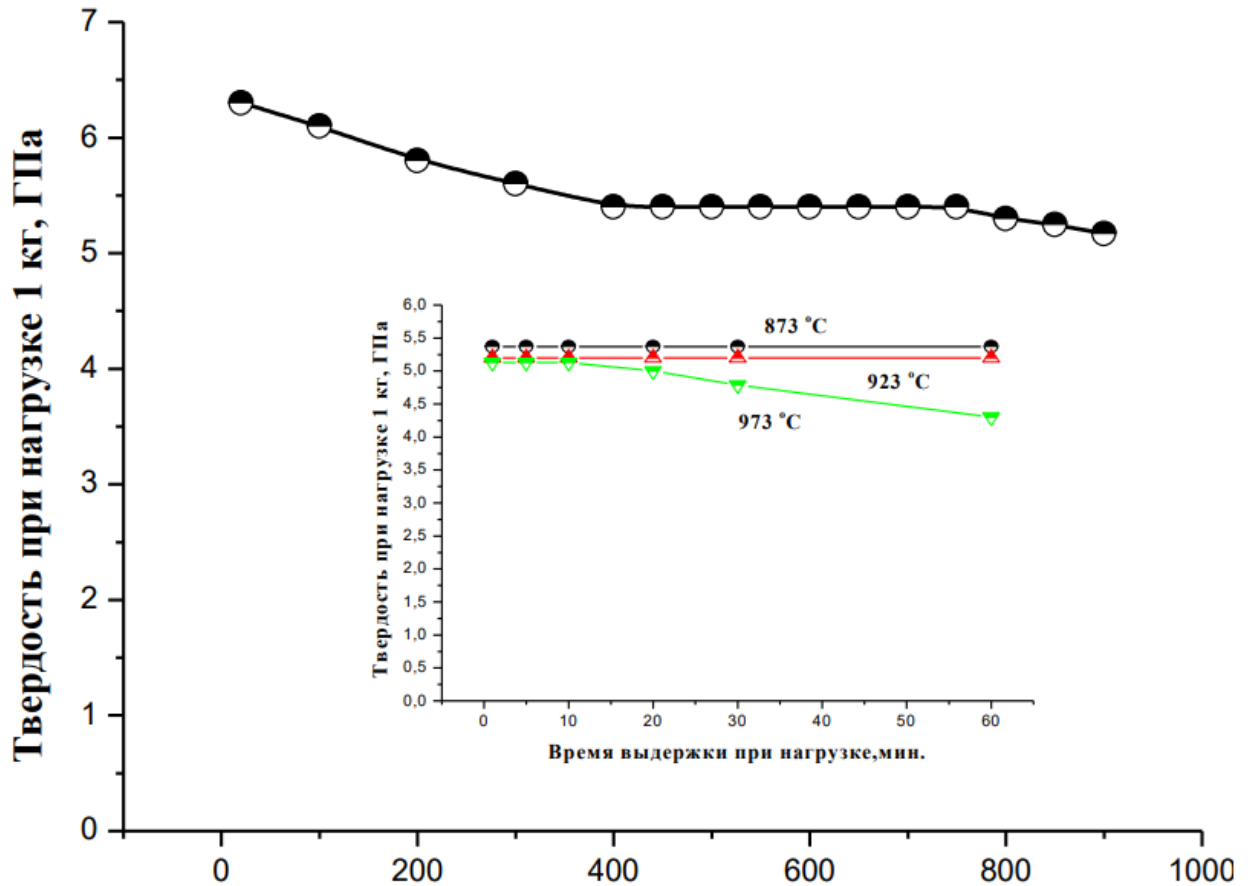


Рисунок 1.1 – Вплив температури і часу витримки на характеристики твердості сплаву VWCrMoTa в деформованому стані [16]

Твердість покриттів відповідно збільшилася з 13 ГПа до високого значення приблизно 30 ГПа, більше ніж в нітриду титану (21,1 ГПа) [21] але швидкість деформації повзучості також зросла з $1,3 \cdot 10^4$ до $7,3 \cdot 10^4$ (с).

Особливий інтерес представляють дослідження магнітних властивостей високоентропійних сплавів [22 – 26]. Дослідження [25] залежності мікроструктури та магнітних властивостей високоентропійних сплавів CoCrCuFeNiTi_x . Зміна концентрації показала, що два сплави зі структурою ГЦК, CoCrCuFeNi та $\text{Ti}_{0,5}$, є типовими парамагнетиками. Зі збільшенням концентрації титану відбувається перехід у надпарамагнітний стан через утворення аморфної фази, що містить

включення наночастинок. Досліджено вплив розпаду фаз, що утворюються, на магнітні властивості високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi [24].

Магнітні властивості (намагніченість) сплаву після термічного старіння виявилися кращими, ніж властивості такого ж литого сплаву. Слід підкреслити, що зразки проявляють властивості феромагнетиків. Вважається, що термічне старіння викликає поліпшення магнітних властивостей за рахунок розкладання домену Cr₇Fe на феромагнітні (Fe₇Co) та антиферомагнітні (Cr) субдомени. Охолодження розпиленням супроводжувалося появою магнітних властивостей, характерних для м'яких магнітних матеріалів. При кімнатній температурі намагніченість сплаву була максимальною і різко зменшувалася зі збільшенням температури.

Намагніченість насичення (M_s) сплаву FeCoNi (AlSi)_x насамперед залежить від хімічного складу сплаву і монотонно зменшується в міру збільшення «x» [23]. Намагніченість насичення FeCoNi (AlSi)_x вище, ніж сплав Al_xCoCrFeNi (1,151 Тл проти 0,106 Тл відповідно) [26], що робить колишній сплав більш перспективним для застосування як м'якого магнітного матеріалу. Згідно з опублікованими даними, [23] низьке намагніченість насичення Al_xCoCrFeNi пояснюється наявністю атомів хрому, магнітні моменти яких є антипаралельними тим, які мають інші елементи, і типу ОЦК кристалічної ґратки. Високоентропійні сплави з ГЦК ґраткою характеризуються високим рівнем M_s на відміну від сплавів з ОЦК-ґраткою. Ця особливість обумовлена більш високою щільністю атомної упаковки в ґратці ГЦК та від високого вмісту феромагнітних елементів (Fe, Co, Ni) [27].

Значну увагу привертають корозійні властивості високоентропійних сплавів. Можливість зміни складових елементів та здатність утворювати аморфну фазу є ключовими перевагами високоентропійних сплавів, що дозволяють їм володіти хорошими механічними, електрохімічними властивостями й високою корозійною стійкістю. Очевидно, що корозійну стійкість сплавів з високою ентропією можна досягти за допомогою відповідного вибору хімічного складу [28 – 31]. Корозійні

властивості сплаву $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ було порівняно з властивостями [32] нержавіючої сталі AISI [28, 31].

Електрохімічні властивості, визначені в різних середовищах, наведені в таблиці 3. Як видно, в середовищах NaCl та H_2SO_4 стійкість до корозії в сплаві кімнатної температури $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ вище, ніж у нержавіючої сталі. Це в першу чергу вказується на більш низьку швидкість корозії, яка визначається за допомогою щільності корозійного струму, валентності іонів, щільності сплавів тощо. Зрозуміло, що кращі корозійні властивості можна досягти, якщо високоентропійний сплав майже не містить меж зерна і перебуває у майже аморфному стані. Однак в сплаві $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ проявляється тенденція до руйнування певних ділянок поверхні та появи піттингів, обумовлена більш вузьким потенціальним діапазоном у пасивній області та менший потенціал утворення піттингів при руйнуванні пасивної плівки. Порівняння потенціалів деградації показало, що розчинення пасивних плівок більш виражене для сплавів з високою ентропією в кислотному середовищі.

Наступне дослідження [31] було зосереджене на електрохімічній поведінці сплаву $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ при підвищених температурах. Було показано, що стійкість до корозії зразків зменшується із підвищенням температури, причому зменшення виявляється більш вираженим у розчині H_2SO_4 , ніж у розчині NaCl . Слід зазначити, що ВЕС характеризується більшою стійкістю до корозії, ніж нержавіюча сталь AISI [32] в кислотному середовищі в усьому температурному діапазоні, але відсутність пасивної плівки призводить до більш інтенсивної корозії. У розчині NaCl високолеговані сплави мають менш корозійну стійкість, ніж нержавіюча сталь AISI [32] при підвищених температурах через меншу енергію активації.

Дослідження [30] щодо корозійної поведінки високоентропійного сплаву CuCrFeNiMn в залежності від концентрацій складових елементів заслуговує особливу увагу. Було встановлено, що висока корозійна стійкість цього сплаву з високою ентропією пов'язана головним чином з концентрацією міді, ступенем

сегрегації міді та структурою сплаву. Найкращі корозійні властивості сплаву $\text{CuCr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Mn}_2$ обумовлені низькою концентрацією міді. Для сплаву $\text{CrCu}_2\text{Fe}_2\text{NiMn}_2$ були визначені найгірші корозійні властивості. Негативний вплив міді пояснювалося схильністю цього елемента утворювати структуру ГЦК, що приводить до зниження стійкості до корозії [27].

1.2 Термодинамічні фактори формування високоентропійних сплавів

Пояснення підвищеного значення ентропії в ВЕС спирається на уявлення класичної термодинаміки про те, що ентропія змішання між розчинними компонентами максимальна, тоді, коли ці компоненти знаходяться в еквіатомній концентрації. У наближенні ідеальних розчинів конфігураційна ентропія змішання $\Delta S_{\text{зміш}}$ сплаву в такому випадку записується як:

$$\Delta S_{\text{зміш}} = R \ln(n), \quad (1.1)$$

де R – газова стала, а n – число хімічних елементів в сплаві. Тому значення ентропії змішання $\Delta S_{\text{зміш}}$ в еквіатомних багатокомпонентних сплавах зростає зі збільшенням компонентів, що входять в таку систему. П'яти компонентний еквіатомний сплав буде мати ентропію $1,61R$ [33, 34].

Ефект високої ентропії використовується для пояснення стабільності твердого розчину в якому основним елементом є декілька компонентів. Умовою стабільності фази є мінімум її вільної енергії (при постійній температурі та тиску), так як:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.2)$$

Високі значення ентропії змішання ($\Delta S_{\text{зміш}} > 11 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$) в багатокомпонентних еквіатомних (або близьких до еквіатомних) сплавах знижують вільну енергію Гіббса, в результаті ймовірність реалізації в них твердих розчинів заміщення що мають просту кристалічну ґратку істотно підвищується [35, 36].

Згідно з правилом фаз Гіббса, число фаз (P) в сплаві при постійному тиску в рівноважному стані кількість фаз становить:

$$P = C + 1 - F, \quad (1.3)$$

де C – число компонентів, а F – максимальне число термодинамічних ступенів свободи в системі. У разі шести компонентної системи при сталому тиску можна очікувати максимум 7 рівноважних фаз. У металевих сплавах для еквімолярних складів можуть утворюватися інтерметалічні фази.

Інтерметалічними зазвичай називають сполуки з впорядкованими фазами що характеризуються більш низькою конфігураційною ентропією. Для стехіометричних інтерметалічних сполук їх конфігураційна ентропія дорівнює нулю. У ВЕС формується фаза твердого розчину, що має більш високі значення конфігураційної ентропії, ніж інтерметалічні сполуки. Сплави з декількома головними елементами можуть утворювати тверді розчини тільки для об'ємноцентровані кубічних (ОЦК) або граніцентованих кубічних (ГЦК) структур, а кількість фаз що виникають набагато менше максимального числа фаз, що допускає правило фаз Гіббса. Ця особливість також вказує на те, що висока ентропія дозволяє розширити межі розчинності твердого розчину [37].

Відповідно до принципу максимальної ентропії, ентропія прагне стабілізувати високоентропійні фази, тобто фази твердого розчину, а не інтерметалічні сполуки.

Проте тільки ентропії недостатньо для стабілізації фази твердого розчину в кожній системі. Ентальпія змішання (ΔH) також повинна бути прийнятою до уваги. Її можна розрахувати, використовуючи:

$$\Delta H_{\text{зміш}} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{\text{AB}}^{\text{зміш}} c_i c_j, \quad (1.4)$$

де $\Delta H_{\text{AB}}^{\text{зміш}}$ є бінарною ентальпією змішання для А і В [38]. Zhang та інші емпірично встановили що для утворення твердого розчину $\Delta H_{\text{зміш}}$ повинна становити від 10 до 5 кДж/моль [34]. Крім того Otto та ін. виявили, якщо сплав містить будь-яку пару елементів, які мають схильність утворювати впорядковані з'єднання в їх бінарній системі, багатоконпонентний сплав, що їх містить, також може утворювати впорядковані з'єднання [39]. Обидва параметри можна об'єднати в один безрозмірний параметр:

$$\Omega = \frac{T_{\text{п}} \Delta S_{\text{зміш}}}{|\Delta H_{\text{зміш}}|}, \quad (1.5)$$

де $T_{\text{п}}$ – середня температура плавлення елементів в сплаві. Ω повинно бути рівним або більше 1,1, для того щоб сприяти розвитку твердого розчину [40].

Атомні радіуси компонентів ВЕС також мають бути приблизно однаковими, для отримання твердого розчину. Zhang та ін. запропонували параметр δ , що являє собою різницю атомних радіусів:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.6)$$

де r_i – атомний радіус i -того елемента, та $\bar{r} = \sum_{i=1}^N c_i r_i$. Для утворення фази твердого розчину вимагається $\delta \leq 6,6\%$, проте деякі сплави з $4\% < \delta \leq 6,6\%$ утворюють інтерметалічні сполуки [34, 40].

Також, для сплавів, що утворюють тверді розчини, був запропонований додатковий параметр для прогнозування кристалічної структури, яка буде утворюватись. Якщо середня концентрація валентних електронів (КВЕ) в сплаві

становить ≥ 8 , сплав утворює граніцентовану кубічну ґратку. Якщо середня КВЕ є меншою ніж 6,87, тоді твердий розчин сформує об'ємно центровану кубічну ґратку. Для проміжних значень буде сформована суміш ГЦК і ОЦК [41].

1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів

Найбільш поширеним методом отримання з рідкого стану є дугова плавка. Типова установка показана на рис. 1.2. Температура при дугового плавці може бути дуже високою ($T > 3000$ °C), і встановлюється за допомогою регулювання електричної потужності. Отже, більшість елементів з високою температурою плавлення можуть бути змішані в їх рідкому стані. Однак для елементів з низькою температурою плавлення, які легко випаровуються, наприклад, Mg, Zn і Mn, такий спосіб плавки не є кращим вибором, так як призводить до відхилення фактичного складу сплаву від заданого. В цьому випадку, нагрів в печах опору або індукційний нагрів може бути більш доречний.

Іншим методом є кристалізація Бріджмена, яку також називають методом Бріджмена-Стокбаргера. Метод названий на честь фізика Гарварда Персі Вільямса Бріджмена і фізика Массачусетського технологічного інституту Дональда К. Стокбаргера. Цей метод перш за все використовується для вирощування монокристалічних злитків і включає нагрів полікристалічного матеріалу вище його температури плавлення і повільне охолодження його з одного кінця злитка, де знаходиться початковий кристал.

Монокристал тієї ж кристалографічної орієнтації, що і матеріал затравки, вирощується на затравці та прогресивно формується по довжині контейнера. Такий процес може здійснюватися в горизонтальній або вертикальній геометрії.

Метод Бріджмена є популярним способом отримання певних напівпровідникових кристалів, для яких процес Чохральського є складнішим,

наприклад, арсенід галію. Різниця між технікою Бріджмена та методом Стокбаргера є ледь помітною. Хоча для техніки Бріджмена вже існує температурний градієнт, метод Стокбаргера вимагає перетягування човна через градієнт температури, щоб виростити бажаний монокристал.

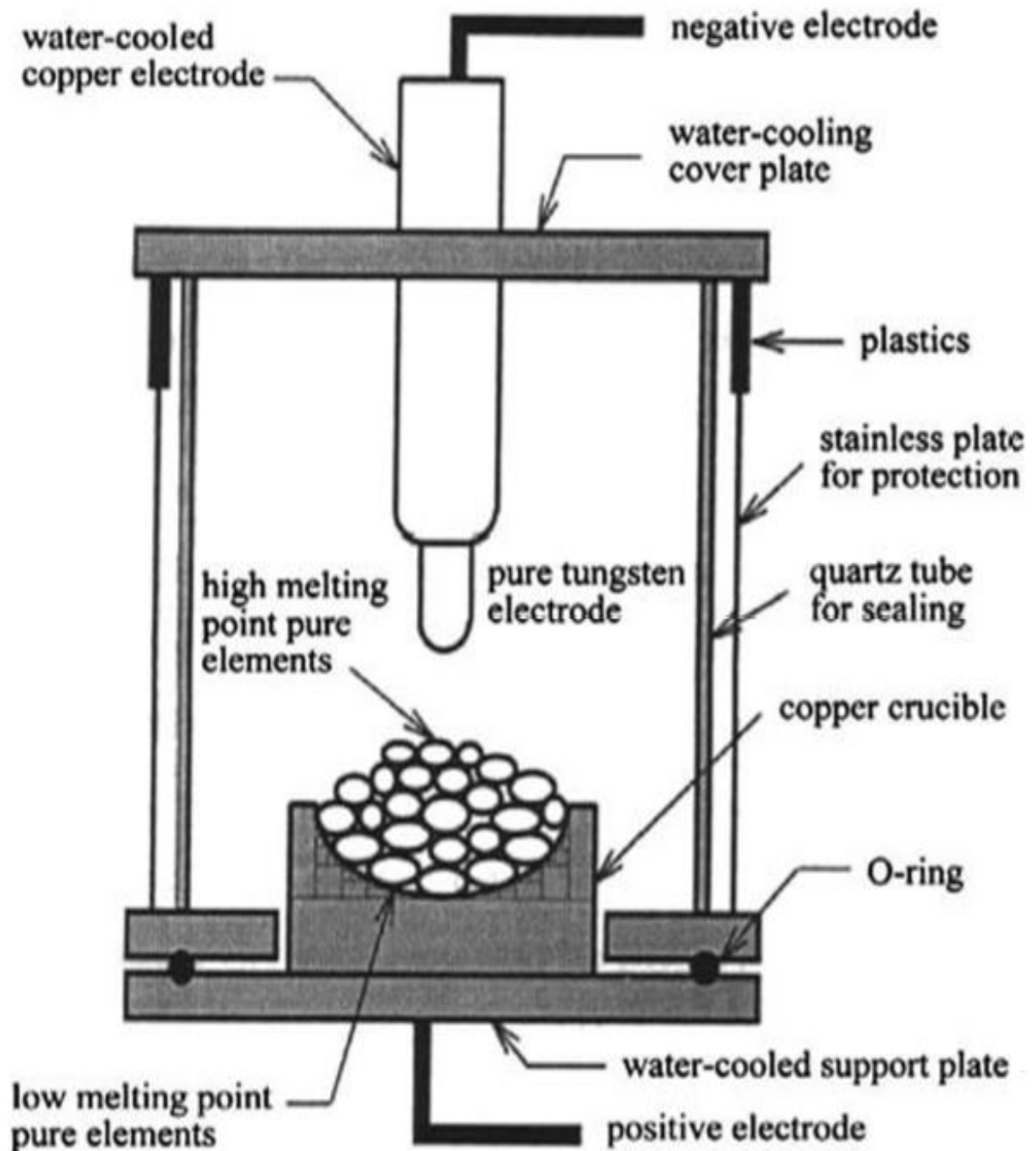


Рисунок 1.2 – Схема дугової плавки [42]

В випадку, коли затравочні кристали не використовуються, полікристалічні злитки також можуть бути отримані з вихідної сировини, що складається з стрижнів, або будь-яких шматочків неправильної форми, яким після розплавлення дають повторно затвердіти. В результаті, отримані мікроструктури злитків характерні для спрямованих твердих металів та сплавів з вирівняними зернами [43, 44]. На рис. 1.3 показаний типовий засіб твердіння Бріджмена, що охолоджується рідким металом (евтектичний сплав Ga – In, який є рідиною при кімнатній температурі) [45]. Зразки завантажують у тигель і розплавляють індукційним нагріванням, а потім розплавлені сплави поступово витягують до рідкого металу. Зовнішня частина рідкого металу додатково охолоджується водою.

Для виготовлення покриттів ВЕС $Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2} - Cr_ySi_zAlTi_{0.2}$ була застосована технологія термічного напилення (ТН). Плазмова установка представлена на рис.1.4. У цьому процесі мілко подрібнені порошки ВЕС спочатку розплавляються на підготовлених підкладках. Необхідне тепло генерується горючими газами або електричними дугами в розпилювальному пістолеті. У міру того як матеріал мішені поступово нагрівається, він переходить в розплавлений стан і прискорюється стисненим газом. Потік частинок переноситься на підкладку і вдаряється об поверхню, розплющуючись і утворюючи тонкі пластинки. Ці пластинки сумісні з рельєфом попередньо обробленої поверхні і один з одним. Вони накопичуються на підкладці утворюючи когезійну структуру. Таким чином, утворюються покриття.

Також, має місце метод виготовлення ВЕСів з використанням лазерного пучка. Покриття, приготоване лазерною обробкою, має простий твердий розчин ОЦК з високою мікротвердістю, високою стійкістю до пом'якшення та високим електричним опором. Після відпалу при $T < 1023$ К покриття демонструє високу жаростійкість, його питомий опір незначно зменшується, але мікротвердість залишається незмінною. Після відпалу при $T > 1023$ К, мікротвердість покриття повільно знижується зі збільшенням швидкості розпаду твердих ОЦК розчинів [47].

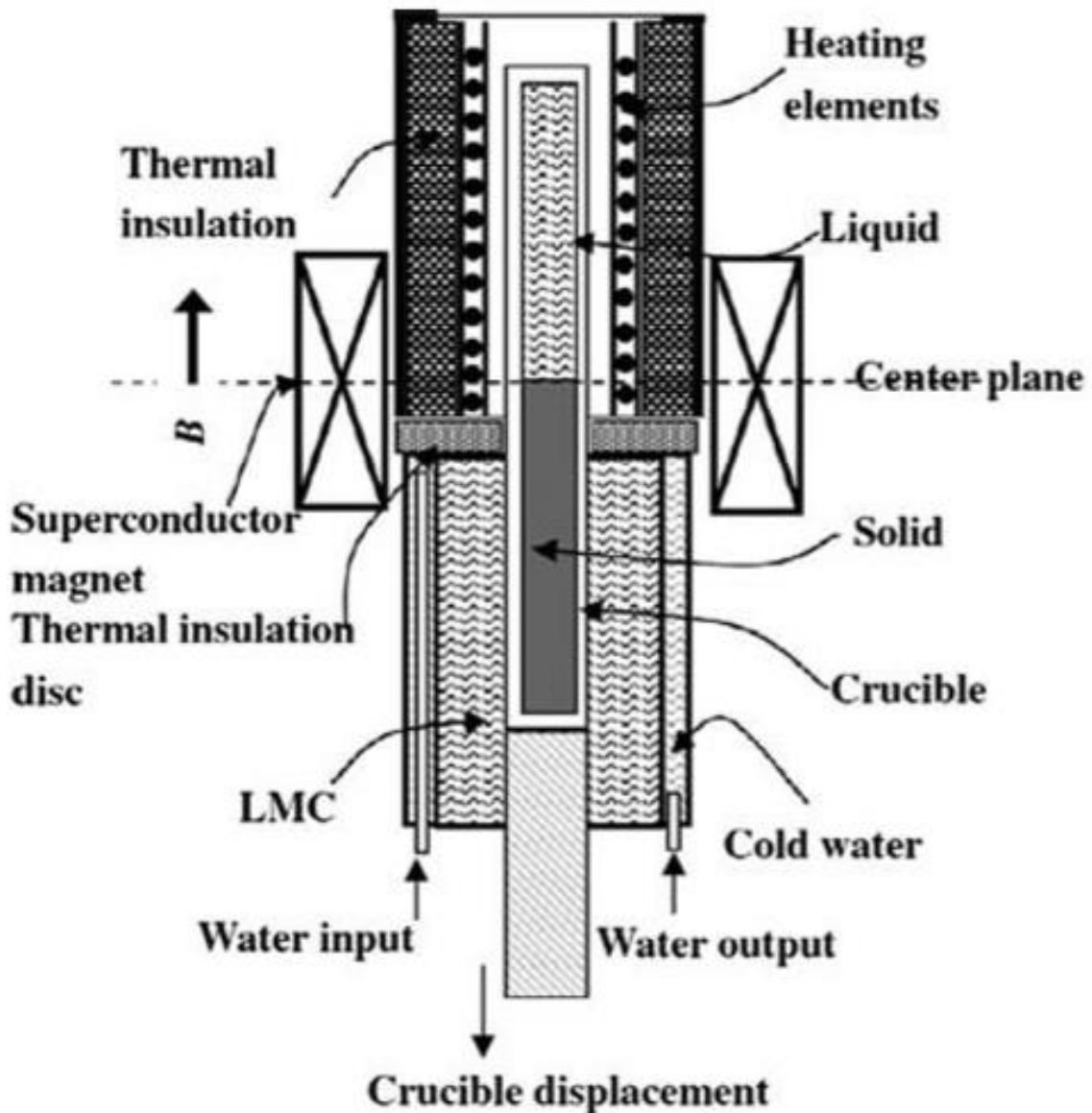


Рисунок 1.3 – Схема «кристалізатора» Бріджмена [45]

При виготовленні стрічок з ВЕСів, поширеним методом є метод спінінгування (рис. 1.5) з розплаву, що полягає в видавлюванні розплаву під тиском через сопло на металевий диск який обертається. Розлив струменя на поверхню дискового холодильника, що обертається щодо вертикальної осі, з лінійними швидкостями обертання від 15 до 300 м/с, дозволяє отримувати неперервні металеві стрічки товщиною від 1 до 100 мкм. Швидкості охолодження при цьому складають

$10^5 - 10^6$ К/с. Вакуум або інертне середовище сприяють утворенню більш однорідних стрічок [48].

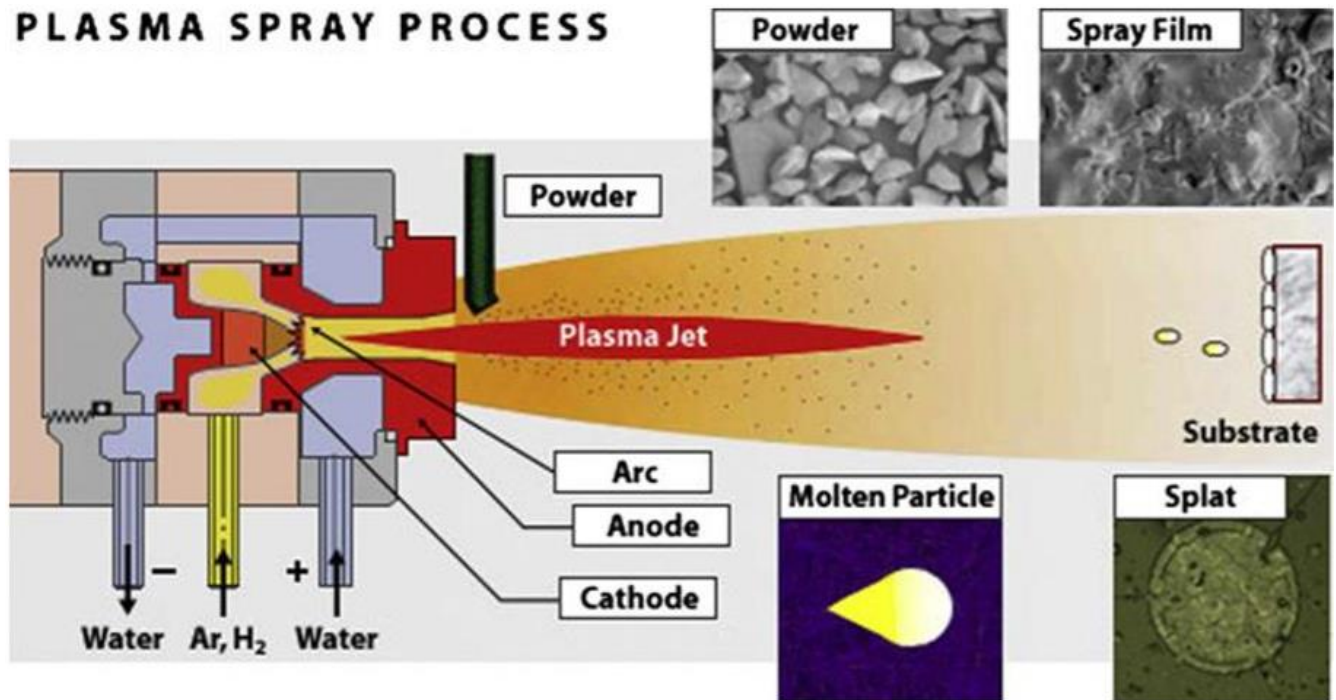


Рисунок 1.4 – Процес плазмового напилення. Підкладка з металу покривається гладким захисним шаром [46]

Виготовлення з твердого стану, зазвичай, виконують методом механічного сплавлення (МС). Механічне сплавлення – це обробка порошку який знаходиться в твердому стані, що включає багаторазове холодне зварювання, розбиття та повторне зварювання частинок порошку у кульовому млині з високою енергією [49, 50].

Спочатку цей метод був розроблений для отримання оксид-дисперсійних посилених нікелевих та залізних сплавів для застосування в аерокосмічній промисловості, МС тепер показало, що здатне синтезувати різноманітні рівноважні та нерівноважні сплави, починаючи з змішаних елементарних або попередньо легованих порошків.

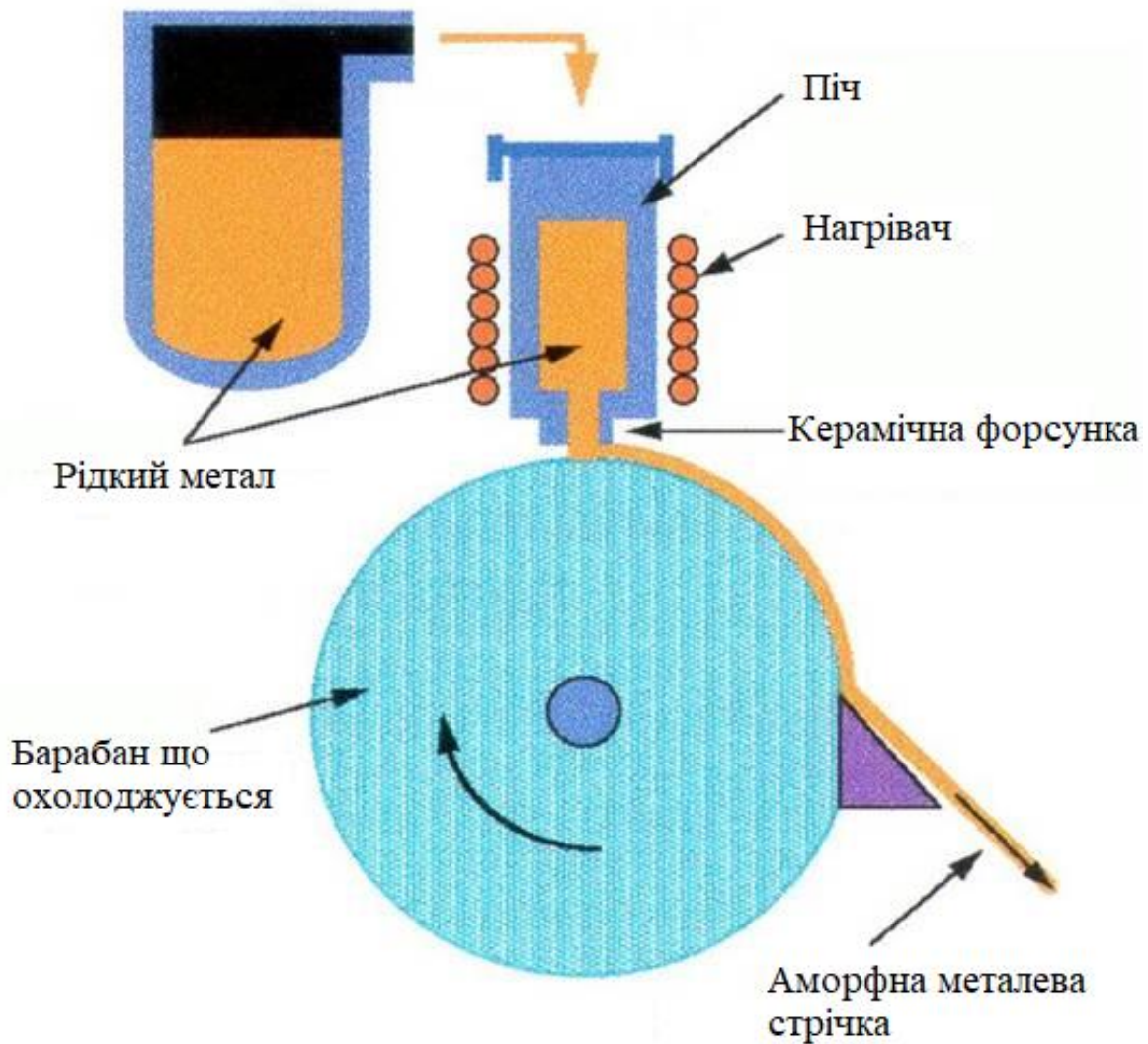


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення методу спінінгування

МС схоже на обробку металів порошком, де метали можуть бути змішані для отримання сплавів. Механічне легування відбувається в три етапи. По-перше, сплави матеріали об'єднують у кульовий млин і подрібнюють до дрібних порошоків. Потім застосовується процес гарячого ізостатичного пресування (ГІП) для одночасного стискання та спікання порошоків. Заключний етап термічної обробки допомагає зняти існуючі внутрішні напруги, що виникають під час будь-якого холодного ущільнення, які, можливо, були створені.

Процес МС успішно випустив сплави, придатні для лопаток турбін з високим нагрівом та аерокосмічних компонентів. Схематика техніки механічного легування показана на рис. 1.6 [51].

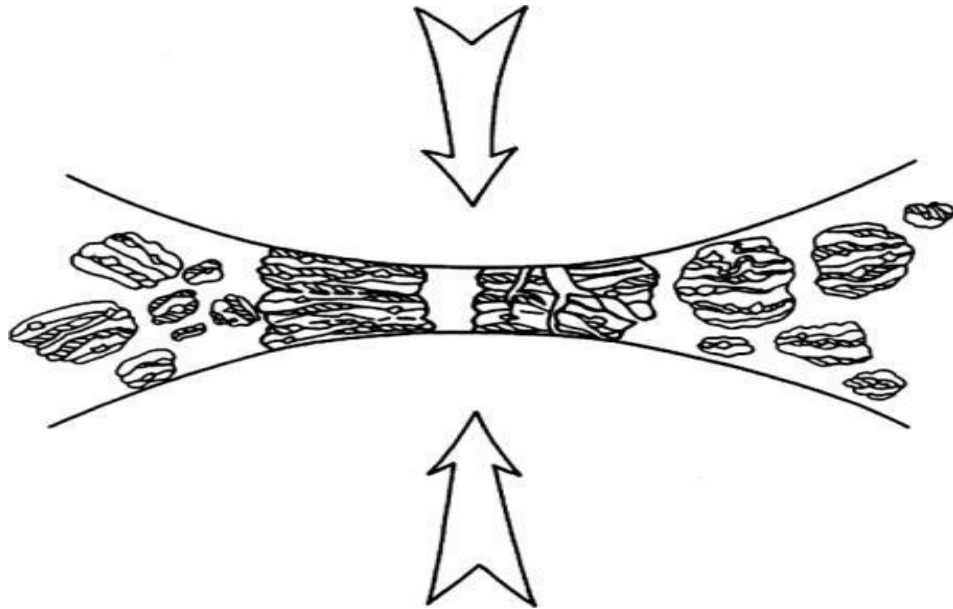


Рисунок 1.6 – Схема механічного сплавлення [51]

При виготовленні з газоподібного стану є популярним метод осадження розпиленням. Осадження розпиленням – це метод фізичного осадження пари (ФОП), тобто осадження тонких плівок шляхом розпилення. Це передбачає викидання матеріалу з "цілі", яка є джерелом матеріалу, на "підкладку", наприклад, пластину з кремнію. Атоми що розпилюються, які були викинуті з цілі, мають широкий розподіл енергії, як правило, до десятків еВ (100 000 К). Розпущені іони (як правило, лише невелика частка викинутих частинок є іонізованими приблизно 1 відсоток всіх частинок) можуть літати від цілі по прямих лініях і впливати на підкладку або вакуумну камеру (викликаючи повторне розпилення). Крім того, при більш високих тисках газу іони стикаються з атомами газу, які діють як уповільнювач і дифузійно пересуваються, досягаючи

підкладки або стінки вакуумної камери та конденсуючись після «випадкової ходи». Весь діапазон від високоенергетичного «балістичного» впливу до низькоенергетичного термічного руху доступний завдяки зміні фонового тиску газу. Газ що розпиляють в камері доволі часто є інертним, наприклад, аргон.

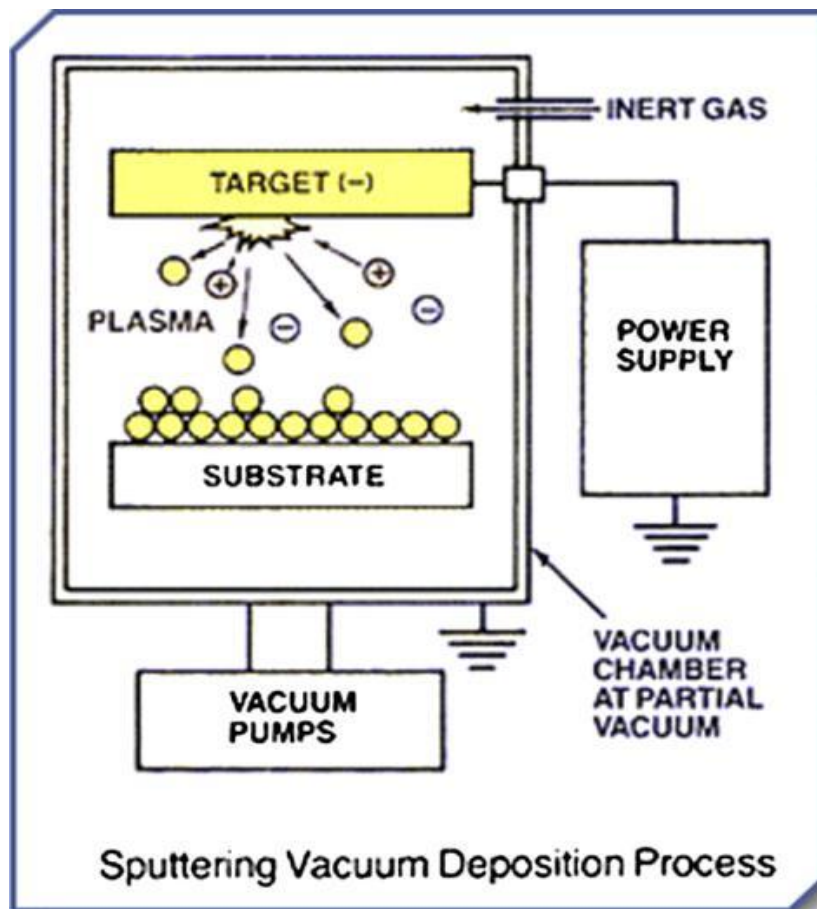


Рисунок 1.7 – Схематичне зображення процесу вакуумного розпилення [52]

Для ефективної передачі імпульсу атомна маса газу який було розпилено повинна бути близькою до атомної ваги елементів цілі, тому для розпилення легких елементів є кращим неоновий газ, а для важких елементів – криптон або ксенон. Газу, що здатні до реакцій також можуть використовуватись для розпилення сполук. З'єднання може утворюватися на поверхні мішені, під час польоту або на підкладці залежно від параметрів процесу. Наявність багатьох параметрів, які

контролюють осадження розпилення, роблять це складним процесом, але також дозволяють експертам в значній мірі контролювати ріст та мікроструктуру плівки [52].

1.4 Особливості формування структур при лазерному легуванні металевих сплавів

Зазвичай, під лазерним легуванням мається на увазі процес оплавлення компонентів, попередньо нанесених на поверхню оброблюваного матеріалу, за допомогою імпульсного або безперервного лазерного випромінювання. В результаті лазерного легування в залежності від обраних легуючих компонентів в структурі зони лазерної обробки утворюються тверді розчини або інтерметалічні сполуки.

Однією з цілей саме лазерного легування металевих сплавів є зміцнення поверхневих шарів деталей. Процес зміцнення металів за допомогою лазерного випромінювання полягає в локальному нагріванні ділянки поверхні під дією випромінювання і подальшому охолодженні цієї поверхневої ділянки з високою швидкістю внаслідок тепловідводу у внутрішні шари металу. Лазерне гартування є поверхневим процесом і дає можливість зафіксувати високотемпературні фази, які не бути отримані при традиційній термічній обробці. Сприятливий вплив швидкого охолодження полягає також у збільшенні ступеня дисперсності структури у поверхневих шарах оброблюваного матеріалу, що веде до значного підвищення твердості та зносостійкості матеріалу [53].

Лазерне зміцнення може здійснюватися з оплавленням поверхні і без оплавлення. Якщо лазерне зміцнення здійснюється з оплавленням поверхні, то утворюються дві зони: зона оплавлення та зона термічного впливу. При лазерній

термообробці з оплавленням поверхні кінцева структура формується на стадії охолодження розплавленого металу [54].

Розмір і форма зерен. Швидкість охолодження дуже впливає на будову, структуру і властивості охолодженого сплаву. Перш за все, при великій швидкості охолодження розмір зерен зменшується, хоча однозначний зв'язок тут встановити важко. Це обумовлено тим, що обидва основні параметри кристалізації – швидкість росту кристалів C і число зародків що утворились n мають складну залежність від переохолодження ΔT , тобто, від різниці між температурою рівноважного ліквідусу і дійсної температурою кристалізації (рис. 1.8) [55].

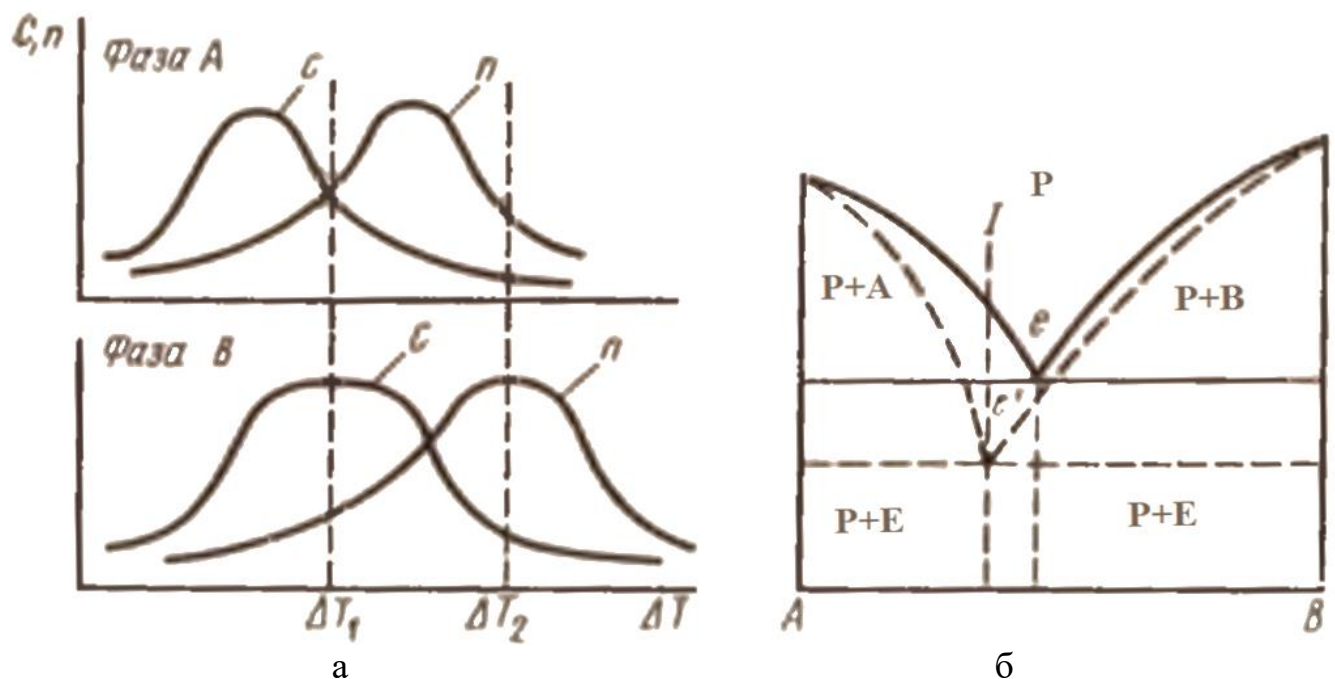


Рисунок 1.8 – Схема утворення квазієвтектики при більшому переохолодженні фази А в порівнянні з фазою В:

а – зміна параметрів кристалізації фаз; б – зміна вигляду діаграми стану [55]

Форма зерна і його внутрішня будова може змінюватись в залежності від швидкості охолодження. При повільному охолодженні число зародків і швидкість

росту кристалів мають невеликі значення, зародки утворюються по всьому об'єму розплаву, їх напрямок росту не орієнтований, і утворюються великі зерна з плоскими межами та пористі зерна (рис. 1.9, а). У більшості випадків зерна складаються з одного або декількох дендритів, хоча можливий і недендритний ріст. Збільшення швидкості охолодження призводить до того, що найбільше переохолодження досягається на кордоні з підкладкою, а біля поверхні розплаву переохолодження менше. Тому комірчасті рівновісні зерна є лише біля поверхні, а біля кордону з підкладкою, де параметри C і n мають найбільші значення, стовпчасті зерна ростуть від підкладки до поверхні розплаву, причому зерна складаються з декількох однаково орієнтованих дендритів (рис. 1.9, б) [56].

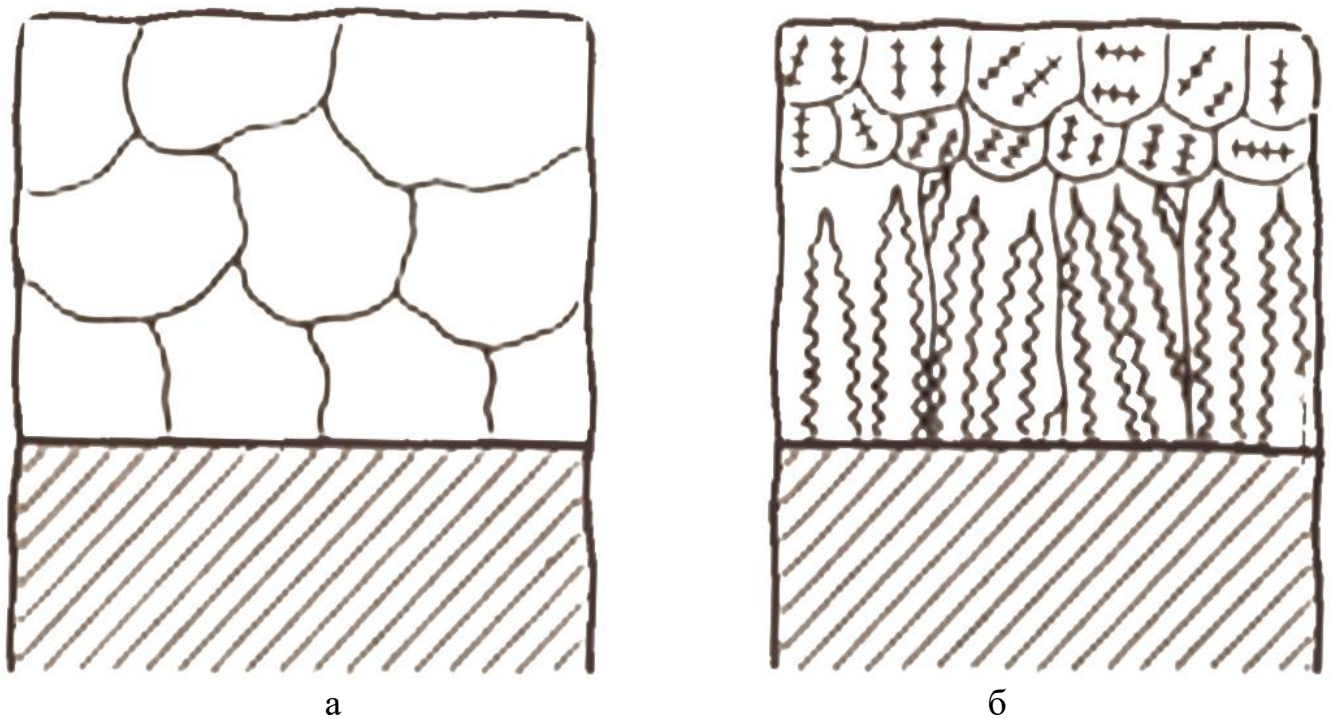


Рисунок 1.9 – Схеми кристалізації розплавленого поверхневого шару [55]

Крім зміни розміру, форми і внутрішньої будови зерен швидкість охолодження робить помітний вплив на однорідність хімічного складу сплаву що кристалізується. Спочатку, коли швидкість охолодження невелика, різні ділянки

зерен мають однаковий склад, який відповідає початковому складу сплаву, оскільки в інтервалі кристалізації встигає протікати дифузійний перерозподіл елементів як в рідкій, так і в твердій фазі. При збільшенні швидкості охолодження дифузійний перерозподіл елементів у твердій фазі не встигає відбуватися. В результаті ділянки зерен, що затверділи на початку кристалізації (центральні осі дендритів), збагачені тугоплавкими елементами, а ділянки зерен, що затверділи в кінці кристалізації, збагачені легкоплавкими елементами. Виникає так звана дендритна ліквіація, або мікроліквіація. В інтервалі швидкостей охолодження $10^3 - 10^6$ К/с має місце безперервне зменшення розмірів дендритів та їх осей. Тому, незважаючи на постійність дендритної ліквіації в цьому інтервалі, зерна за хімічним складом стають все ж більш однорідними, а це може привести до поліпшення властивостей сплаву [57].

Утворення метастабільних проміжних фаз. Метастабільні проміжні фази бувають обмеженої метастабільності, тобто метастабільні в певному інтервалі температур, або концентраційній області, та необмеженої метастабільності, тобто в даній системі за звичайних умов не утворюються взагалі. Утворення метастабільних проміжних фаз обмеженої розчинності можна простежити на рис. 1.10. При переохолодженні розплаву нижче лінії АВ замість стабільної фази A_mB_n кристалізується метастабільна в цьому інтервалі фаза A_pB_q , а при переохолодженні нижче лінії CD замість стабільної фази A_pB_q з рідини кристалізується метастабільна фаза β . Зазвичай, при великій швидкості охолодження перетектичні реакції не проходять, та ріст метастабільних фаз триває до протікання евтектичної реакції. Метастабільні проміжні фази обмеженої метастабільності були виявлені при гартуванні з розплаву сплавів Al—Cr, Al—Mn, Al—Co, Al—V, Al—W та ін. [58].

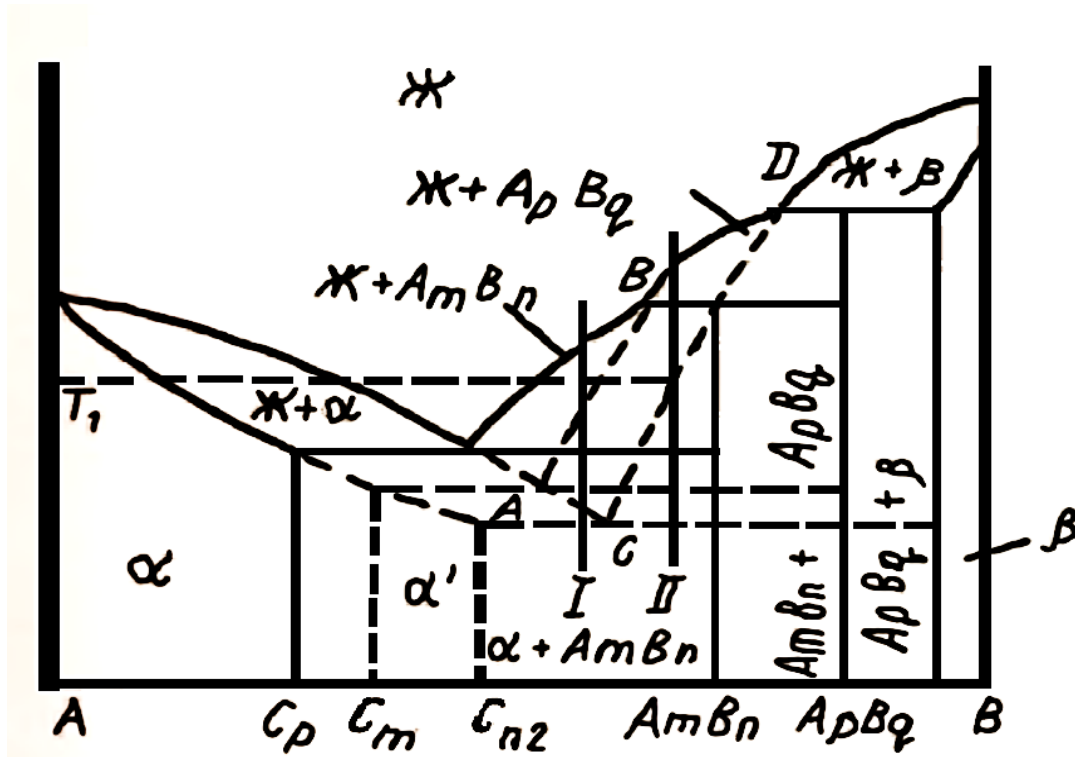


Рисунок 1.10 – Утворення метастабільних твердих розчинів в сплаві з нестійкими проміжними фазами [55]

В наш час відомо понад 200 проміжних фаз необмеженої метастабільності, серед яких карбіди нікелю і кобальту, гексагональне ϵ -залізо та ін. Для отримання проміжних фаз необмеженої метастабільності необхідні надвисокі швидкості охолодження, хоча карбід заліза Fe_3C що відноситься до такої системи, утворюється порівняно легко при невисокій швидкості охолодження. Проміжні фази необмеженої метастабільності викликають у дослідників особливий інтерес, оскільки в цьому випадку є можливість отримання абсолютно оригінальних властивостей даної системи: наприклад, що метастабільні фази утворюються в сплавах Au-Ge відрізняються надпровідністю [55].

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Виготовлення зразків

В якості вихідного матеріалу для досліджень був обраний зразок технічного алюмінієвого сплаву А8. Хімічний склад сплаву А8 наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад алюмінієвого сплаву А8 [59]

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

Поверхня зразків для досліджень було оброблено наждачним папером з розміром часток від 15 до 20 мкм (P800, P1000). Після обробки наждачним папером абразивні частки та залишки металу на поверхні були видалені з застосуванням спирту.

В якості легуючої речовини виступала еквіатомна суміш порошків заліза, нікелю, кобальту та хрому з фракцією ≤ 50 мкм. Суміш було нанесено на поверхню зразків у вигляді обмазки, основою якої виступав клей БФ-6. Після висихання обмазки, поверхня вирівнювалась наждачним папером, фракції якого було вказано вище. Товщина обмазки складала від 100 до 200 мкм.

Лазерна обробка зразків виконувалась на імпульсному YAG-лазері ($\lambda = 1,06$ мкм) на повітрі, при густині потужності випромінювання $q = 1,2 * 10^9$ Вт/м², тривалості імпульсу $\tau = 2$ мс та частоті $\nu = 2$ Гц.

2.2 Рентгенівський фазовий аналіз

В основу методу рентгенівського фазового аналізу покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці. Кожна тверда кристалічна фаза має власну, притаманну їй кристалічну ґратку. Умовою дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці є умова Вульфа-Брегга[60]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

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.

Кожна фаза має свою кристалічну ґратку. Сімейства атомних площин, що утворюють цю ґратку, мають свій характерний лише для даної ґратки набір значень міжплощинних відстаней d_{hkl} . Знання міжплощинних відстаней досліджуваного сплаву дозволяє охарактеризувати його кристалічну ґратку і встановити речовину або фазу яку складає певна ґратка.

Оскільки λ в умові Вульфа-Брегга відома, то завдання визначення міжплощинних відстаней d/n зводять до знаходження кутів θ для всіх ліній рентгенограми.

Дослідження фазового складу зразків А8 у вихідному стані та після проведення лазерної обробки виконувались на дифрактометрі ДРОН-3 у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 0,154178$ нм). Зразки досліджувались в інтервалі кутів $20^\circ \div 120^\circ$ без обертання за режимами: $U=25$ кВ, $I=16$ мкА, крок сканування складав $0,5$ град., експозиція – 2с.

2.3 Металографічний аналіз

В даній роботі були проведені металографічні дослідження зразків сплаву А8 після лазерного легування сумішшю порошків.

Підготовка до них велась наступним чином. Зразки фіксувались у струбцини для виготовлення поперечного перерізу зони лазерного легування (ЗЛЛ). Шліфування та полірування проводили механічним методом на верстатах NERIS. Для шліфування використовували абразивний папір з розміром Р800, Р1000 та Р1200. При поступовому зменшенні фракції абразиву напрямок шліфування змінювали на кут 90°. Після шліфування здійснювалося полірування на ватмані з використанням алмазних паст різної зернистості від АСМ 28/20, АСМ20/14 до АСМ 5/3. Фінішне полірування зразків на сукні з використанням алмазної пасті АСМ 0/1.

В якості травника для виявлення структури ЗЛЛ перетину поверхневого шару використовувались суміші реактивів [61]:

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

Проведення хімічного аналізу виконувалось методом растрової електронної мікроскопії на мікроскопі TESCAN VEGA 3.

TESCAN VEGA 3 – растровий електронний мікроскоп третього покоління з термоемісійним вольфрамовим катодом та приставкою для

енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕРС), що дозволяє отримувати зображення й проводити аналіз хімічного складу в реальному часі.

Колона електронного мікроскопа TESCAN VEGA 3 керується вдосконаленою модернізованою електронікою, яка забезпечує миттєвий перехід від режиму отримання зображень при великих збільшеннях до режиму дослідження хімічного складу зразків без механічної зміни апертур або механічної юстування будь-яких елементів всередині колони.

ЕРС – це метод, при якому рентгенівські промені, що генеруються внаслідок взаємодії електронного променя і зразка, аналізуються з метою отримання хімічного складу зразка у вигляді спектрів (гістограм), в яких можна ідентифікувати окремі елементи. Максимуми в спектрах ЕРС відповідають характеристичним рентгенівським лініям від певного елемента. Таким чином, спектри забезпечують якісний та кількісний хімічний склад зразків.

2.5 Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість зразків вимірювалася методом Віккерса, за допомогою приладу мікротвердоміра ПМТ-3. В якості індентора при цьому виступала алмазна пірамідка з квадратною основою та кутом при вершині між протилежними гранями 136° . Робоче навантаження визначалося експериментально і для досліджених зразків складало 20 г.

Вимірювання мікротвердості було проведено методом відновленого відбитка (рис. 2.1), що полягає у нанесенні відбитку на дослідну поверхню виробу під дією статичного навантаження, що прикладене до алмазного наконечника протягом зазначеного часу (10–12 секунд), та вимірюванням відстані діагоналі відбитка, що залишив індентор на зразку, після зняття навантаження.

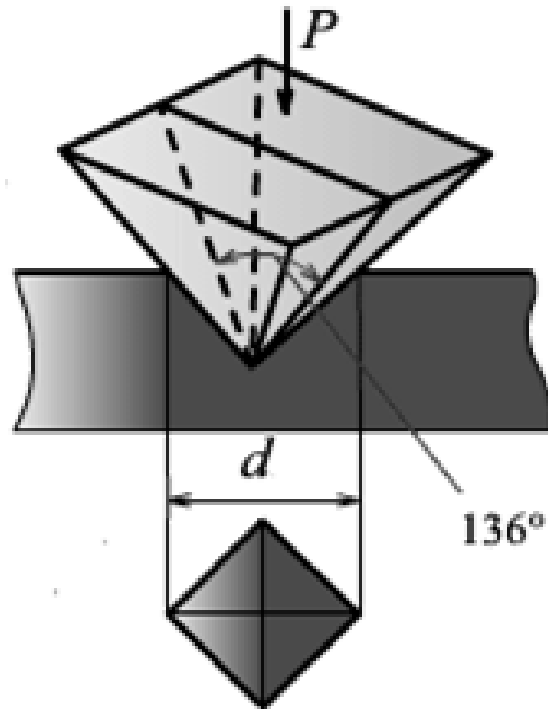


Рисунок 2.1 – Схема визначення мікротвердості [61]

Число мікротвердості визначається як відношення прикладеного до алмазного наконечника нормального навантаження у ньютонках на умовну площу бокової поверхні відбитках у мм².

Після вимірювання діагоналі відбитку пірамідки в зразку мікротвердість розраховували за формулою [61]:

$$H_{\mu} = \frac{P}{S} = \frac{2P(\sin \frac{\alpha}{2})}{d^2} \approx \frac{1854P}{d^2} \cdot 10, \quad (2.4)$$

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

Відхилення визначалося за формулою:

$$\Delta H_{\mu} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (H_{\mu}^i - H_{\mu}^{cp})^2}, \quad (2.5)$$

де H_{μ}^{cp} – середня мікротвердість за всією поверхнею зразка; H_{μ}^i – i -тий вимір мікротвердості; n – кількість вимірів мікротвердості.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За вихідний матеріал для досліджень було обрано зразки технічно чистого алюмінієвого сплаву А8, хімічний склад якого наведено в другій частині. Поверхня зразків була підготовлена до легування, на поверхню було нанесено суміш порошоків в вигляді обмазки. Лазерне легування (ЛЛ) здійснювалося з густиною потужності $q = 1,2 * 10^9$ Вт/м², тривалістю імпульсів $\tau = 2,00$ мс та частотою слідування імпульсів $\nu = 2$ Гц. Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) зразків виконувався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні. Металографічні дослідження виконувались за допомогою оптичного мікроскопу EPIQUANT. Хімічний аналіз виконувався на растровому електронному мікроскопі TESCAN VEGA 3. Також, виконувались вимірювання мікротвердості за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3.

Згідно з даними рентгенівського фазового аналізу зразки в вихідному стані були однофазними, на дифрактограмі було зафіксовано лише відображення від ГЦК ґратки алюмінію (рис. 3.1).

Рентгенівський фазовий аналіз поверхні зразка алюмінію після легування еквіатомною сумішшю порошоків Fe-Ni-Co-Cr з товщиною обмазки 150 мкм (рис. 3.2, а) показав наявність відбивань від чотирьох фаз: ГЦК алюмінію; моноклінної інтерметалічної сполуки $\text{Al}_{13}\text{Me}_4$, де в якості «Me» можуть виступати всі легуючі елементи; низькоінтенсивні відбивання від ґраток типу B2 – ОЦК впорядкований твердий розчин з вмістом алюмінію приблизно 50% (структурний тип CsCl) [40] та ГЦК фази еквіатомної сполуки Al-Co-Cr-Fe-Ni. Згідно з літературними даними [62] ГЦК фаза відноситься до високоентропійних фаз, при чому встановлений період ґратки виявився близьким до того, що наводиться в літературі [63, 64].

Необхідно зазначити, що від В2 фази спостерігалися заборонені для ОЦК ґратки рефлекси (наприклад (111)). Це свідчить про впорядкування даної фази.

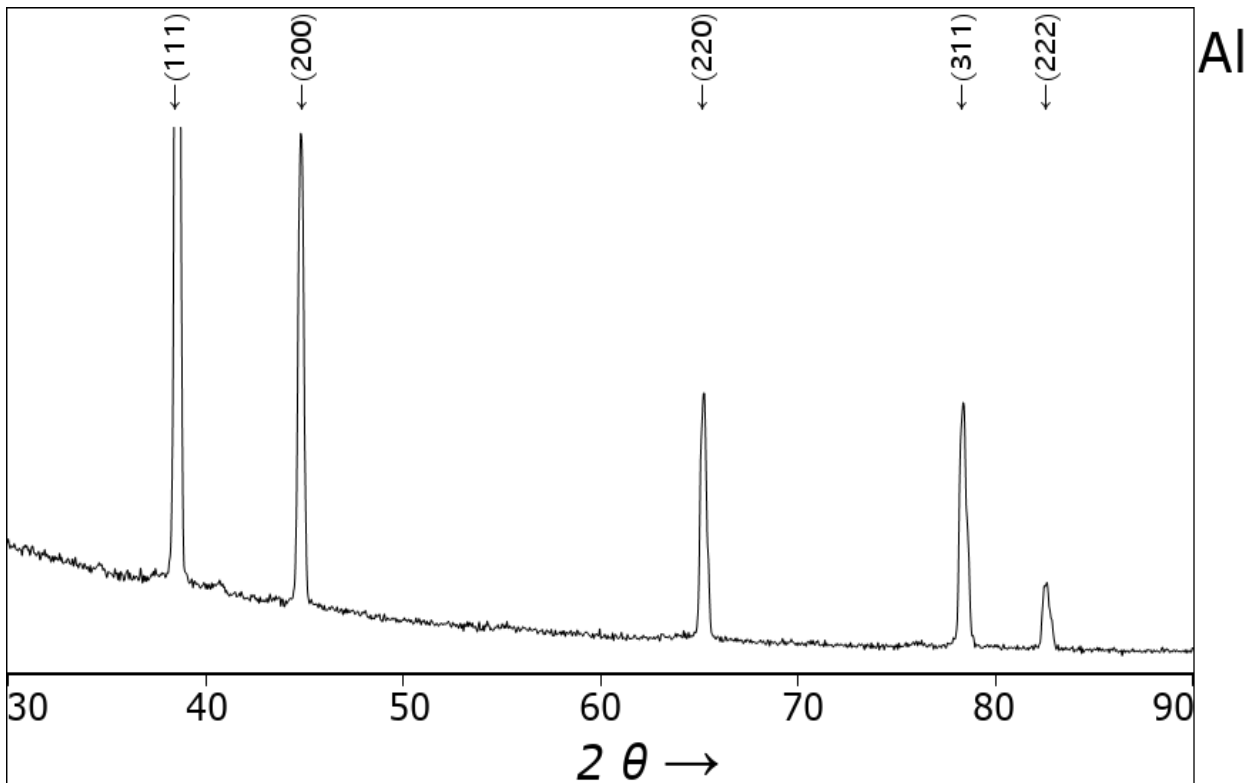


Рисунок 3.1 – Дифрактограма від поверхні вихідного алюмінієвого сплаву А8

Оскільки, рентенографічно встановлено що в поверхневих шарах переважає фаза алюмінію, тобто легуючих елементів досить мало, зразок було піддано повторному ЛЛ, що проводилося з товщиною обмазки 200 мкм. Такі величини, та параметри як: густина потужності, тривалість слідування імпульсів, частота та середовище, в якому було оброблено зразки, залишилися незмінними з попередньої обробки.

Після повторного ЛЛ зразка дифракційна картина незначно змінилась (рис. 3.2, б), проте, повторна обробка викликала підвищення інтенсивностей дифракційних максимумів фази типу В2. Незначну зміну дифракційної картини

можна пояснити тим, що для даних режимів обробки товщина обмаски була зavelика. Можна припустити, що незначне введення легуючих елементів при такій товщині обумовлюється тим, що органічна речовина (основа обмаски, клей БФ-6), при високих температурах утворює продукти розкладу у газоподібній формі, які можуть видаляти порошинки легуючої речовини із зони нагріву.

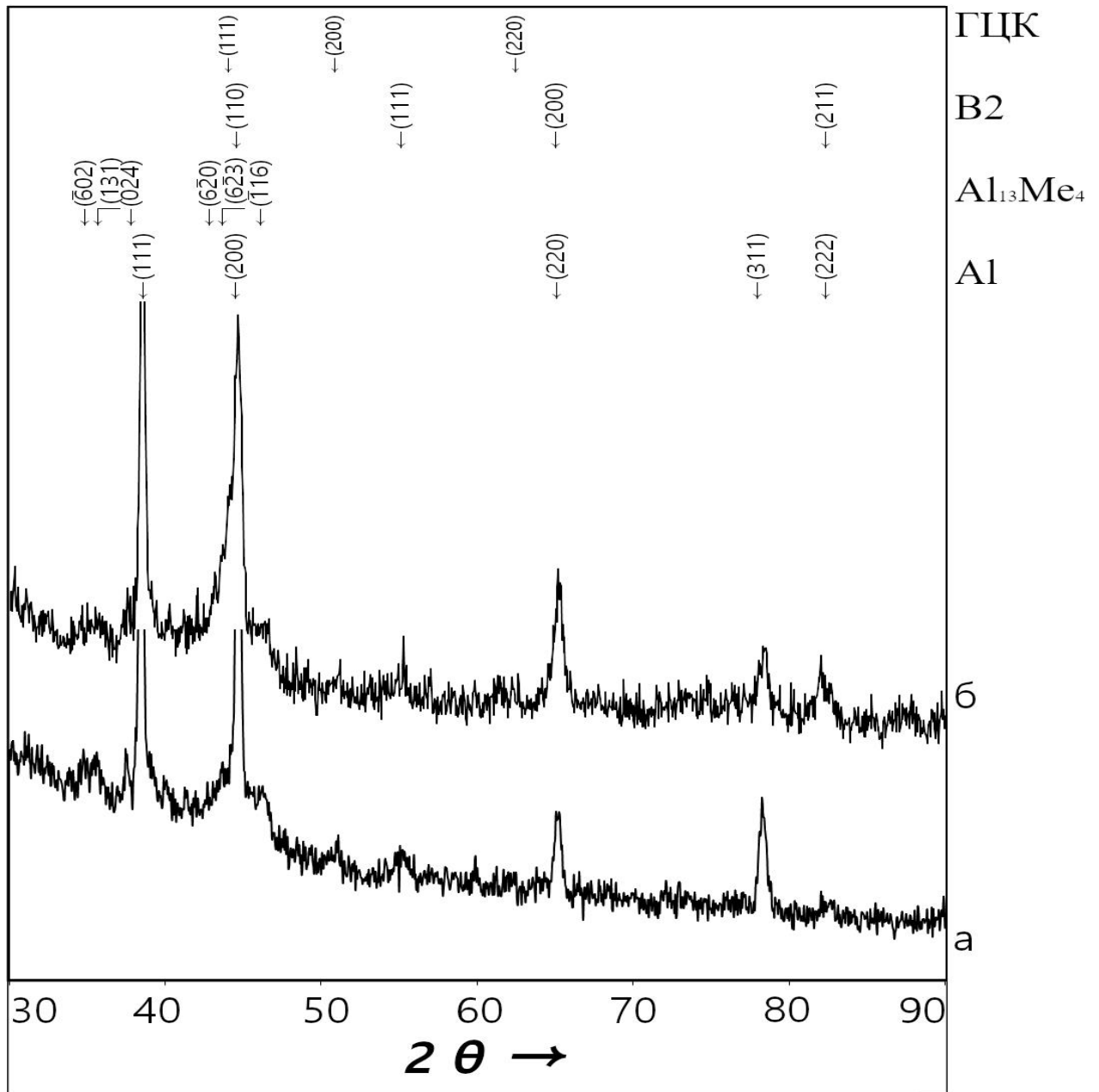


Рисунок 3.2 – Дифрактограма від поверхні зразка алюмінію №1:

а) легування з товщиною обмаски 150 мкм; б) повторне легування з товщиною обмаски 200 мкм

В наступній частині експерименту було повторено легування з товщиною обмазки 150 мкм на новому зразку. Отримана дифрактограма від поверхні (рис. 3.3, а) була близькою до попередньої дифрактограми від зразка №1, після легування з ідентичною товщиною обмазки. Незначні відхилення в інтенсивностях дифракційних максимумів можуть обумовлюватись тим, що справжня товщина обмазки могла дещо відрізнятись від заданої товщини шару легуючої суміші 150 мкм.

Оскільки в попередньому випадку, легування зразка №1 з товщиною 200 мкм не привело до позитивних результатів, то повторне легування зразка №2 виконували з меншою товщиною обмазки 100 мкм, зі збереженням всіх інших режимів лазерного легування.

РФА від поверхні зразка №2 після повторної лазерної обробки з меншою товщиною шару показав більш значний (на відміну від повторного ЛЛ зразка №1) перерозподіл інтенсивностей алюмінію та фази типу В2 (рис. 3.3, б), видно що інтенсивність дифракційних максимумів від алюмінію значно зменшилась, а інтенсивність відбивань від ґратки В2 зросла. Крім того, з'явилися додаткові «заборонені» максимуми від цієї фази, що свідчить про підвищення ступеня впорядкування. Варто зазначити що хоча відносна концентрація алюмінію в поверхневому шарі стала дещо нижчою, ніж до повторного ЛЛ, інтенсивність дифракційних максимумів ГЦК ґратки майже не змінилася. Це можна пояснити тим, що концентрація алюмінію в поверхневому шарі після першого легування занадто велика для формування значної кількості ГЦК твердого розчину збагаченого легуючими елементами [65].

В таблиці 3.1 наведено параметри ґраток В2 і ГЦК, визначені за прецизійними вимірюваннями, та такі ж величини наведені в літературних джерелах [63, 64].

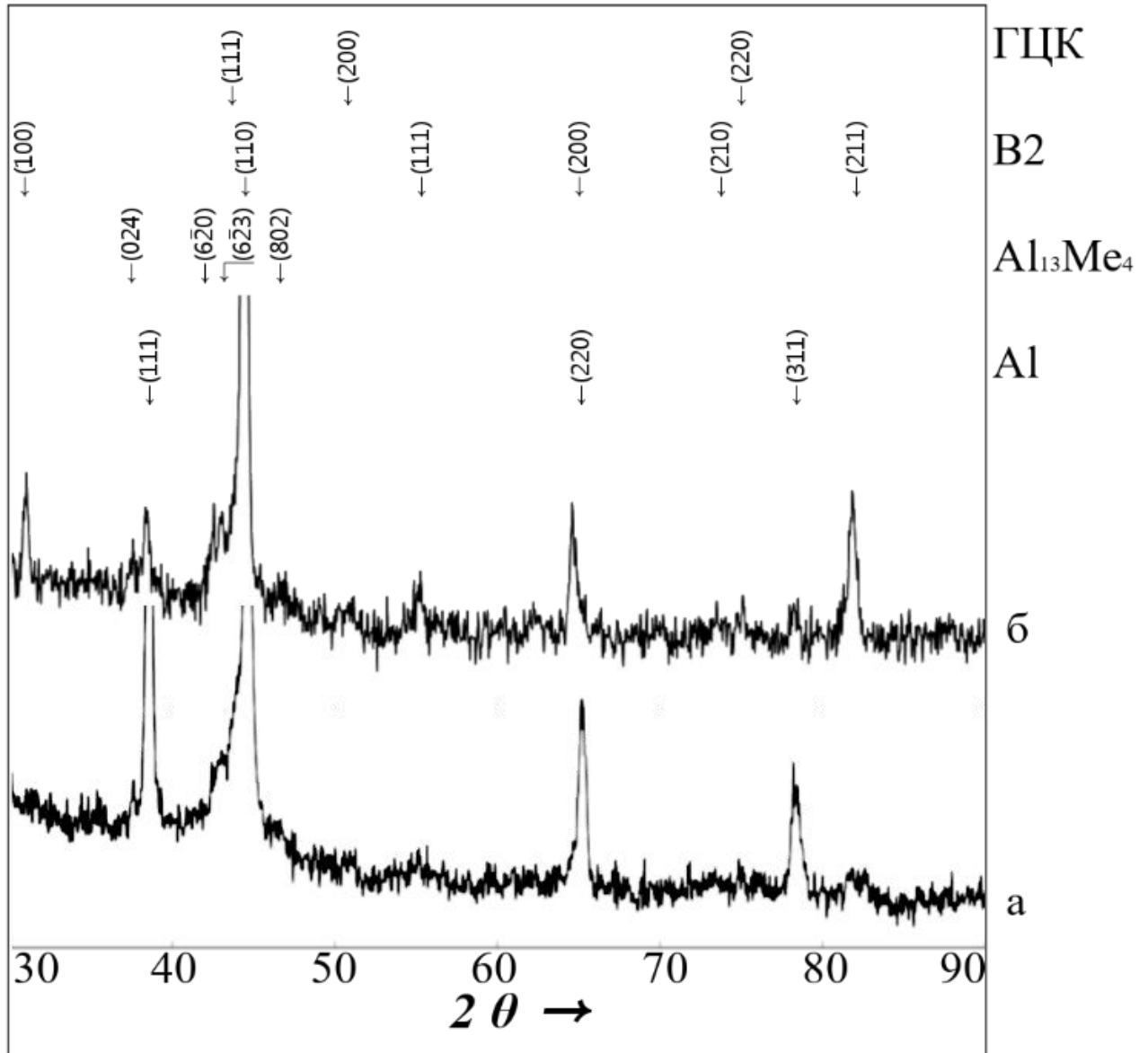


Рисунок 3.3 – Дифрактограма від поверхні зразка №2: а) легування з товщиною обмазки 150 мкм; б) повторне легування з товщиною обмазки 100 мкм

Таблиця 3.1 – Параметри ґраток B2 та ГЦК

Експериментально визначені параметри ґратки, нм		Параметри ґратки з літературних джерел, нм	
B2	ГЦК	B2	ГЦК
$a = 0,28806 \pm 0,00008$	$a = 0,35938 \pm 0,00008$	$a = 0,288$	$a = 0,359$

З таблиці 3.1 легко бачити, що прецизійно розраховані параметри ґраток В2 та ГЦК фази узгоджуються з наведеними роботами [62, 63, 64].

В подальшому було проведено металографічний аналіз.

Металографічні дослідження поперечного перерізу зразка (рис. 3.4) показали що зона лазерного легування є досить неоднорідною, що обумовлено ефектом Марангоні-Гіббса («вихороподібні» структури), які добре проявляються при більших збільшеннях (рис. 3.5). Крім того в деяких місцях було виявлено значну кількість пор (рис. 3.6). Також в зоні лазерного легування були наявні частинки з однорідним забарвленням, можна припустити, що це порошинки нерозплавленого металу легуючої речовини (рис. 3.7).

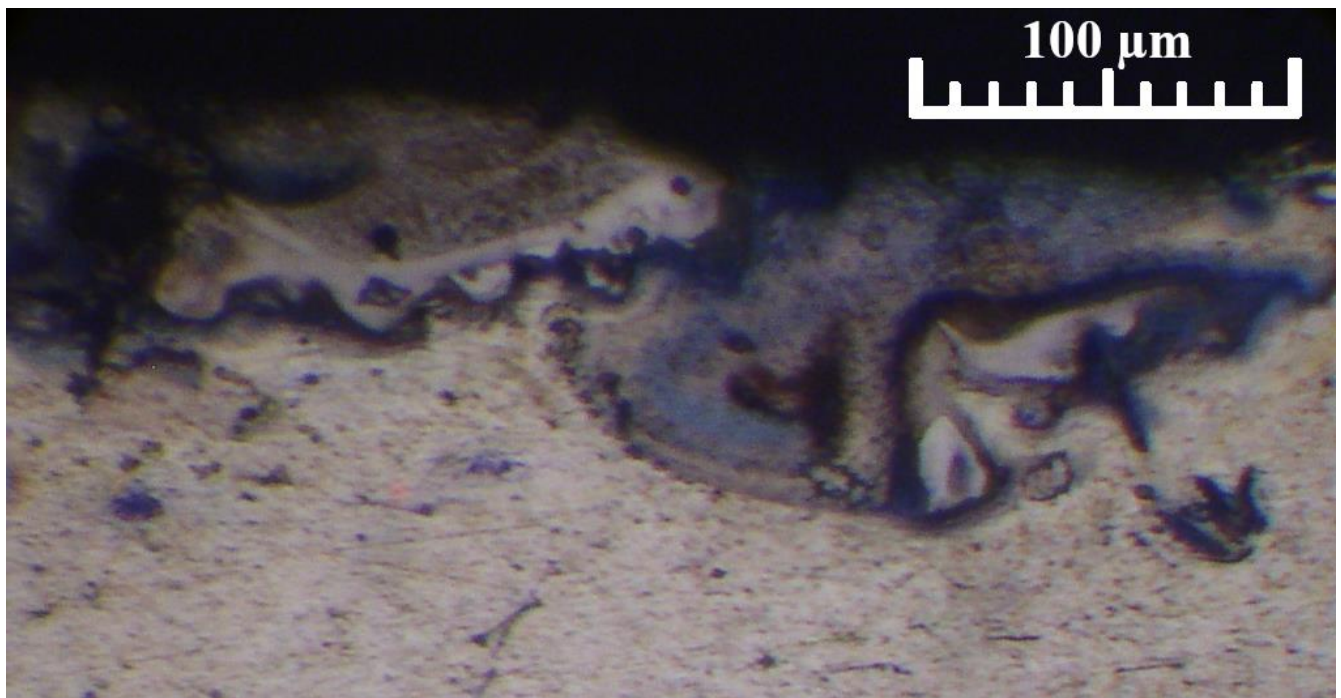


Рисунок 3.4 – Загальний вигляд поперечного перерізу зони лазерного легування

Варто зазначити, що в поперечних перерізах обох зразків були наявні області підвищеної мікротвердості. Мікротвердість цих ділянок сягала $11,4 \pm 0,6$ ГПа. Чітко

вираженої тенденції місцезнаходження таких ділянок не спостерігалось, вони були рівномірно розподілені по всій зоні лазерного легування.

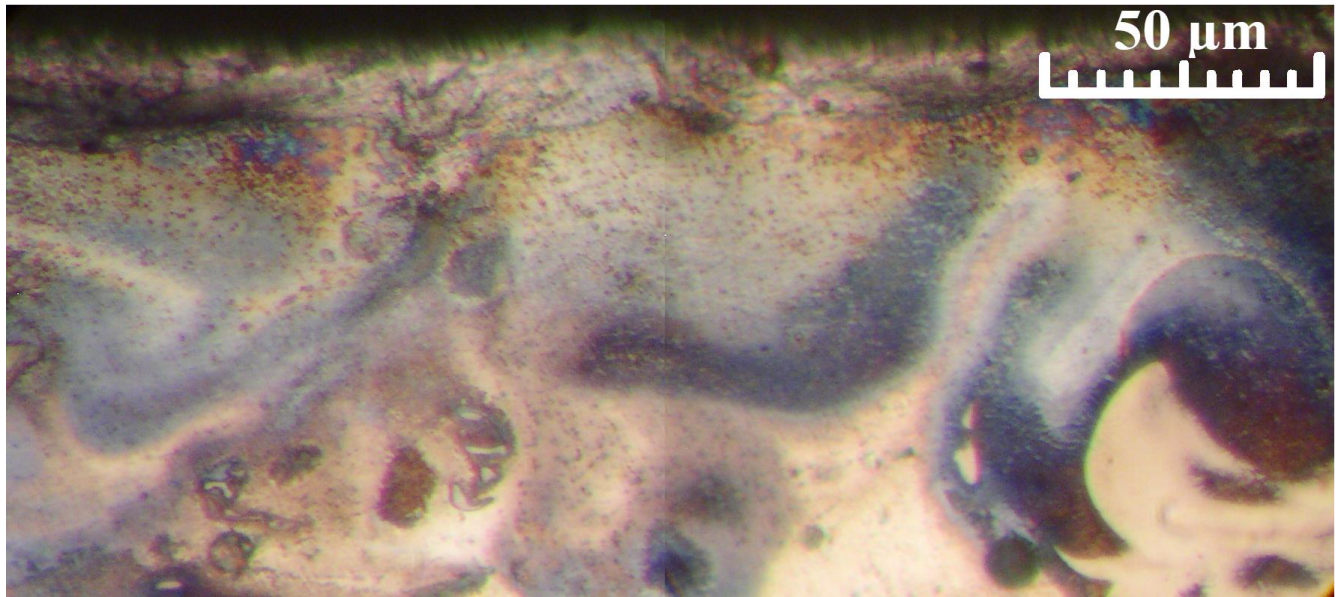


Рисунок 3.5 – Зовнішній вигляд «вихороподібних» структур зумовлених ефектом Марангоні-Гіббса

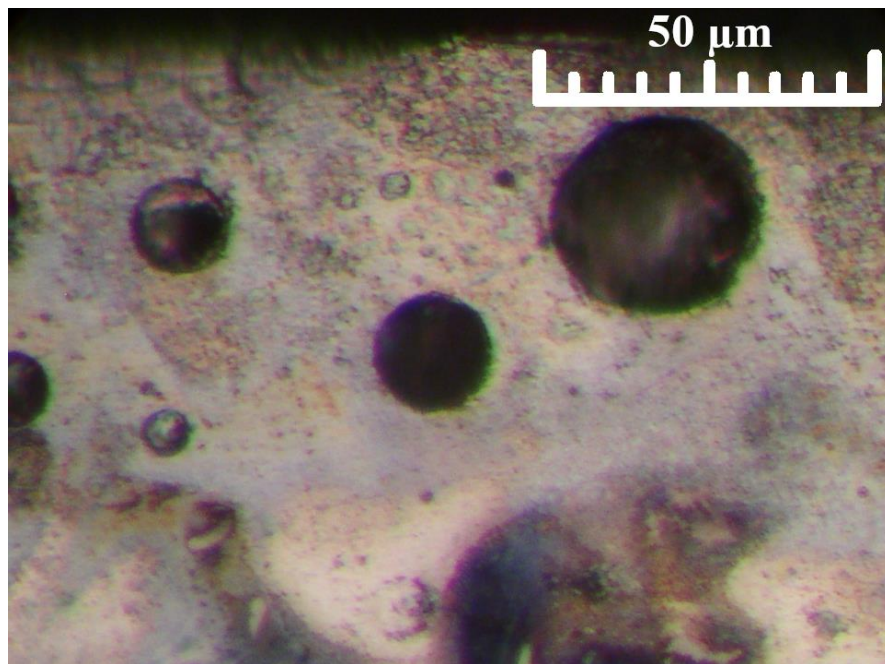


Рисунок 3.6 – Зображення ділянки з підвищеною кількістю пор

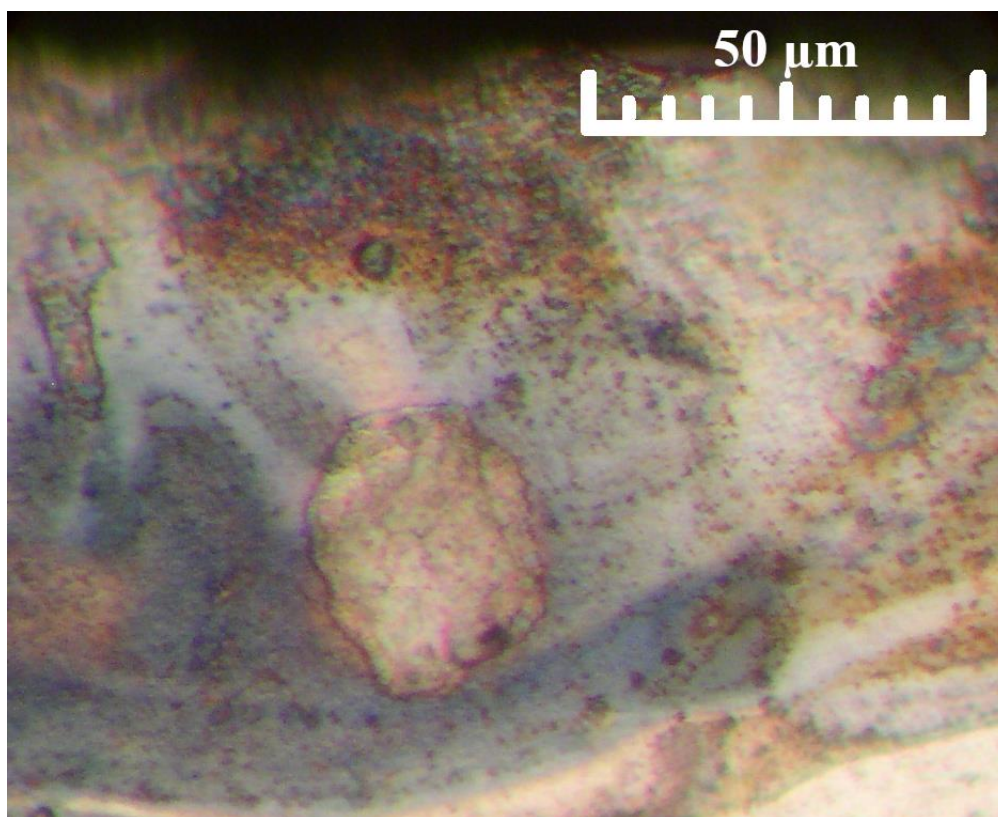


Рисунок 3.7 – Зовнішній вигляд нерозплавлених часток легуючої суміші

Для встановлення розподілу легуючих елементів та матричного матеріалу за поперечним перерізом ЗЛЛ було проведено хімічний аналіз за допомогою растрової електронної мікроскопії. Електронно-мікроскопічне зображення поперечного перерізу зразка показано на рис. 3.8.

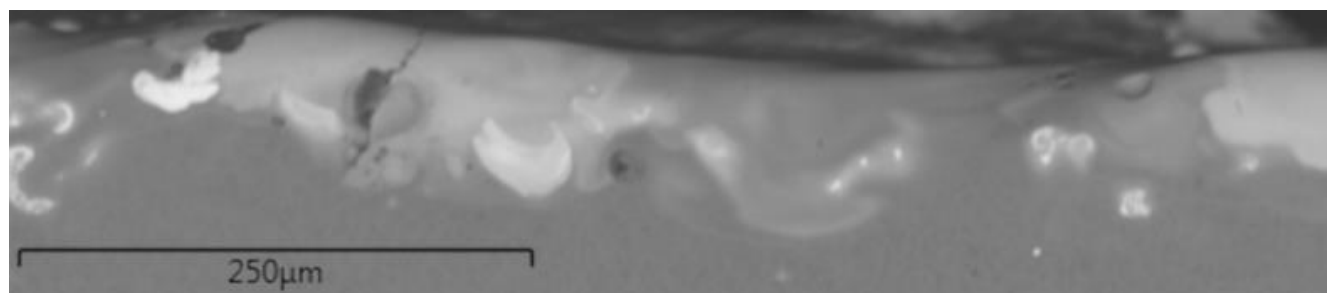


Рисунок 3.8 – Електронно-мікроскопічне зображення поперечного перерізу зразка

Розподіл хімічних елементів у ЗЛЛ наведено на рис. 3.9, а. На рис. 3.9, б наведено лінію, вздовж якої проводилось дослідження розподілу хімічних елементів за глибиною ЗЛЛ, розподіл цих елементів, наведено на рис. 3.10.

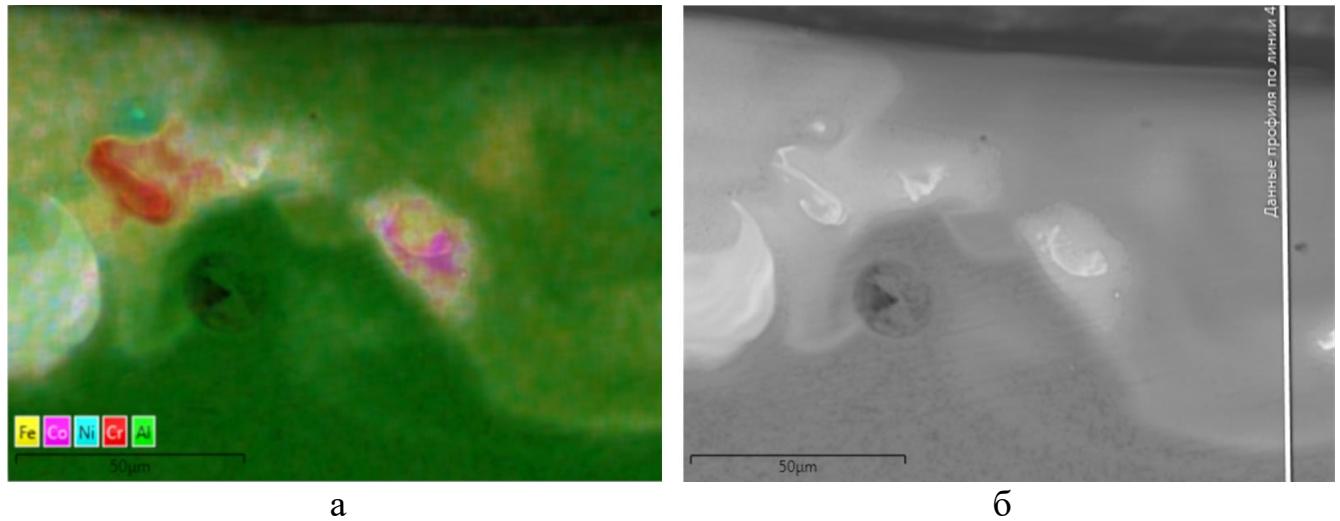


Рисунок 3.9 – Хімічний аналіз поперечного перерізу ЗЛЛ: а) розподіл хімічних елементів за поперечним перерізом; б) лінія по якій досліджувався розподіл елементів за глибиною ЗЛЛ

Дослідження розподілу легуючих елементів за поперечним перерізом ЗЛЛ підтвердило результати металографічних досліджень щодо нерівномірного розподілу легуючих елементів в поверхневих шарах зразка. 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.

Виміри мікротвердості поперечного перерізу зразка №1 показали незначне підвищення мікротвердості біля поверхні (15 мкм) $H_{\mu} = 1,13 \pm 0,36$ ГПа, та близьку до матричної мікротвердість по глибині зразка.

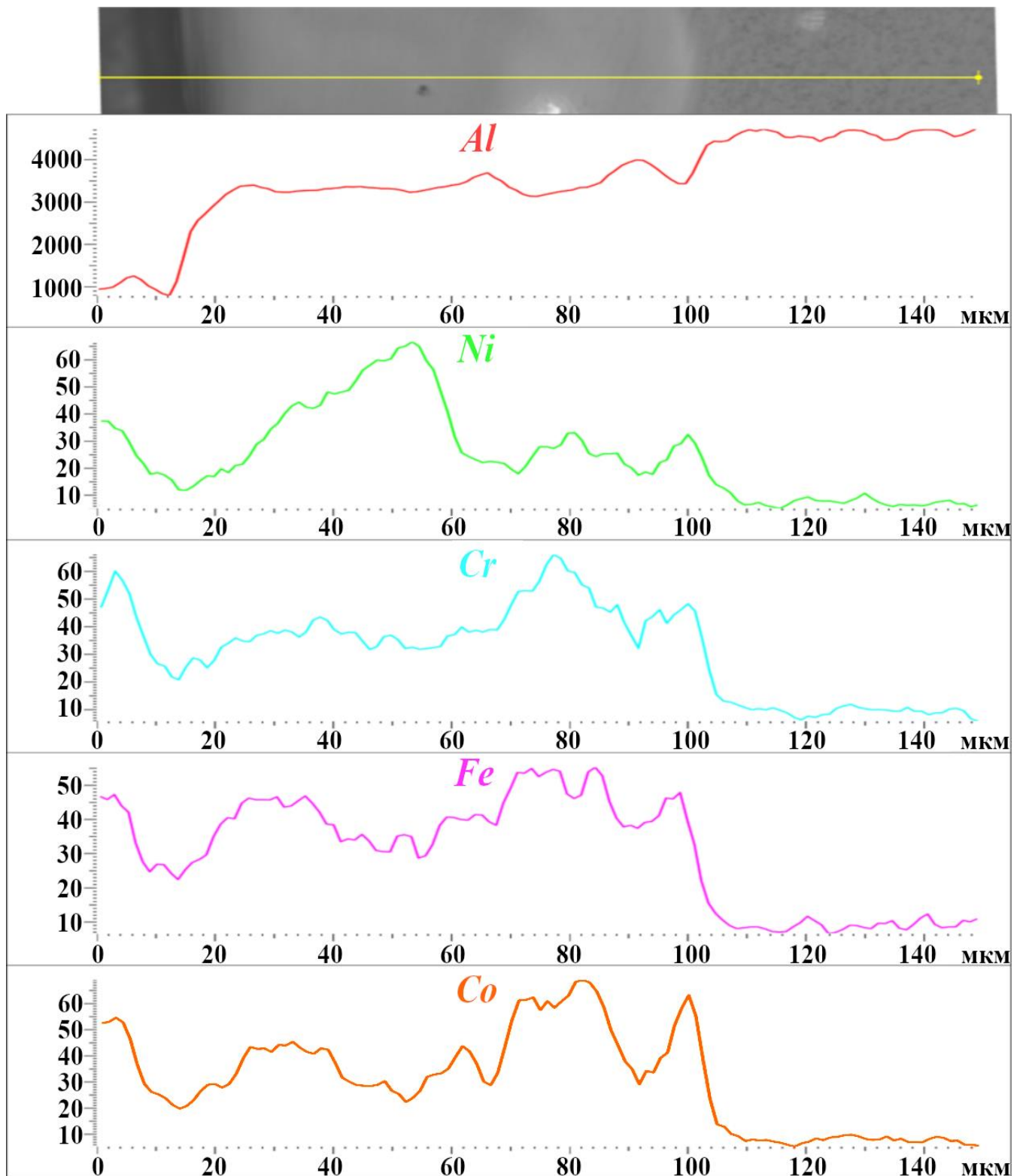


Рисунок 3.10 – Розподіл легуючих елементів за глибиною поперечного перерізу ЗЛЛ

Натомість, виміри мікротвердості поперечного перерізу зразка №2 показали значне підвищення значень цієї величини, на відміну від зразка №1. Залежність мікротвердості ($H\mu$) від глибини ЗЛЛ (h) наведена в (рис. 3.11).

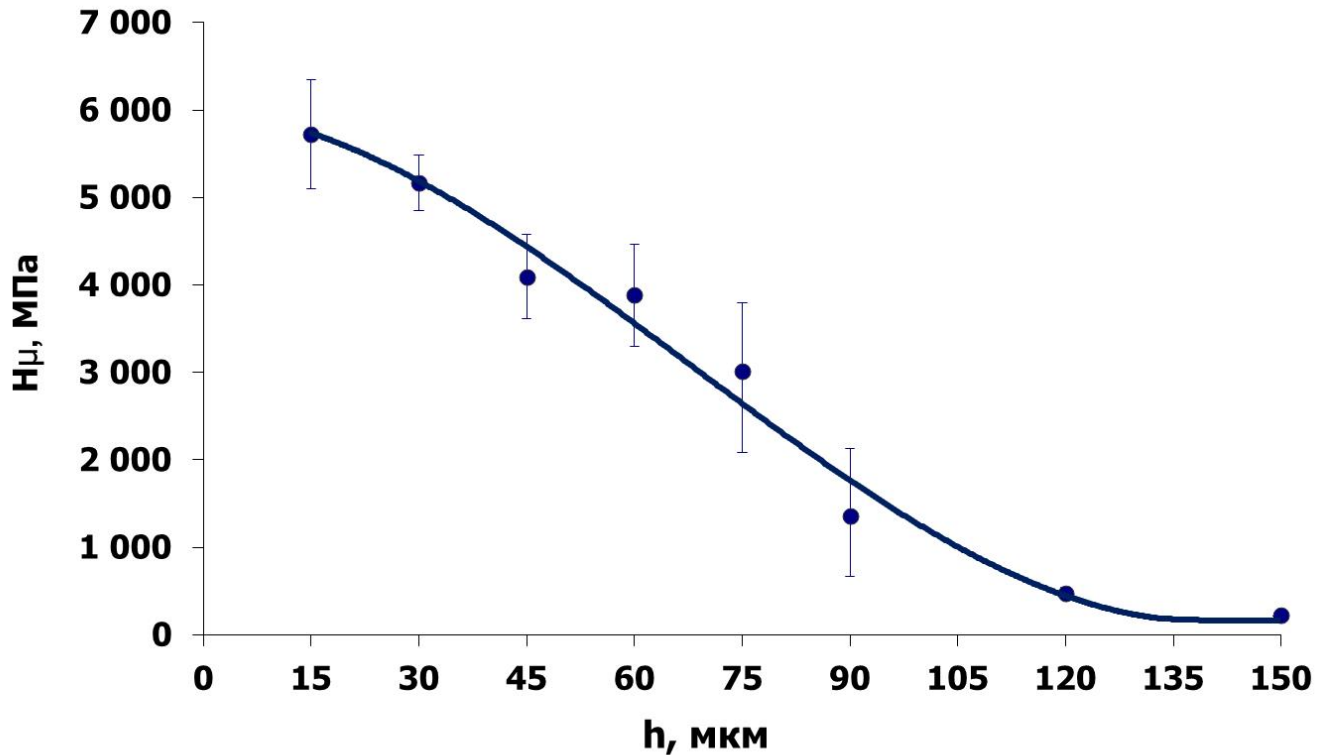


Рисунок 3.11 – Графік залежності мікротвердості зразка №2 від глибини зони лазерного легування

Одержані результати показали що лазерне легування алюмінію сумішшю перехідних металів групи заліза приводить до формування неоднорідної зони лазерного легування, що містить фазу типу B2 та невелику кількість збагаченої перехідними металами ГЦК фази, які є характерними для високоентропійних сплавів. Крім того, ЗЛЛ проявляє високу структурну, й хімічну неоднорідність. Це зумовлено тим, що за час легування повного перемішування як розплавленого

матричного матеріалу, так і легуючих елементів не відбувається, навіть після повторного легування.

Той факт, що зафіксовано тенденцію до збагачення придонних ділянок ЗЛЛ легуючими елементами, можна пояснити тим, що кристалізаційні процеси починаються, у першу чергу, з придонних ділянок. Такі процеси починаються з формування найбільш тугоплавких фаз, а в системах алюміній – перехідний метал такі фази збагачені перехідними металами.

Також, слід зазначити, що наявність відбивань алюмінію, разом із відбиваннями із вказаних фаз, свідчить про метастабільність утвореного поверхневого шару. Оскільки алюміній в рівноважних умовах співіснувати з фазами типу В2 та ГЦК фазою не може. Можна припустити що при термічному впливі типу тривалих ізотермічних відпалів фазовий стан буде змінюватись, та буде відбуватись хімічна і структурна гомогенізація зони лазерного легування.

Формування фази $Al_{13}Me_4$ обумовлено тим, що дана фаза може утворюватися в системах Al-Co та Al-Fe, наявність саме кобальту та заліза сприяє тому що ця фаза формується в умовах високих швидкостей охолодження. Хром та нікель, в цьому випадку, вбудовуються в ґратку за механізмом заміщення, замінюючи атоми кобальту та заліза.

ВИСНОВКИ

1. Лазерне легування алюмінію еквіатомною сумішшю порошків металів Fe, Ni, Co та Cr приводить до формування поверхневого шару з нерівноважною гетерогенною структурою, одними із складових якої є фази з ОЦК та ГЦК ґратками, що є характерними для високоентропійних сплавів.
2. Лазерне легування алюмінію сумішшю перехідних металів групи заліза викликає значне зростання мікротвердості поверхневих шарів алюмінію приблизно в 20 раз, що обумовлено формуванням ОЦК та ГЦК фаз, фази $Al_{13}Me_4$ та підвищенням ступеня дисперсності структури.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J., Lee P. H. High-entropy alloys – a new era of exploitation. *Materials Science Forum*. Switzerland, 15 Nov. 2007. Switzerland, 2007. V. 560. p. 1–9.
2. Tsai M. H., Yeh J. W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters*. 30 April 2014. V. 2. p. 107–123.
3. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004. V. 6. p. 299–303.
4. Zhang Y. Mechanical properties and structures of high entropy alloys and bulk metallic glasses composites. *Materials Science Forum*. Switzerland, 30 June 2010. Switzerland, 2010. V. 654–656. p. 1058–1061.
5. Zhang Y., Yang X., Liaw P. K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *Journal of the Minerals*. 2012. V. 64. p. 830–838.
6. Tsai C. W., Tsai M. H., Yeh J. W., Yang C. C. Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. V. 490. p. 160–165.
7. Kuznetsov A. V., Shaysultanov D. G., Stepanov N. D., Salishchev G. A., Senkov O. N. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Materials Science and Engineering: A*. 2012. V. 533. p. 107–118.
8. Shun T. T., Du Y. C. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 479. p. 157–160.
9. Yeh J. W., Chen S. K., Gan J. Y., Lin S. J., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. V. 35. p. 2533–2536.

10. Singh A. K., Kumar N., Dwivede A., Subramaniam A. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *Intermetallics*. 2014. V. 53. p. 112–119.
11. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 132. p. 233–238.
12. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Даниленко Н. И., Карпец М. В., Андреев А. А., Макаренко Е. С. Термостабильность сверхтвёрдых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы Ti-V-Zr-Nb-Nf. *Порошковая металлургия*. 2013. № 9–10. с. 93–102.
13. Фирстов С. А., Роголь Т. Г., Крапивка Н. А., Пономарев С. С., Ткач В. Н., Ковыляев В. В., Горбань В. Ф., Карпец М. В. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. *Деформация и разрушение материалов*. 2013. № 2. с. 9–16.
14. Senkov O., Wilks G., Miracle D., Chuang C., Liaw P. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. V. 18. p. 1758–1765.
15. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Андреев А. О., Крапивка Н. А. Сверхтвёрдые покрытия из высокоэнтропийных сплавов. *Наука та інновації*. 2013. Т. 9, № 5. с. 32–39.
16. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Даниленко Н. И., Назаренко В. Н. Влияние пластической деформации на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов. *Вопросы атомной науки и техники*. 2015. № 2. с. 178–181.
17. Бердоносков С. С. Физическая энциклопедия в 5 томах. Титан. *Большая российская энциклопедия* / ред. А. М. Прохоров. Москва, 1994. Т. 4. с. 116.
18. Tsai K. Y., Tsai M. H., Yeh J. W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013. V. 61, № 13. p. 4887–4897.

19. Chang S. Y., Lin S. Y., Huang Y. C., Wu C. L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$ multi-component coatings. *Surface Coatings Technology*. 2010. V. 204. p. 3307–3314.
20. Dolique V., Thomann A. L., Brault P. High-entropy alloys deposited by magnetron sputtering. *Ieee Transactions on Plasma Science*. 2011. V. 39. p. 2478–2479.
21. Табаков В. П., Чихранов А. В. Износостойкие покрытия режущего инструмента, работающего в условиях непрерывного резания : монография. Ульяновск : УЛГТУ, 2007. 255 с.
22. Canton B., Audebert F., Galano M., Kim K. B., Warren P. J. Novel multicomponent alloys. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 2005. V. 24–25. p. 1–6.
23. Miao W. F., Laughlin D. E. Precipitation hardening in aluminum alloy 6022. *Scripta Materialia*. 1999. V. 40. p. 873–878.
24. Deligianni D. D., Katsala N., Ladas S., Sotiropoulou D., Amedee J., Missirlis Y. F. Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti–6Al–4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. *Biomaterials*. 2001. V. 22. p. 1241–1251.
25. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*. 2000. V. 48. p. 279–306.
26. Choi J. K., Seo D. H., Lee J. S., Um K. K., Choo W. Y. Formation of ultrafine ferrite by strain-induced dynamic transformation in plain low carbon steel. *Isij International*. 2003. V. 43. p. 746–754.
27. Pogrebnjak A. D., Bagdasaryan A. A., Yakushchenko I. V., Beresnev V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews*. 2014. V. 83. p. 1027–1061.
28. Aoki K. Ductilization of L12 intermetallic compound Ni_3Al by microalloying with boron. *Materials Transactions*. 1990. V. 31. p. 443–448.
29. Kuc D., Bednarczyk I., Niewieski G. The influence of deformation on the plasticity and structure of Fe_3Al –5Cr alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007. V. 22. p. 27–30.

30. White R. A., Dahmen K. A. Driving rate effects on crackling noise. *Physical review letters*. 2003. V. 91, № 8. p. 085702-1–085702-4.
31. Zaiser M. Scale invariance in plastic flow of crystalline solids. *Advances in Physics*. 2006. V. 55. p. 185–245.
32. Robertson I. M., Schuh C. A., Vetrano J. S., Browning N., Field D. P., Jensen D. J. Towards an integrated materials characterization toolbox. *International Journal of Materials Research*. 2011. V. 26. p. 1341–1383.
33. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004. V. 6. p. 299–303.
34. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced Engineering Materials*. 2008. V. 10. p. 534–538.
35. Металловедение / И. И. Новиков та ін. Москва : Издательский Дом МИСиС, 2009. 496 с.
36. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. Москва : Бином Лаборатория знаний, 2009. 400 с.
37. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. p. 1–93.
38. Akira T., Akihisa I. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*. 2005. V. 46. p. 2817–2829.
39. Otto F., Yang Y., Bei H., George E. P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013. V. 61. p. 2628–2638.

40. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. Amsterdam : Butterworth-Heinemann, 2014. 218 p.
41. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C. T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high-entropy alloys. *Journal of Applied Physics*. 2011. V. 109. p. 103505–103505-5.
42. Chen Y. Y., Duval T., Hung U. D., Yeh J. W., Shih H. C. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel. *Corrosion Science*. 2005. V. 47. p. 2257–2279.
43. Guo S., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science-Materials International*. 2012. V. 21. p. 433–446.
44. Miracle D. B., Sander W. S., Senkov O. N. The influence of efficient atomic packing on the constitution of metallic glasses. *Philosophical Magazine*. 2003. V. 83. p. 2409–2428.
45. Li X., Fautrelle Y., Ren Z. M. Influence of an axial high magnetic field on the liquid–solid transformation in Al–Cu hypoeutectic alloys and on the microstructure of the solid. *Acta Materialia*. 2007. V. 55. p. 1377–1386.
46. Jeremiah J. Y. Consolidation of surface coatings by friction stir techniques. Calhoun : The NPS Institutional Archive. 2010. 59 p. URL: <http://hdl.handle.net/10945/5180>. (дата звернення 23.01.2020).
47. Zhang H., Pan Y., He Y. Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2011. V. 20. p. 1049–1055.
48. Ивченко М. В., Коуров Н. И., Пушин В. Г., Уксусников А. Н., Wanderka N. Высокоэнтропийные сплавы системы Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, полученные методами сверхбыстрой закалки из расплава. *Материаловедение и металлофизика легких сплавов*. XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар

молодых ученых-металловедов, г. Екатеринбург, 12-16 Ноября 2012 года. Екатеринбург, 2012. с. 285–287.

49. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001. V. 46. p. 1–184.
50. Murty B. S., Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International Materials Reviews*. 1998. V. 43, № 3. p.101–141.
51. Mechanical alloying. What-when-how. In Depth Tutorials and Information. URL: <http://what-when-how.com/materialsparts-and-finishes/mechanical-alloying/> (дата звернення 23.01.2020).
52. What is sputtering? URL: <http://www.tcbonding.com/sputtering.html> (дата звернення 23.01.2020).
53. Горюшин В. В., Мартыякова А. В. Влияние лазерной обработки на структуру и свойства стали. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1978. № 1. с. 18–22.
54. Григорьянц А. Г., Сафонов А. Н., Макушева Н. А. Упрочнение поверхности сплавов лазерным излучением. *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1983. № 9. с. 124–131.
55. Лазерная техника и технология : в 7 кн. / ред. А. Г. Григорьянц, А. Н. Сафонов. М. : Высшая школа, 1987. кн. 3 : Методы поверхностной лазерной обработки. 191 с.
56. Криштал М. А., Жуков А. А., Кокора А. Н. Структура и свойства сплавов, обработанных излучением лазера. Москва : Металлургия, 1973. 192 с.
57. Дьюли У. Лазерная технология и анализ материалов : Пер. с англ. Москва : Мир, 1986. 504 с.
58. Коваленко В. С. Обработка материалов импульсным излучением лазеров. Киев : Вища школа, 1977. 144 с.

59. ГОСТ 11069-2001. Межгосударственный стандарт. Алюминий первичный. Марки. [Чинний від 2003-01-01]. Минск : Межгосударственный совет по стандартизации метрологии и сертификации, 2001. 6 с.
60. Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электроннооптический анализ практическое руководство по рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии материалов, полупроводников и диэлектриков. Москва : Metallurgy, 1970. 366 с.
61. Панченко Е. В., Скаков Ю. А., Криммер Б. И., Арсентьев П. П., Попов К. В., Цвиллинг М. Я. Лаборатория металлографии / за заг. ред. Б. Г. Лившица. Москва : Metallurgy, 1965. 440 с.
62. Wang W. R., Wang W. L., Wang S. C., Tsai Y. C., Lai C. H., Yeh J. W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2012. V. 26. p. 44–51.
63. Li M., Gazquez J., Borisevich A., Mishra R., Flores K. M. Evaluation of microstructure and mechanical property variations in $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys produced by a high-throughput laser deposition method. *Intermetallics*. 2018. V. 95. p. 110–118.
64. Shivam V., Basu J., Pandey V. K., Shadangi Y., Mukhopadhyay N. K. Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary. *Advanced Powder Technology*. 2018. V. 29. p. 1–10.
65. Zhang C., Zhang F., Chen S., Cao W. Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design. *JOM*. 2012. V. 64. p. 839–845.