

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра загальної та прикладної фізики**

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА**

**на тему: «Структурно-фазовий стан поверхневих шарів  
армко-заліза після лазерного легування сумішшю  
порошків нікелю, кобальту та хрому»**

Виконав: спеціальності	<u>студент 2 курсу, групи 8.1049</u> <u>104 – фізика та астрономія</u> <small>(шифр і назва спеціальності)</small> <u>А. В. Ралко</u> <small>(ініціали та прізвище)</small>
Керівник	<u>доцент кафедри загальної та прикладної фізики, д-р фіз.-мат. наук</u> <u>Смоляков О. В.</u> <small>(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)</small>
Рецензент	<u>старший викладач кафедри обладнання та технології зварювального виробництва НУ «Запорізька політехніка», канд. техн. наук</u> <u>Капустян О. Є.</u> <small>(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)</small>

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  
Андрєєв А. М.

(підпис)

«      »      2020 р.

**З А В Д А Н Н Я**

**НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ**

Ралку Артуру Володимировичу

(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Структурно-фазовий стан поверхневих шарів армко-заліза після лазерного легування сумішшю порошків нікелю, кобальту та хрому

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 01.12.2020

3. Вихідні дані до роботи Об'єкти дослідження – армко-залізо після лазерного легування сумішшю порошків Ni-Co-Cr

методи дослідження – рентгенівський фазовий аналіз, металографічний аналіз, дюрOMETричний аналіз, метод растрової електронної мікроскопії.

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	20.01.2020
2	Смоляков О. В., д-р фіз.-мат. наук, доцент	24.01.2020	29.05.2020
3	Смоляков О. В., д-р фіз.-мат. наук, доцент	07.09.2020	02.11.2020

7. Дата видачі завдання 01.10.2019

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Розробка плану роботи	02.10.2019	виконано
2.	Літературний пошук.	04.10.19 – 01.11.19	виконано
3.	Оформлення літературного огляду.	01.11.19 – 20.12.19	виконано
4.	Підготовка зразків для лазерної обробки	15.06.20 – 18.06.20	виконано
5.	Лазерна обробка зразків.	19.06.20	виконано
6.	Рентгенографічний аналіз зразків	22.06.20	виконано
7.	Металографічний аналіз зразків	23.06.20	виконано
8.	Вимірювання мікротвердості	25.09.20	виконано
9.	Оформлення дипломної роботи	10.10.20	виконано
10.	Корегування дипломної роботи згідно вимогам ГОСТів.	24.10.20	виконано
11.	Захист кваліфікаційної роботи	17.12.20	виконано

Студент

\_\_\_\_\_

(підпис)

А. В. Ралко

\_\_\_\_\_

(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 «Структурно-фазовий стан поверхневих шарів армко-заліза після лазерного легування сумішшю порошків нікелю, кобальту та хрому»: 53 с., 2 табл., 13 рис., 60 джерел.

АРМКО-ЗАЛІЗО, ЛАЗЕРНЕ ЛЕГУВАННЯ, АМОРФІЗАЦІЯ, ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ, РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ, СУМІЩ, МАТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ.

Об'єкт дослідження – структурно-фазовий стан поверхневих шарів армко-заліза, після лазерного легування сумішшю порошків металів групи заліза.

Мета роботи: встановити можливість створення за допомогою метода лазерного легування високоентропійного сплаву в поверхневих шарах армко-заліза.

Метод дослідження – рентгенівський фазовий, металографічний, вимірювання мікротвердості та метод растрової електронної мікроскопії.

В кваліфікаційній роботі за допомогою рентгенівського фазового аналізу було досліджено фазовий склад зразків у вихідному стані та після лазерної обробки на повітрі. Проаналізували структуру та фізико-механічні властивості при поверхневого шару зразків після лазерного легування та визначили значення мікротвердості за глибиною в зоні лазерної дії.

## SUMMARY

Qualification work of the master "Structural-phase state of the surface layers of armco-iron after climbing doping with a mixture of nickel, cobalt and chromium powders": 53 pp., 2 tables, 13 figures, 60 sources.

ARMO-IRON, LASER ALLOYING, AMORPHIZATION, HIGH-ENTROPIA ALLOYS, X-RAY PHASE ANALYSIS, MIXTURE, MATRIX MATERIAL.

The object of the study is the structural-phase state of the surface layers of armco-iron, after laser doping with a mixture of powders of metals of the iron group.

Purpose: to establish the possibility of creating a high-entropy alloy in the surface layers of armco-iron using the method of laser doping.

The research method is X-ray phase, metallographic, microhardness measurement and scanning electron microscopy method.

In the qualification work with the help of X-ray phase analysis, the phase composition of the samples in the initial state and after laser treatment in air was investigated. The structure and physico-mechanical properties of the surface layer of the samples after laser doping were analyzed and the values of microhardness in depth in the laser action zone were determined.

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

$q$	густина потужності лазерного випромінювання
$\lambda$	довжина хвилі рентгенівських променів
ГЦК	граніцентована кубічна ґратка
ЛЛ	лазерне легування
ЛО	лазерна обробка
ЗЛВ	зона лазерного впливу
ЗТВ	зона термічного впливу
ЗЛЛ	зона лазерного легування
ВЕС	високоентропійний сплав
РФА	рентгенівський фазовий аналіз
ОЦК	об'ємноцентована кубічна
ГЦК	гранецентована кубічна

## ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу	2
Реферат	4
Summary	5
Скорочення та умовні позначки	6
Вступ	8
1 Літературний огляд	9
1.1 Лазерна обробка металів і сплавів	9
1.2 Високоентропійні сплави	18
1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів	21
1.4 Фактори формування високоентропійних сплавів	23
1.5 Армко-залізо та його властивості	26
2 Матеріали та методи дослідження	30
2.1 Виготовлення зразків для дослідження	30
2.2 Рентгеноструктурний аналіз	31
2.3 Металографічний аналіз	33
2.4 Вимірювання мікротвердості	35
2.5 Електронна мікроскопія	38
3 Результати та їх обговорення	39
Висновки	46
Перелік посилань	47

## ВСТУП

Застосування сплавів на основі заліза досить поширене сьогодні й має великі перспективи подальшого розвитку. Ці сплави складають основу багатьох конструкцій, використовуються в провідних галузях. Нові сплави створюють спираючись на теоретичні відкриття й узагальнення, на результати вирішення численних технічних проблем, їх застосування зумовлює значний прогрес у різних галузях науки і техніки. Але зазвичай вже відомі методи обробки такі як термообробка, модифікування не здатні забезпечити необхідний рівень тих властивостей, які потрібні. Постає питання пошуку і розробки нових надсучасних способів модифікування сплавів на основі заліза, які могли б забезпечити високий рівень механічних характеристик. Постійне підвищення вимог до характеристик, приводять до знаходження нових сплавів та нових технологій виробництва. Лазерна обробка поверхні сплавів лазерним випромінюванням повинна приводити до структурних змін в зоні лазерної дії, таких як:

- 1) диспергування структури,
- 2) утворення метастабільних фаз та дефектів кристалічної будови, які в результаті приводять до покращення фізико-механічних властивостей матеріалу.

Лазерне легування матеріалів з легуючими компонентами приводе до утворення дисперсної структури, а також до формування на поверхні матеріалу нових сплавів.



# 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Лазерна обробка металів і сплавів

Розвиток виробництва на сучасному етапі характеризується підвищеними вимогами до якості деталей, що в свою чергу призводить до цілеспрямованого покращення фізико-хімічних властивостей матеріалів. Часто виникає необхідність отримати більш ефективніші експлуатаційні властивості (міцність, зносостійкість, корозійно-механічну стійкість і т.д.) не всієї деталі в цілому (у всьому об'ємі металу або сплаву), а в окремих її ділянках, зокрема в поверхневих шарах.

Для підвищення фізико-механічних характеристик виконавчих поверхонь деталей існує ряд традиційних методів поверхневого зміцнення металів і сплавів: термічна обробка (поверхневе гартування з наступним відпуском); хіміко-термічна обробка (азотування, титанування, карбонітрація, хромування, борування, сіліціювання та інші); гальванічна обробка; газотермічна обробка, плазмова; поверхневе пластичне деформування та багато інших. Розробка нових машин що працюють при підвищених швидкостях та навантаженнях, висувають нові вимоги до фізико-механічного стану поверхонь деталей, коли традиційними методами їх вже неможливо задовольнити. Таке становище потребує розробок нових методів зміцнення, результатом яких будуть поверхні деталей машин з високими якісними та кількісними показниками. Одним з методів зміцнення поверхні є лазерна обробка [1].

Лазерна обробка (ЛО) - це порівняно новий, прогресивний, унікальний метод локальної теплової дії, що різко змінює структуру поверхневих шарів металевих сплавів. При цьому зростає їх мікротвердість, зносостійкість, корозійна стійкість тощо. До переваг саме цього методу термообробки, порівняно з іншими, можна віднести його локальність, відсутність

додаткових середовищ охолодження, можливість застосування до готових виробів. Зміна енергетичних параметрів лазерного променя дозволяє контролювати процеси структуроутворення в поверхневих шарах сплавів, хоча короткочасність процесу ускладнює розуміння їх механізмів.

Висока економічність і ефективність лазерної обробки металів призвели до того, що цей спосіб використовується досить широко. Під час застосування лазерної обробки металу, виріб піддається таких впливів, як відображення і поглинання лазерного випромінювання. Як і будь-який інший виробничий процес цей протікає по певному плану: це вплив лазерного випромінювання на метал; метал спочатку нагрівається під впливом лазерного променя, а після проходження певного температурного порога починає плавитися; енергія, що випромінюється лазером, приводить до другої стадії процедури - кипіння і подальшого випаровування металевої речовини [2].

Доцільність та ефективність використання лазерної обробки пояснюється її певними перевагами перед традиційними методами, з яких виділяють наступні [3]:

- забезпечення високої точності подачі матеріалу, а також самої роботи лазера;
- на поверхні деталі залишається мінімум забрудненого простору після роботи;
- досить низька ймовірність того, що під впливом лазера буде завдана яка-небудь шкода заготівлі;
- використання висококонцентрованих енергетичних потоків;
- безконтактний механізм обробки матеріалу;
- локальний характер дії, можливість термічної обробки мікрооб'ємів;
- забезпечення надвисоких швидкостей нагріву та охолодження матеріалу.

Поверхнева лазерна обробка - це локальне нагрівання, локальне плавлення чи локальне випаровування матеріалу, що обробляється за рахунок впливу тепла, поглинутого матеріалом в місці впливу лазерного

променю. В залежності від величини щільності потужності лазерного впливу, матеріал може нагрітися, розплавитися чи випаритися. На режимах, що не викликають руйнування матеріалу, реалізуються різні процеси лазерної поверхневої обробки. В основі цих процесів лежать незвичайні структурні та фазові зміни в матеріалі, що виникають внаслідок надвисоких швидкостей його нагріву і подальшого охолодження в умовах лазерного опромінення. Важливу роль при цьому відіграють можливість насичення поверхневого шару елементами навколишнього середовища, зростання щільності дислокацій в зоні опромінення і інші ефекти [4].

Залежно від ступеня розвитку зазначених явищ в матеріалі розрізняють кілька видів поверхневої лазерної обробки (рисунок 1.1), можливість реалізації яких визначається в основному рівнем щільності потужності випромінювання.



Рисунок 1.1 - Види поверхневої лазерної обробки

Лазерне наплавлення (напилення) дозволяє нанести на поверхню оброблюваного матеріалу шар іншого матеріалу, що поліпшує експлуатаційні характеристики основного. Новий різновид лазерного зміцнення - аморфування поверхні сплаву в умовах швидкісного опромінення (дуже коротким імпульсом або скануючим променем). Надвисокі швидкості тепловідведення, що досягаються при цьому, забезпечують своєрідне «заморожування» розплаву, утворення металічного скла або аморфного стану поверхневого шару. В результаті досягаються висока твердість, корозійна стійкість, поліпшені магнітні характеристики та інші специфічні властивості матеріалу.

Процес лазерного аморфування можна здійснити при обробці сплавів спеціальних складів (у тому числі і на основі заліза), а також інших матеріалів, попередньо покритих спеціальними складами, які самостійно або спільно з матричним матеріалом схильні до аморфування [5].

Лазерне легування відрізняється від звичайного лазерного зміцнення тим, що підвищення твердості та інших експлуатаційних показників досягається не тільки за рахунок структурних і фазових перетворень в зоні лазерної дії, але і шляхом створення нового сплаву з відмінним від матричного матеріалу хімічним складом. Проте в основі цього нового сплаву лежить матричний матеріал. На відміну від легування при лазерному наплавленні матричний матеріал може перебувати лише в невеликому шарі між матрицею і спрямованим шаром, який служить сполучним середовищем. Наплавлений же шар істотно відрізняється від матричного матеріалу.

Ці види поверхневої лазерної обробки дуже перспективні внаслідок зростання дефіциту чистих металів типу W, Mo, Ni, Cr, Co. V. Гострої необхідності зниження витрати високолегованих сталей і у зв'язку з цим збільшення надійності і довговічності виробів з менш дефіцитних конструкційних матеріалів.

Лазерне поверхнєве легування здійснюється шляхом введення в задані ділянки поверхні різних компонентів, які, змішуючись з матеріалом основи,

утворюють тверді розчини, хімічні сполуки або композиції необхідного складу. При цьому обов'язковою умовою є збереження в оброблених лазером ділянках поверхонь значної кількості матеріалу основи. Одна з поширених технологічних схем процесу лазерного легування - це оплавлення певних ділянок матеріалу основи і подача в утворений розплав легуючих елементів. Легуючі елементи можуть вводитися в розплав з попередньо нанесеного шару, з газового або рідинного навколишнього середовища, вдмухуванням в розплав порошкових легуючих елементів транспортуючим газом). Легуючі елементи у ванні розплаву завдяки виникненню гідродинамічних потоків, обумовлених розподілом температур, механічно перемішуються з матеріалом основи. Паралельно в розплаві протікають і дифузійні процеси. Лазерне легування застосовується для додання певних ділянок поверхонь виробів комплексу властивостей: високої твердості, корозійної стійкості, опірності зношування, теплостійкості і т. д [6].

Існують такі способи подачі легуючого елемента (середовища) в зону лазерної дії:

- нанесення легуючого складу у вигляді порошку на оброблювану поверхню;
- обмазка поверхні спеціальним легуючим складом;
- легування в рідині (рідкого легуючого середовища);
- накочування фольги з легуючого матеріалу на оброблювану поверхню;
- легування в газоподібному легуючому середовищі;
- утримання феромагнітних легуючих елементів на матричній поверхні магнітним полем;
- електроіскрове нанесення легуючого складу;
- полум'яне нанесення покриття;
- детонаційне нанесення легуючого складу;
- електролітичне осадження легуючого покриття;
- подача легуючого складу в зону обробки синхронно з лазерним випромінюванням.

Однією з найбільш важливих проблем матеріалознавства є необхідність забезпечення довговічності та надійності деталей машин та інструментів, що працюють в складних експлуатаційних умовах. Шляхом вирішення цієї проблеми є зміцнення поверхневого шару виробів різними методами обробки [7].

Лазерні технології дозволяють успішно вирішувати проблему створення матеріалів із заданим комплексом властивостей шляхом цілеспрямованого формування необхідної структури. При лазерному легуванні можливо формувати такі властивості поверхні, які мають високий рівень твердості, теплостійкості, зносостійкості й корозійній стійкості. Процеси локального легування реалізуються за допомогою як імпульсного, так і безперервного лазерного випромінювання. При цьому можуть застосовуватися різні схеми обробки «з перекриттям» і без нього. Технологічні закономірності процесу, залежать також від способу подачі в зону обробки легуючого складу, виду легуючого елемента (елементів), властивостей матричного матеріалу.

Поверхнєве лазерне легування полягає в одержанні поверхневих шарів з примусовою подачею присаджувального матеріалу у вигляді порошку безпосередньо в зону дії сфокусованого лазерного випромінювання [8].

Збільшити термічну стабільність і твердість композиційних матеріалів можливо за допомогою зміни хімічного складу поверхневого шару. Наявність в твердому розчині неметалічних твердих частинок, інтерметалідних і інших включень, введених в розплав в технологічному процесі і утворених при хімічній взаємодії матеріалу присадки і металу основи, дозволяє домогтися більшої теплостійкості і твердості поверхневого шару.

Основні особливості лазерного нагріву металів наведені на рисунку 1.2.

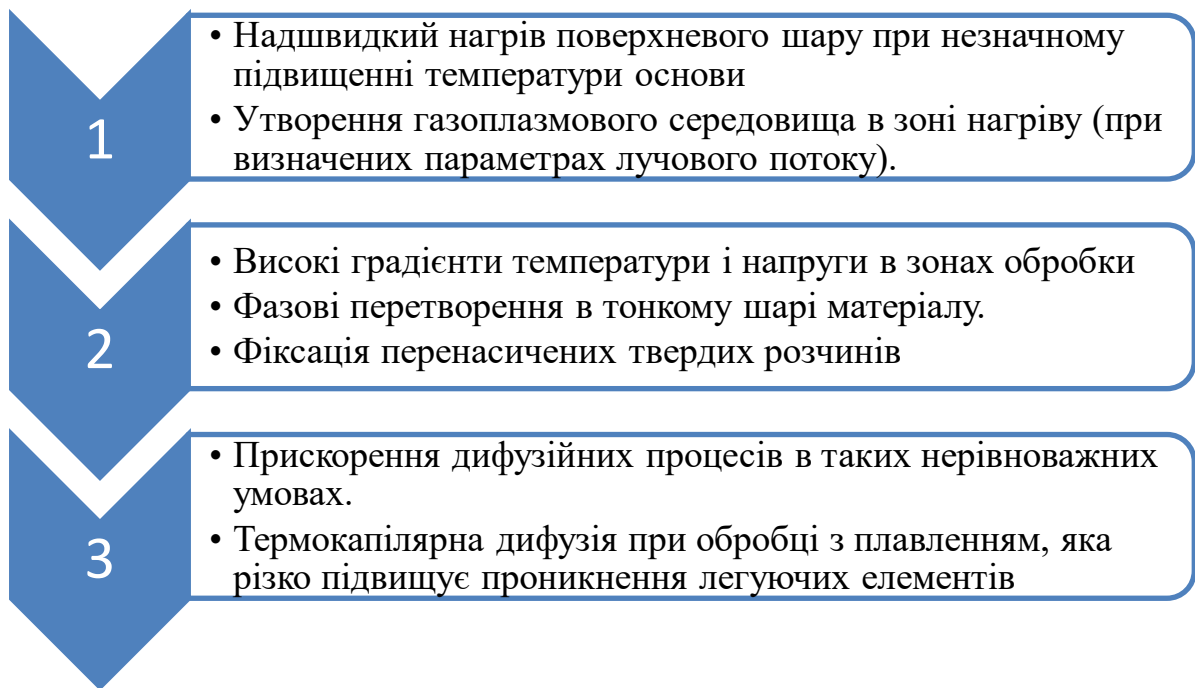


Рисунок 1.2 - Основні особливості лазерного нагріву металів

Виходячи із вище зазначеного, можна трактувати, що в залежності від поставлених задач ЛО проводять як без оплавлення, так і з оплавленням поверхні. Зміни в результаті ЛО в структурі більшості металів і сплавів характеризуються формуванням зони лазерного впливу (ЗЛВ), яка складається із зони гартування з рідкого стану та зони термічного впливу [3].

Оскільки метою роботи є дослідження впливу ЛО з оплавленням поверхневих шарів армко-заліза після лазерного легування сумішшю порошоків нікелю, кобальту та хрому, розглянемо детально структурні зміни в ході лазерної обробки технічно чистого заліза.

Після ЛО у режимі лазерного легування поверхневих шарів армко-заліза, який обрано за об'єкт дослідження, спостерігається ефект зміцнення, як результат надвисоких швидкостей нагріву й охолодження матеріалу. З точки зору структурних змін підвищення мікротвердості поверхневих шарів сплаву пояснюється утворенням дрібнозернистої структури проходженням рекристалізаційних процесів, ростом густини дислокацій та іншими можливими процесами.

Високотемпературне нагрівання, характерне для процесу лазерного загартування, змінює кінетику утворення аустеніту. Теплова енергія, яка підводиться, перевищує енергію, необхідну для перебудови кристалічної ґратки, а сама перебудова відбувається з деякою скінченною швидкістю [6].

Зниження температури нагрівання і скорочення часу впливу внаслідок підвищення критичних точок і уповільнення процесу гомогенізації приводить до збільшення неоднорідності аустеніту в сталі, особливо за вуглецем. Крім того, в цих умовах при високій температурі можливе існування нерозчинних карбідів. Ступінь неоднорідності структури, утвореної внаслідок лазерного нагрівання, залежить від дисперсності вихідної структури: чим більше подрібнена вихідна структура, тим менша неоднорідність аустеніту.

При лазерному термозміцненні в сталях отримують ті ж фази і структури, що й при звичайному загартуванні: мартенсит, цементити (карбіди, залишковий аустеніт), але високі швидкості охолодження спричиняють більшу неоднорідність структури, пов'язану з негомогенністю аустеніту. Виникає підвищена дефектність структури внаслідок посилення фазового наклепу, уповільнення процесів відпочинку і рекристалізації. При цьому спостерігається подрібнення блоків, збільшення щільності дислокацій і зростання напружень у кристалічній ґратці. Утворений мартенсит більш дисперсний, ніж за звичайного загартування.

Швидкість охолодження значно впливає на будову, структуру і властивості закристалізованої ділянки поверхні. Однорідність хімічного складу об'єму, який кристалізується, також визначається швидкістю охолодження.

Зміцнення без фазового переходу передбачає структурні зміни в матеріалі при такому рівні густини потужності випромінювання, який не зумовлює розплавлення опроміненої зони. Вихідна шорсткість обробленої поверхні не змінюється. Зміцнення з фазовим переходом передбачає плавлення матеріалу в опроміненій зоні. Такий вид зміцнення потребує



більшої густини потужності випромінювання. Плавлення матеріалу порушує вихідну шорсткість поверхні.

При лазерному легуванні для насичення поверхневого шару легуючими елементами потрібне спеціальне середовище (газове, рідке, тверде). На оброблюваній поверхні утворюється новий сплав, який відрізняється за складом і структурою від матричного матеріалу. Аморфізація поверхні в умовах швидкісного опромінювання - новий різновид лазерного зміцнення. Надвисокі швидкості відведення тепла забезпечують своєрідне заморожування розплаву, створення металевого скла чи аморфного стану поверхневого шару. При аморфізації поверхні матеріали набувають високої твердості, корозійної стійкості, поліпшених магнітних характеристик й інших специфічних властивостей. При лазерному термозміцненні окремі шари ділянки, яка обробляється, прогриваються вглиб до різних температур, внаслідок чого зона термічного впливу (ЗТВ) лазерного випромінювання має шарову будову. Залежно від мікроструктури і мікротвердості в сталях розрізняють три шари. Перший шар - зона оплавлення; властива при загартуванні з розплавленого стану. Зона оплавлення характеризується стовпчастою будовою з кристалами, які витягнуті в напрямку відведення тепла. Основна структурна складова - мартенсит, карбіди, як правило, розчиняються. При лазерному загартуванні без оплавлення перший шар відсутній. Другий шар - зона загартування з твердої фази. Його нижня межа визначається температурою нагрівання до  $A_{C1}$ . У цьому випадку разом з повним загартуванням спостерігається і неповне. Структура шару за глибиною неоднорідна. Ближче до поверхні знаходяться мартенсит і залишковий аустеніт, а ближче до вихідного металу разом з мартенситом - елементи вихідної структури (ферит в доевтектоїдній сталі і цементит - у заевтектоїдній). Третій шар - перехідна зона, в якій метал нагрівався нижче від точки  $A_{C1}$ . Для загартованої чи відпущеної сталі результатом лазерного зміцнення є структури троостит і сорбіт, які мають знижену мікротвердість [7].

У зоні загартування з твердої фази виділяють верхню область, розташовану ближче до поверхні, де є розчинені карбіди, і нижню, де є нерозчинені карбіди. У верхній області твердий розчин насичений вуглецем, що сприяє утворенню підвищеної кількості залишкового аустеніту. У нижній його значно менше і метал має максимальну твердість. Тому заевтектоїдні сталі зміцнюються з якнайвищою швидкістю для отримання структур з нерозчиненими карбідами.

## 1.2 Високоентропійні сплави

Традиційний підхід до розробки металургійних сплавів полягає у виборі металу-основи в залежності від основних вимог, що пред'являються до майбутнього матеріалу, і легуючих елементів для додання необхідних робочих і технологічних властивостей. Такий підхід призвів до створення безлічі багатокомпонентних сплавів на основі одного елемента. Типові приклади включають сталі і чавуни, мідні і алюмінієві сплави, нікелеві жароміцні сплави. У деяких випадках два або три компоненти можуть бути присутніми в матеріалі в помітних пропорціях, наприклад, латуні на основі системи Cu-Zn або припої на основі системи Sn-Pb. Традиційний підхід до розробки сплавів веде до накопичення величезного обсягу знань про сплави на основі одного елемента, але при цьому фактично до відсутності інформації про сплави, що містять кілька базових елементів, змішаних в приблизно рівних пропорціях. Теорії, що стосуються механізму утворення, структури і властивостей кристалічних фаз, також обмежуються сплавами на основі одного або двох елементів. Такий дисбаланс стає більш яскраво вираженим зі збільшенням числа компонентів, що складають сплав. Для п'ятикомпонентної, шестикомпонентної систем і систем більш високого порядку інформація про сплави в центрі діаграми стану практично відсутня.

Така практика призводить до обмеження кола сплавів, які можуть бути використані для отримання матеріалів різного призначення.

Успішною спробою в розробці нових матеріалів є створення високоентропійних сплавів (ВЕС), які являють собою комбінацію декількох основних елементів (не менше п'яти), змішаних в приблизно рівних пропорціях [10,11]. Як правило, молярна частка кожного елемента, що входить до складу ВЕС, може варіюватися від 0,05 до 0,30 в залежності від загального числа компонентів  $N$ . Оскільки всі компоненти змішані в приблизно рівних пропорціях, формування матриці на основі якогось одного компонента стає неможливим для ВЕС, що, очевидно, призводить до повної розбіжності між мікроструктурою і властивостями ВЕС, і традиційних сплавів [12].

Оскільки ВЕС є термодинамічно стабільними сплавами, то для їх отримання застосовують будь-які методи синтезу, що є одним з переваг цього сімейства. На сьогоднішній день ВЕС були отримані методами плавки в печах опору, індукційної плавки, дугової плавки, загартовуванням з розплавом, механоактивацією, методами порошкової металургії, напиленням. Вибір методу синтезу, по суті, визначається природою і властивостями металів, що складають майбутній сплав, а також необхідною формою кінцевої продукції (об'ємні сплави, порошки, стрічки, плівки).

ВЕС прийнято класифікувати по виду їх структури. Розрізняють ВЕС з ОЦК структурою (як правило, характеризуються високою твердістю), ВЕС з ГЦК структурою (як правило, володіють високими міцністю і пластичністю) і ВЕС з ГПУ структурою. Типовими представниками ВЕС з ОЦК структурою є сплави систем Mo-Nb-Ta-W, Mo-Nb-Ta-W-V [13]. Формування структури ГЦК характерно для ВЕС на основі систем Co-Cr-Cu-Fe-Ni, Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni [14,15]. ВЕС з ГПУ структурою є досить рідкісними, в якості основних елементів вони містять кобальт, або титан, або цирконій.

Одне з цікавих і корисних властивостей ВЕС - можливість регулювання структури сплаву за рахунок введення мікродобавок. Такі ВЕС можна

отримати на базі перехідних систем, наприклад системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni. В роботі [16] було досліджено вплив мікродобавок алюмінію на мікроструктуру ВЕС  $(\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Al}_x$  (% (ат.)). ВЕС з вмістом алюмінію  $x = 0-0,3\%$  (ат.) мали ГЦК структуру, для сплавів з концентрацією алюмінію  $x = 2,8-3,0\%$  (ат.) характерна ОЦК структура. Дана властивість ВЕС в свою чергу дозволяє регулювати їх механічні властивості, не вдаючись до використання складних режимів термічної обробки.

Привабливість ВЕС для вчених і дослідників укладена в тих властивостях, які вони демонструють. В першу чергу, це висока міцність цих сплавів в литому і відпаленому станах 700-2600 МПа [16,17] за рахунок значного твердорозчинного зміцнення, яке є наслідком спотворення кристалічної решітки, обумовленого наявністю в ній різнорідних атомів безлічі металів. Цей механізм зміцнення є основним для ВЕС. Поряд з ним можливо додаткове зміцнення за рахунок формування нанокристалічних структур, за рахунок формування нанорозмірних спіноїдальних структур, адитивне зміцнення за рахунок співіснування кристалічної і аморфної фаз. Крім високої міцності всі ВЕС характеризуються високою твердістю в литому і відпаленому станах 560-1100 HV [16,18]. Для цього сімейства сплавів характерні висока стійкість до знеміцнення після відпалу і висока зносостійкість [10, 11].

ВЕС демонструють утомлюючу поведінку, яка набагато краще, ніж у сталей, титанових, нікелевих сплавів [21]. Сплави цього сімейства за своїми антикорозійними властивостями не поступаються корозійностійким сталям [22,23], а ВЕС на основі тугоплавких металів властиві набагато краща жароміцність ніж, наприклад, для інконель [24].

Такий широкий спектр властивостей дозволяє говорити про перспективність практичного застосування ВЕС. Як приклади можна привести створення на основі ВЕС твердосплавних покриттів для наплавлення [25], магнітно-яких тонких плівок для індукторів і магнітних плівок [26], напилення покриттів [27], жароміцних сплавів [28],

композиційних матеріалів з неметалами і високотвердими інтерметалідами [29].

### **1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів**

В якості методів отримання високоентропійних сплавів використовуються звичайні методи лиття. Однак треба помітити, що формування структури твердого розчину, легованого багатьма елементами, мабуть, повинно ускладнювати процес лиття, зокрема можна припустити неоднорідний розподіл елементів, а також наявність значних внутрішніх напружень в зливку. Очевидна необхідність збільшення кількості плавок для підвищення однорідності хімічного складу і контроль швидкостей охолодження при кристалізації. Тим часом, останнє пов'язане з можливим утворенням небажаних фаз і запобіганням утворення грубої структури в зливку. Розглянемо методи отримання високоентропійних сплавів.

До найбільш розповсюджених методів відноситься метод вакуумно-дугового плавлення (рисунок 1.3). Процес отримання високоентропійних сплавів має приблизно таку схему: суміш високочистих металів чистотою більш 99% сплавляється, а потім переплавляється ще кілька разів для досягнення більшої хімічної однорідності сплаву. Плавлення суміші металів відбувається в атмосфері інертного газу. Подібним способом були отримані зразки найрізноманітнішого складу в роботах [30-33].

На рисунку 1.4 наведені приклади зображень поверхні злитків високоентропійних сплавів, отриманих методом вакуумно-дугового плавлення. Як видно з цих зображень, поверхня сплавів досить пориста, має не цілком однорідний рельєф. Тому для отримання сплавів використовують процеси гарячого ізостатичного пресування (ГІП) [36].

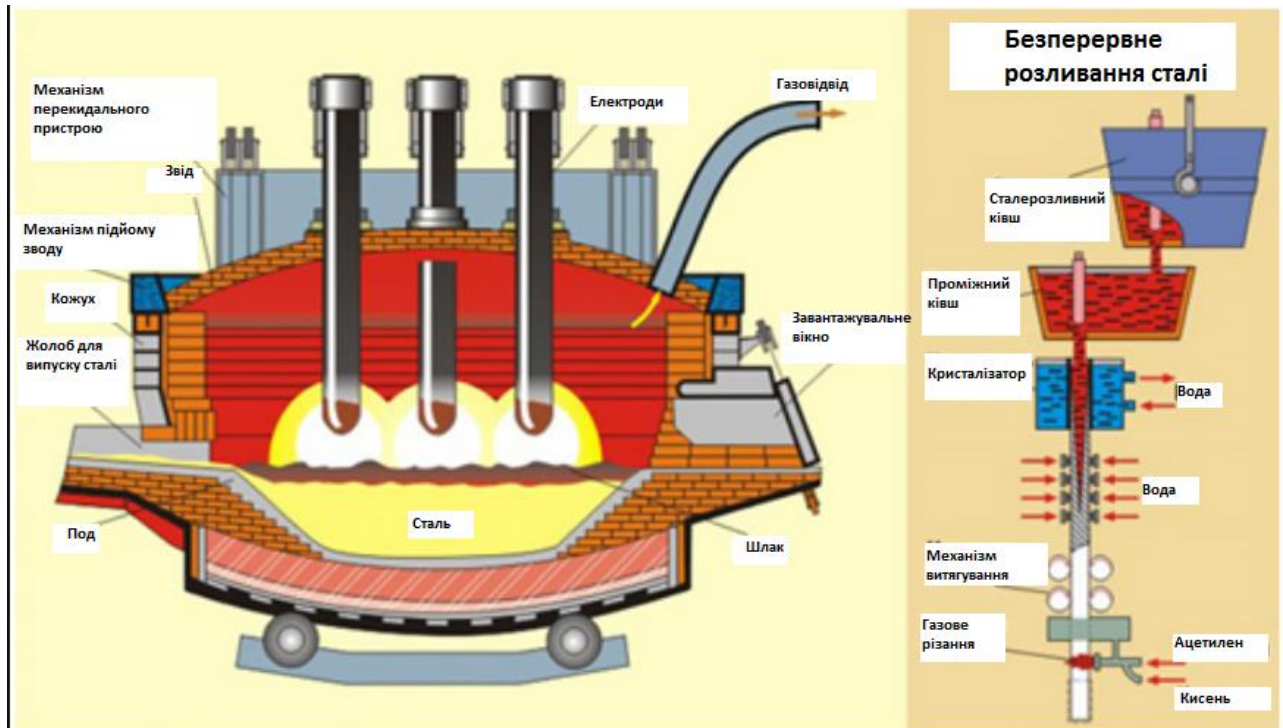
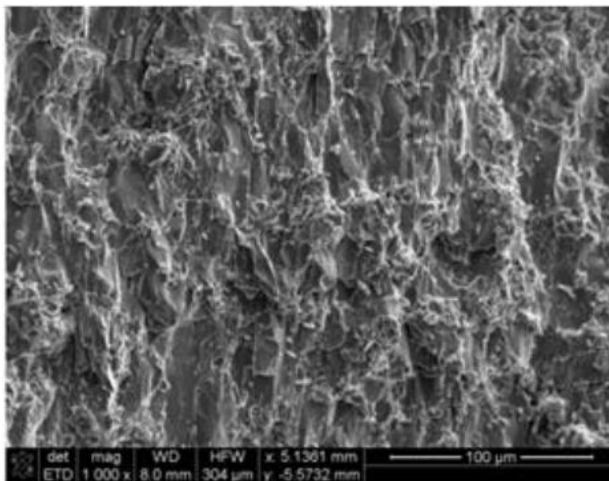
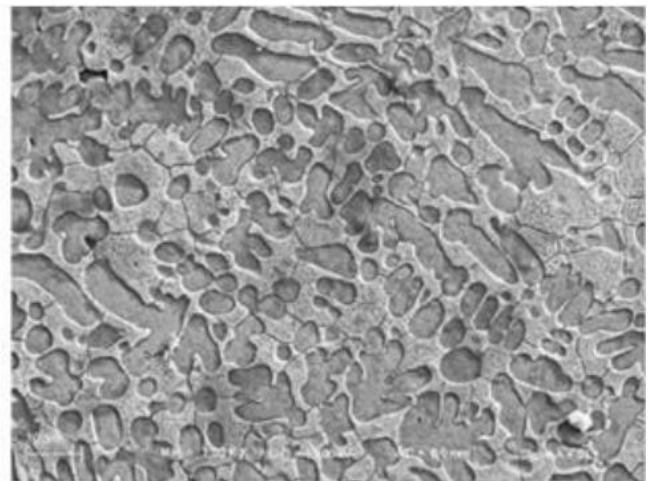


Рисунок 1.3 - Схема вакуумно-дугової печі[30]



а)



б)

Рисунок 1.4 - СЕМ зображення поверхні злитків сплавів:

а) CrNbVTiZr 79; б) FeCoCuNiSn<sub>0.5</sub> [35]

Основними факторами, які можуть впливати на властивості одержуваних сплавів, є кількість плавок готового сплаву (це впливає, як уже

згадувалося вище, на хімічну гомогенність сплавів), спосіб охолодження (охолодження повітрям або водою), швидкість охолодження і т.д.

Під механічним сплавом (МС) мають на увазі метод механічної обробки в високоенергетичному кульовому млині суміші елементарних порошків, що знаходяться в твердому стані. При цьому мають місце повторювані процеси руйнування частинок порошку і холодного зварювання, що дозволяють отримувати гомогенний порошковий матеріал [37,38].

Тому даний метод дає можливість отримувати високоентропійні сплави з відмінною хімічною гомогенністю і з деякими особливостями структури і властивостей.

Високоентропійні сплави, одержувані за допомогою методу механічного сплаву, за своїми властивостями не поступаються ВЕСам, одержуваних іншими методами. Особливо, якщо після проведення МС сплави піддати ГП [39].

#### 1.4 Фактори формування високоентропійних сплавів

Ефект високої ентропії.

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'ятикомпонентний еквіатомний сплав буде мати ентропію  $1,61R$  [40, 41].

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:

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

Високі значення ентропії змішання ( $\Delta S_{\text{зміш}} > 11 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \text{К}$ ) 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 решітку істотно підвищується [42, 43].

Згідно з правилом фаз Гіббса, число фаз ( $P$ ) в сплаві при постійному тиску в рівноважному стані 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. Інтерметаліди зазвичай є впорядкованими фазами з 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'ємноцентрованих 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 [44].

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 ( $\Delta H$ ) також повинна бути прийнятою до уваги. Її можна розрахувати, використовуючи:

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

де  $\Delta H_{AB}^{\text{зміш}}$  є бінарною ентальпією змішання для А і В [45]. Емпірично було встановлено, що для утворення твердого розчину  $\Delta H_{\text{зміш}}$  повинна становити від  $-10$  до  $5$  кДж/моль [34]. Крім того виявили, якщо сплав містить будь-яку пару елементів, які мають схильність утворювати впорядковані з'єднання в їх бінарній системі, багатокомпонентний сплав, що їх містить, також може утворювати впорядковані з'єднання [46]. 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.

$\Omega$  повинно бути рівним або більше 1,1, для того щоб сприяти розвитку твердого розчину [47].

Атомні радіуси компонентів ВЕС також мають бути приблизно однаковими, для отримання твердого розчину. Було запропоновано параметр  $\delta$ , 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 інтерметалідні сполуки [41, 47].

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  $\geq 8$ , сплав утворює граніцентовану кубічну гратку. Якщо середня КВЕ  $< 6,87$ , тоді твердий розчин сформує об'ємноцентовану кубічну решітку. Для проміжних значень буде сформована суміш ГЦК і ОЦК [48].

### 1.5 Армко-залізо та його властивості

Залізо технічно чисте або армко-залізо - залізо, в якому сумарний вміст домішок - до 0,08 – 0,1%, в тому числі вуглецю - до 0,05%. Іноді в літературі можна зустріти закордонну назву технічно чистого заліза - «Армко-залізо», що отримав свою назву від аббревіатури американської сталеливарної компанії American Rolling Mill Corporation, що випускає електротехнічні сталі. Технічно чисте залізо є дешевим і технологічним матеріалом; воно добре штампується і обробляється на всіх металорізальних верстатах [49].

Технічно чисте залізо стійке до корозії, має підвищену електропровідність і дуже високу пластичність, а також залізо має малий питомий електричний опір, володіє підвищеними втратами на вихрові струми, в зв'язку з чим застосування його обмежене. В основному

застосовується при виготовленні електротехнічних виробів, що працюють в постійних і повільно мінливих магнітних полях (сердечники і полюсні наконечники електромагнітів, деталі реле і т.д.). У металургії застосовують як основний елемент при виготовленні багатьох магнітних сплавів і як шихту при виробництві легованої сталі [52].

Звичайне технічно чисте залізо виготовляють рафінуванням чавуну в мартенівських печах або в конверторах. Особливо чисте залізо містить малу кількість домішок (менше 0,05%), отримують двома складними способами, в результаті яких отримуємо [53]:

1. Електролітичне залізо - виготовляється шляхом електролізу розчину сірчанокиислого або хлористого заліза, причому анодом служить чисте залізо, а катодом - пластином'яка сталь. Обкладене на катоді залізо (товщина шару 4 – 6 мм) після ретельного промивання знімають і подрібнюють в порошок в кульових млинах; піддають вакуумному відпалу або переплавляють в вакуумі. Електролітичне залізо часто має підвищену крихкість, внаслідок насичення воднем при електролізі, для усунення якої залізни опади піддають термообробці. Термообробка проводиться при температурі 300 – 400 °С, причому нагрів слід починати при температурі не вище 90 °С і поступово підвищувати її. Також електролітичне залізо характеризується високою хімічною чистотою і однорідністю, легко окислюється і в присутності вологи покривається іржею.

Електролітичне залізо, що отримується при охолодженні, за своїм хімічним складом наближається до маловуглецевої сталі з вмістом вуглецю 0,03 – 0,06% і характеризується специфічними механічними властивостями; зокрема, по твердості і зносостійкості нарощений шар наближається до загартованої сталі. Природа високої твердості електролітичного заліза ще не має достатнього наукового обґрунтування.

Електролітичне залізо застосовується головним чином у вигляді порошку, використовуваного для магнітодіелектриків (для тональних частот,

прельфер ТЧ-30) і для радіочастот (радіофер), але може використовуватися і в вигляді компактних виробів після переплавки [50].

2. Карбонільне залізо - отримують за допомогою термічного розкладання пентакарбоніла заліза.

Пентакарбоніл заліза є продуктом впливу окису вуглецю на залізо при температурі близько 200 градусів і тиску приблизно 15 МПа. Карбонільне залізо має вигляд тонкого порошку, що робить його зручним для виготовлення пресованих магнітних сердечників. У карбонільного заліза відсутні кремній, фосфор і сірка, але міститься вуглець.

Карбонільне залізо характеризується специфічною кривою початкового намагнічування, відповідною формою петлі гістерезиса і певними значеннями складових магнітних втрат. При цьому електромагнітні властивості карбонільного заліза в блоці, що отримується металокерамічним способом з порошку, і в частинках порошку істотно різні. Це в першу чергу пояснюється зміною структури матеріалу при його металокерамічній обробці, а також впливом на електромагнітні властивості розміру часток.

Карбонільне залізо широко застосовується в різних галузях сучасної техніки. Особливо важливо його використання в радіотехніці як феромагнітної основи магнітодіелектричних сердечників для підвищення параметрів котушок індуктивності, що працюють в широкому діапазоні радіочастот і напруженості поля [51].

Домішки відносно слабо впливають на магнітні властивості заліза, якщо їх концентрація нижче межі розчинності. Низькою межею розчинності в залізі володіють вуглець, кисень, азот і сірка. Відповідно, ці домішки виявляються і найбільш шкідливими. При охолодженні металу після термообробки такі домішки через обмежену розчинність виділяються у вигляді мікрровключених побічних фаз, які ускладнюють зсув доменних меж в слабкому магнітному полі.

Властивості заліза залежать не тільки від вмісту домішок, але і від структури матеріалу, розміру зерен, наявності механічних напруг. Магнітні

властивості навіть кращих промислових різновидів заліза далекі від того, чого можна домогтися, використовуючи сучасні технологічні методи отримання чистих і однорідних по структурі матеріалів. А саме: електротехнічна сталь.

Електротехнічна сталь - тонколистова сталь, яка використовується при виготовленні магнітопроводів електротехнічного обладнання - електромагнітів, трансформаторів, генераторів, електродвигунів, дроселів, реле, стабілізаторів і так далі [39,49].

Залежно від необхідних властивостей, електротехнічна сталь містить різну кількість кремнію. Залежно від технології виробництва електротехнічну сталь поділяють на холоднокатані (ізотропні або анізотропні; кількість кремнію до 3,3%) і гарячекатані (ізотропні; кількість кремнію до 4,5%). Нерідко в якості легуючої добавки в електротехнічній сталі може міститися алюміній (до 0,5%). Іноді електротехнічну сталь умовно поділяють на динамну (ізотропну), трансформаторну (анізотропну), релейну (ізотропну, нелеговану). До електротехнічної сталі також відноситься чисте залізо у вигляді листів або стрічки товщиною 0,1 – 8 мм або у вигляді сортового прокату (круг або квадрат ) різних розмірів. Якість електротехнічної сталі характеризується електромагнітними властивостями (питомими втратами, коерцитивною силою і магнітною індукцією), ізотропністю магнітних властивостей (різницею в значеннях магнітних властивостей металу вздовж і поперек напрямку прокатки), геометричними розмірами і якістю листів і смуг, механічними властивостями, а також параметрами електроізоляційного покриття . Зниження питомих втрат в сталі забезпечує зменшення втрат енергії в магнітопроводах; підвищення магнітної індукції сталі дозволяє зменшити габарити магнітопроводів; зниження анізотропії магнітних властивостей покращує характеристики пристроїв з обертовими магнітопроводами.

## 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Виготовлення зразків для дослідження

Як об'єкти дослідження використовувався армко-залізо після лазерного легування порошками нікелю, кобальту та хрому.

Для вирішення поставлених в роботі завдань було використано комплекс сучасних методів дослідження, що включає рентгеноструктурний аналіз, металографічний аналіз, вимірювання мікротвердості та електронна мікроскопія.

Це дозволило провести ретельну атестацію структури і механічних властивостей досліджуваних зразків, отримати достовірну, досить детальну і глибоку інформацію, а також зробити об'єктивні висновки з досліджуваних питань. Отримані в роботі результати не суперечать фундаментальним уявленням матеріалознавства і корелюють з експериментальними і теоретичними даними, отриманими іншими дослідниками ВЕСів.

Зразки армко-заліза для лазерного легування вирізалися у формі паралелепіпедів за розмірами сторін 10x10x5 мм (плоско паралельними). Перед легуванням поверхню досліджуваних зразків шліфували, наносили клею БФ-6 і обмазку з суміші порошків. Як легуючі компоненти використовували еквіатомну суміш порошків чистих елементів нікелю (Ni), кобальту (Co) та хрому (Cr) з розміром фракції, що не перевищує 50 мкм. Товщина обмазки становила приблизно від 100 мкм до 120 мкм (вимірювалась на оптичному мікроскопі EPIQUANT).

Лазерна легування зразків виконувалась на імпульсному YAG-лазері «Квант-12» ( $\lambda=0,06$  мкм) на повітрі, при густині потужності випромінювання  $q=1,2$  ГВт/м<sup>2</sup>, тривалості імпульсу  $\tau=2$ мс та частоті  $f=2$  Гц при 30% перекритті лазерних плям.

## 2.2 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) є одним з найбільш ефективних і інформативних методів дослідження, що застосовується для вивчення внутрішньої будови кристалічних і аморфних матеріалів та забезпечує одержання надійних експериментальних даних. Доповнюючи інші методи дослідження, РСА дозволяє отримувати інформацію про фазовий склад, типи та параметри кристалічної решітки, кристалографічну текстуру, розміри зерен/кристалітів (блоків когерентного розсіювання), мікронапруження, щільність дислокацій та інші параметри структури. РСА займає одну з основних позицій серед методів, що застосовуються для дослідження структури дрібнодисперсних (нано- та субмікророзмірних) матеріалів.

Спектр рентгенівської дифракції (дифрактограма або рентгенограма) будь-якої речовини надає інформацію про її будову, структурний стан, фазовий склад, що вивчаються за допомогою аналізу картини дифракції, тобто, розподілення інтенсивності розсіяного об'єктом випромінювання з достатньо малою довжиною хвилі. Для встановлення структури та фазового складу речовини, необхідну інформацію надають такі параметри як: положення ліній, або кути дифракції  $\theta$ , інтенсивність дифракційних ліній, інтенсивність кожної лінії відносно найбільш інтенсивної лінії, профіль та ширина дифракційних ліній.

Фазовий рентгеноструктурний аналіз базується на тому, що кожна фаза має свою специфічну кристалічну решітку з певними параметрами та розташуванням атомів в елементарній комірці і тому дає специфічну рентгенівську дифракційну картину, якій на дифрактограмі відповідає чіткий набір ліній. Дифракційною характеристикою речовини служить спектр значень міжплощинних відстаней ( $d$ ) і відносних інтенсивностей ( $I$ ) відбиттів від цих площин, що отримані в характеристичному (монохроматичному) випромінюванні. Провівши ідентифікацію ліній можна отримати точні дані по якісному та кількісному фазовому складу досліджуваного матеріалу.

Інтенсивність ліній різноманітних фаз залежить від багатьох факторів, в тому ж числі і від кількості фази. Чутливість фазового аналізу залежить від інтенсивності ліній, які отримують від речовини, коефіцієнтів поглинання ( $\mu$ ), наявності структурних спотворень, розміру зерен та області когерентного розсіювання (ОКР).

Для вирішення питання про те, яка фаза присутня в зразку, необхідно, розрахувавши дифрактограму, порівняти отриманий ряд міжплощинних відстаней із табличними значеннями. Відповідність (у межах похибки експерименту) дослідних і табличних значень  $d/n$  дозволяє однозначно ідентифікувати присутню в зразку фазу. Порівняння з табличними результатами починають із найбільш інтенсивних ліній. Якщо три-чотири найбільш інтенсивні лінії передбачуваної фази відсутні, то отримані значення  $d/n$  слід порівнювати з табличними для іншої фази. При зйомці в невідфільтрованих променях треба ретельно розділяти  $K_{\alpha}$ - та  $K_{\beta}$ - максимуми. Зйомка проходила при наявності  $K_{\beta}$ - фільтру.

Найповнішим визначником фаз є картотека ASTM (“Американське товариство випробувань матеріалів”), подальші випуски якого видаються “Об’єднаним комітетом порошкових дифракційних стандартів” (JCPDS). У картці вказується хімічна формула сполуки, просторова група, періоди елементарної комірки, міжплощинні відстані і індекси дифракційних ліній.

Для встановлення природи фаз, присутніх у системі, необхідно із загального ряду значень  $d_{hkl}$  виділити ряди, властиві кожній із фаз окремо. Потім, співставивши їх з табличними значеннями для кожної із фаз і проіндиціювавши відповідні максимуми, розрахувати значення періодів ґраток відповідних фаз.

Рентгеноструктурний аналіз було виконано на дифрактометрі “ДРОН-3М” у Си-випромінюванні.

Із формули Вульфа-Бреггів (2.1):

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



впливає, що

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.2)$$

де  $\frac{d}{n}$  – шукане значення міжплощинної відстані;

$\lambda$  – довжина хвилі характеристичного випромінювання;

$2\theta$  – відповідний кут дифракції.

Міжплощинні відстані було встановлено за значеннями  $2\theta$  на відповідній рентгенограмі за формулою (2.2) [54].

### 2.3 Металографічний аналіз

Метод дослідження і контролю металів та сплавів є вивчення структури шліфа в оптичному мікроскопі. Цей напрямок у металознавстві називають металографією. Мікроструктуру виявляють за допомогою травлення. Мікроструктурою називається внутрішня будова металів, яка спостерігається за допомогою оптичних мікроскопів, які забезпечують збільшення від 50 до 1500 разів. Мікроаналіз – один із найбільш часто поширених методів дослідження внутрішньої будови металів і сплавів.

За допомогою мікроаналізу визначають:

- форму і розмір кристалічних зерен, з яких складається метал або сплав;
- зміни внутрішньої будови сплаву, що відбуваються під впливом різних режимів термічної і хіміко-термічної обробки;
- мікротріщини, раковини;
- неметалічні включення – графіт, сульфіди, оксиди та ін.;
- хімічний склад деяких структурних складових за їх характерною формою і характером фарбування спеціальними реактивами.

Для проведення мікроаналізу виготовили поперечний переріз зразків армко-заліза після лазерного легування, закріплених в струбцину, для дослідження структури під мікроскопом шляхом шліфування та полірування поверхні. Підготовлена для дослідження поверхня зразка називається мікрошліфом. Шліфування та полірування зразків проводили на верстатах “Неріс”.

Підготовка мікрошліфа проходила наступним чином: поверхню шліфували на абразивному папері номерів 600, 800, 1000, 1200, послідовно переходячи від грубого номера до тонкого, щоразу повертаючи зразок на  $90^\circ$ , щоразу промиваючи поверхню зразків від абразиву водою. Шліфування в одному напрямку проводили до того часу, поки не зникнуть риси від паперу попереднього номеру. Після шліфовки на абразивному папері переходили на шліфовку зразків алмазними пастами з розміром фракцій: АСМ 28/20, АСМ 20/14, АМС 5/3 на ватмані, повертаючи на  $90^\circ$  при зміні пасти і протираючи поверхню спиртом для видалення залишків частинок абразивного матеріалу шліфування. Полірування проводили на сукні з алмазною пастою АМС 1/0. Після полірування шліф ретельно промили водою, потім спиртом і просушили фільтрувальним папером та теплим повітрям.

Виявлення структури проводять методом хімічного травлення. Травлення зразків збільшує контраст між фазами, що дозволяє охарактеризувати взаємне розташування окремих зерен. Вибір травлення виконується експериментально на основі хімічної природи складових фаз. Поліровану поверхню зразків занурювали у чашу з 4% спиртовим розчином  $\text{HNO}_3$  на 5-10 сек., потім промивали під водою та сушили [55].

Спостереження отриманої структури було здійснено на оптичному мікроскопі “EPIQUANT” (рис. 2.1), а її фіксація – за допомогою камери “Olimpus”.



Рисунок 2.1 - Структурний аналізатор “EPIQUANT”

#### 2.4 Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість зразків вимірювалася приладом ПМТ-3 (рис. 2.2) методом Віккерса.



Рисунок 2.2 - Мікротвердомір ПМТ-3

Даний метод вимірювання мікротвердості металів і сплавів полягає у втискуванні алмазного наконечника у формі правильної чотиригранної піраміди в зразок під дією навантаження, прикладеного протягом певного періоду часу (5-7 с), і вимірі довжин обох діагоналей відбитку, що залишився на поверхні зразка після зняття навантаження. Кут між протилежними гранями піраміди складає  $136^\circ$  (рис. 2.3) [56].

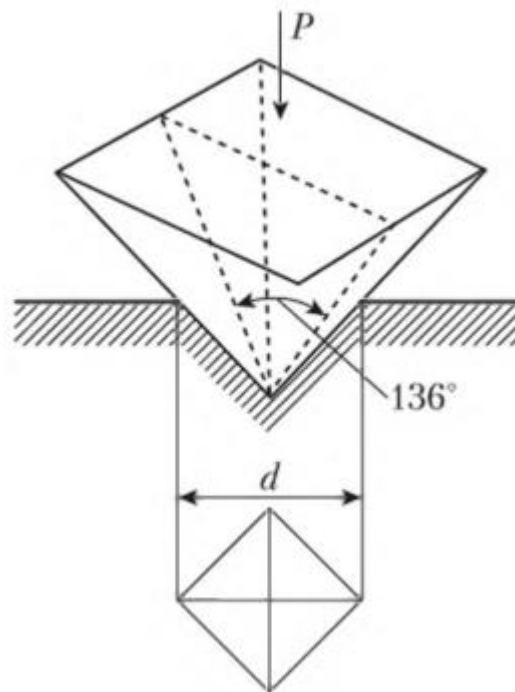


Рисунок 2.3 - Схема визначення мікротвердості [56]

Для нанесення відбитку досліджуваний зразок установлюють під мікроскопом та вибирають на ньому місце, в якому необхідно визначити мікротвердість. Потім переміщують зразок так, щоб вибране місце знаходилось під пірамідкою (поворот предметного столика на  $180^\circ$  до упору), після вдавнення індентора та зняття навантаження зі зразка, останній знову переводять під мікроскоп та вимірюють довжину діагоналі відбитку.

Після визначення діагоналі відбитку чотиригранної алмазної пірамідки мікротвердість розраховували за формулою (2.3):

$$H_{\mu} = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1,854P}{d^2} \quad (2.3)$$

де  $d$  – діагональ відбитку, мкм;

$\alpha$  – просторовий кут при вершині ( $136^{\circ}$ );

$P$  – нормальне навантаження в грамах, прикладене до алмазного наконечника.

Робоче навантаження визначалося експериментально і складало для вихідного зразку 50 г та 10 г, а для зразку після ізотермічної витримки – 50 г та 20 г. Поверхню зразка готували металографічним методом, що описаний вище.

На поперечному перетині кожного зразку проводилося вимірювання в зоні лазерної дії (ЗЛД), після чого розраховувалося середнє значення мікротвердості для кожного зразка за формулою (2.4):

$$H_{\mu}^{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_{\mu}^i \quad (2.4)$$

де  $n$  – число вимірів;

$H_{\mu}^i$  – результати окремих вимірів.

Після проведених розрахунків проводилася статистична обробка результатів та визначалося середнє квадратичне відхилення за формулою:

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

Для визначення фізико механічних властивостей досліджуваних зразків армко-заліза було обрано навантаження 50 г, як для вихідної структури так і для поверхневих шарів після лазерного легування.

## 2.5 Електронна мікроскопія

Електронна мікроскопія - сукупність методів дослідження за допомогою електронних мікроскопів мікроструктур тіл (аж до атомно-молекулярного рівня), їх локального складу і локалізованих на поверхнях або в мікрооб'ємах тіл електричних і магнітних полів (мікрополів).

В роботі було використано скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU виробництва чеської фірми Tescan Brno s.r.o. Tescan Vega 3 LMU – це повністю керований з комп'ютера скануючий електронний мікроскоп з класичним вольфрамовим термокатодом і збільшеною камерою типорозміру LM (максимальна висота зразка з обертанням столика 54 мм). Мікроскоп оснащений стандартним SE детектором вторинних електронів (SE – secondary electrons), що дозволяє отримувати зображення з топографічним контрастом та детектором зворотно розсіяних електронів BSE (BSE – backscattered electrons), призначений для отримання зображення з інформацією про варіації складу на основі контрасту за середнім атомним номером. В електронному мікроскопі для отримання зображення використовуються сфокусовані пучки електронів, якими бомбардується поверхня досліджуваного об'єкта. Зображення можна спостерігати різними способами - в променях, які пройшли через об'єкт, у відбитих променях, реєструючи вторинні електрони або рентгенівське випромінювання. Фокусування пучка електронів відбувається за допомогою спеціальних електронних лінз. Електронні мікроскопи можуть збільшувати зображення у 2 млн разів. Висока роздільна здатність електронних мікроскопів досягається за рахунок малої довжини хвилі електрона [57]. За допомогою електронного мікроскопу TESCAN VEGA 3 визначили хімічний склад легованої поверхні зразків.

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Лазерна обробка та легування дають можливість модифікувати поверхневі шари металів та сплавів, надаючи їм новий комплекс фізико-механічних властивостей. Актуальною проблемою є збільшення зносостійкості, корозійної стійкості тощо, поверхні виробів із сплавів на основі заліза. Для вирішення цієї проблеми, використовують різні способи обробок, які мають як певні переваги так і недоліки. Перспективним є використання лазерної обробки, яка характеризується як високою технологічністю так і локальністю процесу. Застосування такої обробки для сплавів на основі заліза є відомим [58], в останній час активно ведуться роботи по виготовленню так званих високоентропійних сплавів, які характеризуються комплексом незвичайних властивостей. Як правило такі сплави виготовляються у вигляді масивних зразків. Процес створення високоентропійних сплавів в поверхневих шарах металів зокрема заліза за допомогою лазерного легування практично не вивчений. Тому метою даної роботи було встановлення можливості формування високоентропійного стану в поверхневих шарах заліза, при лазерному легуванні сумішшю перехідних металів кобальту, нікелю та хрому.

За вихідний матеріал для досліджень було обрано зразки технічно чистого заліза. Поверхня зразків була підготовлена до легування, на поверхню було нанесено суміш порошків в вигляді обмазки (Co-Ni-Cr). Лазерне легування виконувалось із густиною потужності випромінювання  $1,2 \text{ ГВт/м}^2$ .

Рентгенівський фазовий аналіз зразків виконувався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінюванні. Вимірювання мікротвердості виконувалось за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Металографічні дослідження виконувались за допомогою оптичного

мікроскопу EPIQUANT. Для визначення хімічного складу легованої поверхні зразка було використано електронний мікроскоп TESCAN VEGA 3.

Рентгенівський фазовий аналіз поверхні зразка армко-заліза після лазерного легування еквіатомною сумішшю порошків Co-Ni-Cr з товщиною обмазки 100 мкм (рис. 3.1) показав наявність відбивань від двох фаз – твердого розчину з ОЦК граткою та твердого розчину з ГЦК граткою, яку згідно з літературними даними вважають високоентропійною фазою [59, 60]. Необхідно зазначити, що період гратки ОЦК фази, виявився близьким до періоду гратки  $\alpha$ -Fe, а період гратки ГЦК фази узгоджується з літературними даними [59].

В подальшому товщину обмазки було збільшено до 120 мкм. Рентгенівський фазовий аналіз поверхні зразка армко-заліза після лазерного легування зі збільшеною товщиною обмазки показало (рис. 3.2) формування кристалічних фаз зазначених вище. Відмінність із попереднім випадком полягала у тому, що інтенсивність дифракційних максимумів від гратки ОЦК фази була меншою, а інтенсивність дифракційних максимумів від високоентропійної фази була більшою.

Прецизійні вимірювання періодів ґраток ОЦК та ГЦК фаз зразка після легування з товщиною обмазки 120 мкм показали, що ця величина становить  $0,28697 \pm 0,00008$  нм для ОЦК фази та  $0,35724 \pm 0,00008$  нм для ГЦК фази. Виходячи з того, що період гратки ОЦК фази виявився дещо більшим ніж для чистого  $\alpha$ -Fe ( $a=0,2866$  нм), можна припустити, що ця фаза є збагачений хромом твердий розчин на основі заліза. Період гратки ГЦК фази практично співпадав із таким, що наводиться в літературних джерелах [59, 60].



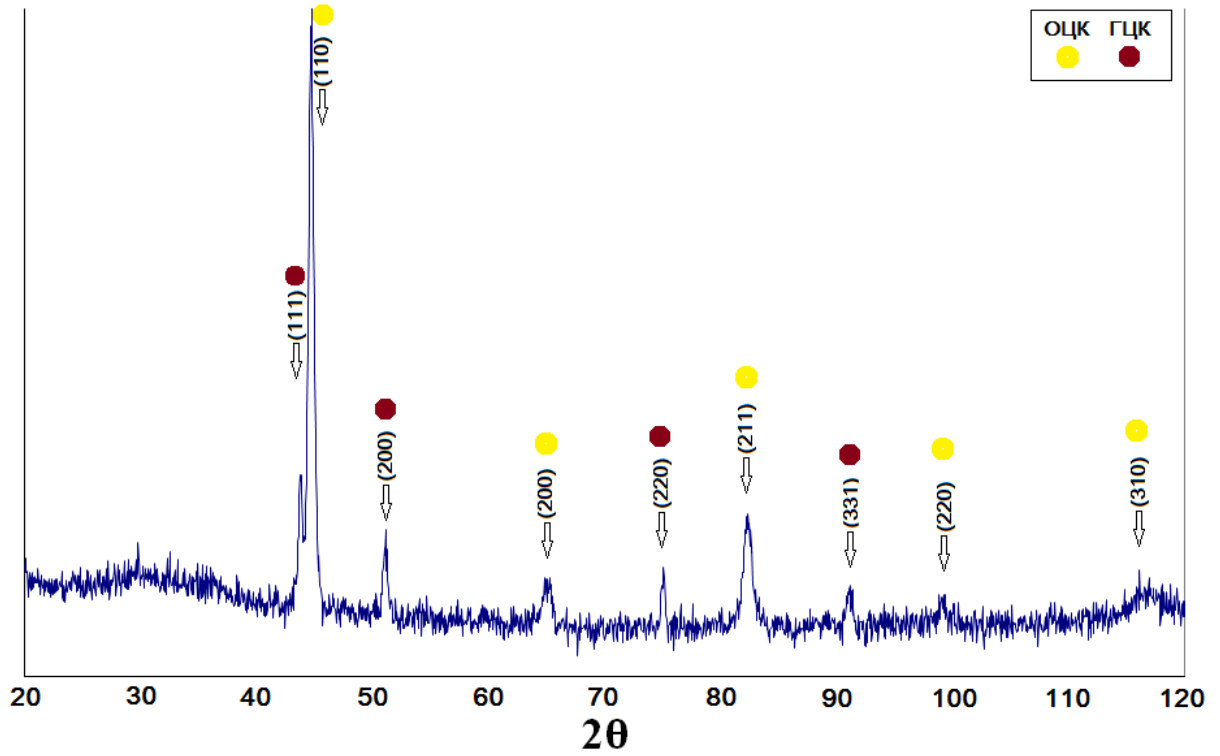


Рисунок 3.1 – Дифрактограма від поверхні зразка після легування з товщиною обмазки 100 мкм

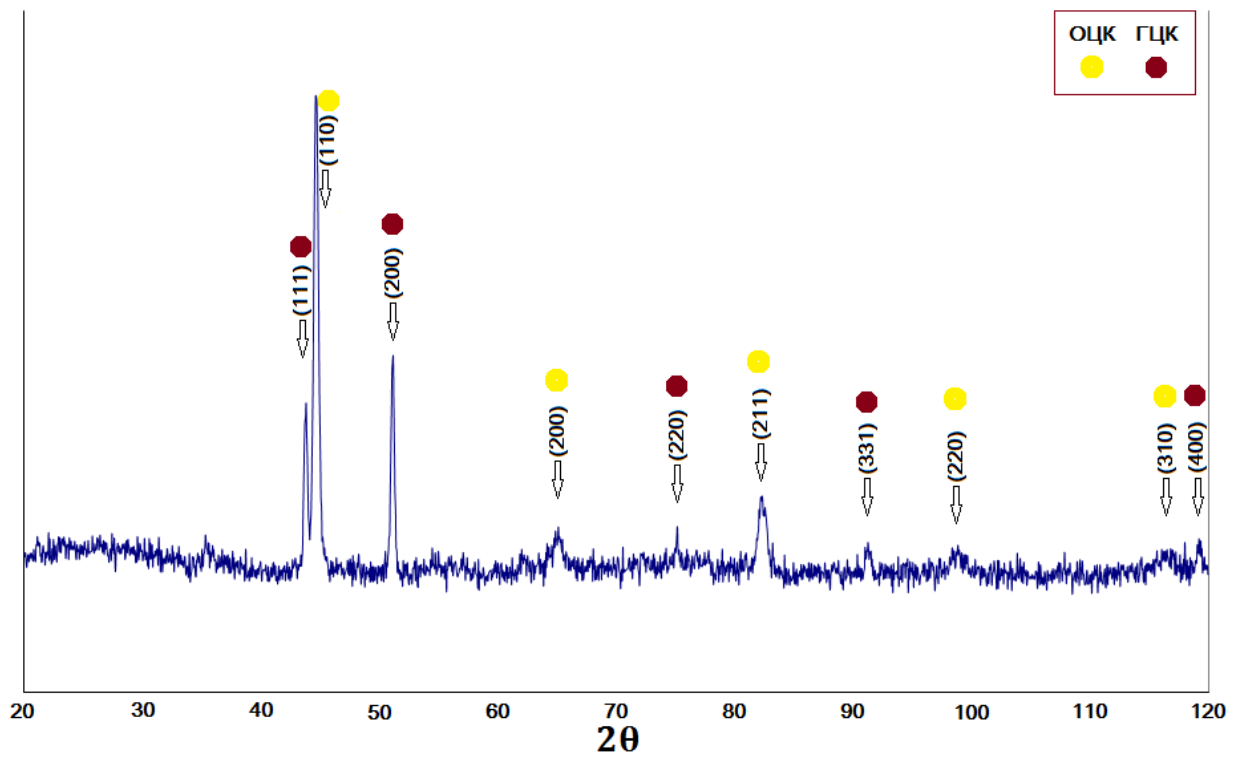


Рисунок 3.2 – Дифрактограма від поверхні зразка після лазерного легування з товщиною обмазки 120 мкм

Металографічний аналіз поперечного перерізу зразка після лазерного легування показав (рис. 3.3) наявність зони лазерного плавлення, та перехідної зони із зернами меншими за розмірами ніж зерна матриці. Зона оплавлення характеризувалась наявністю вихроподібних утворень, обумовлених ефектом Марангоні-Гіббса. Зерна в цій зоні були досить дисперсними і методом оптичної мікроскопії не виявлялись.

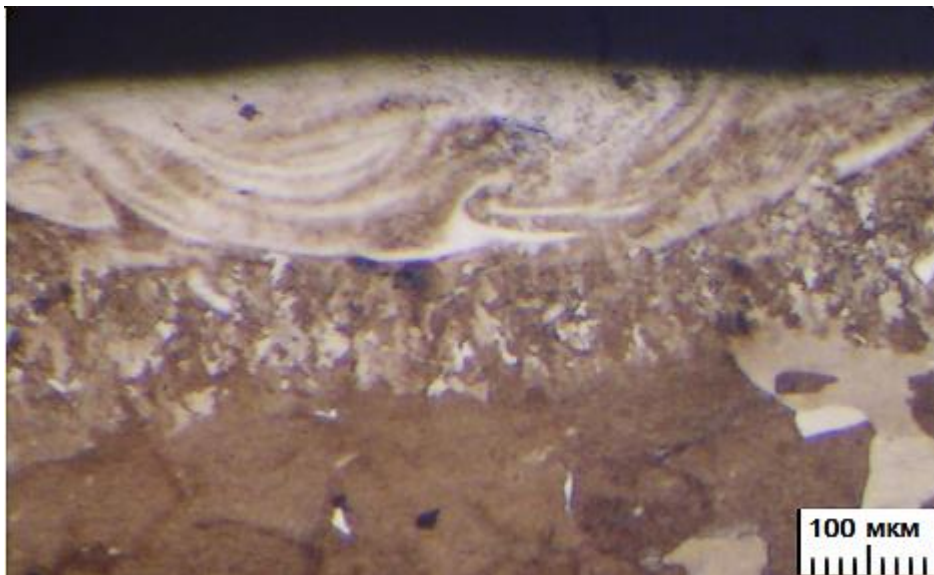


Рисунок 3.3 – Поперечний переріз зразка після лазерного легування

Наявність вихроподібних структур свідчить про хімічну неоднорідність в зоні лазерного оплавлення, тому в подальшому було проведено дослідження методом растрової електронної мікроскопії. Зображення одержане від поверхні зразка у відбитих електронах має контраст який свідчить про хімічну неоднорідність розподілу легуючих елементів в зоні лазерної дії (рис. 3.4). Тому було проведено дослідження розподілу хімічних елементів за поверхнею зразка після лазерного легування. Виявилось (рис. 3.5), що розподіл легуючих елементів та заліза за поверхнею зразка у переважній більшості однорідний. Проте по периметру кожної лазерної плями спостерігався підвищений вміст хрому та кисню. Таку особливість розподілу хімічних елементів можна пояснити наступним чином. Кристалізація ванни розплаву в поверхневих шарах починається з областей

які мають найменшу температуру. Ці області знаходяться по периметру лазерної плями. Відомо, що на перших етапах кристалізації відбувається формування найбільш тугоплавких фаз.

### Електронне зображення

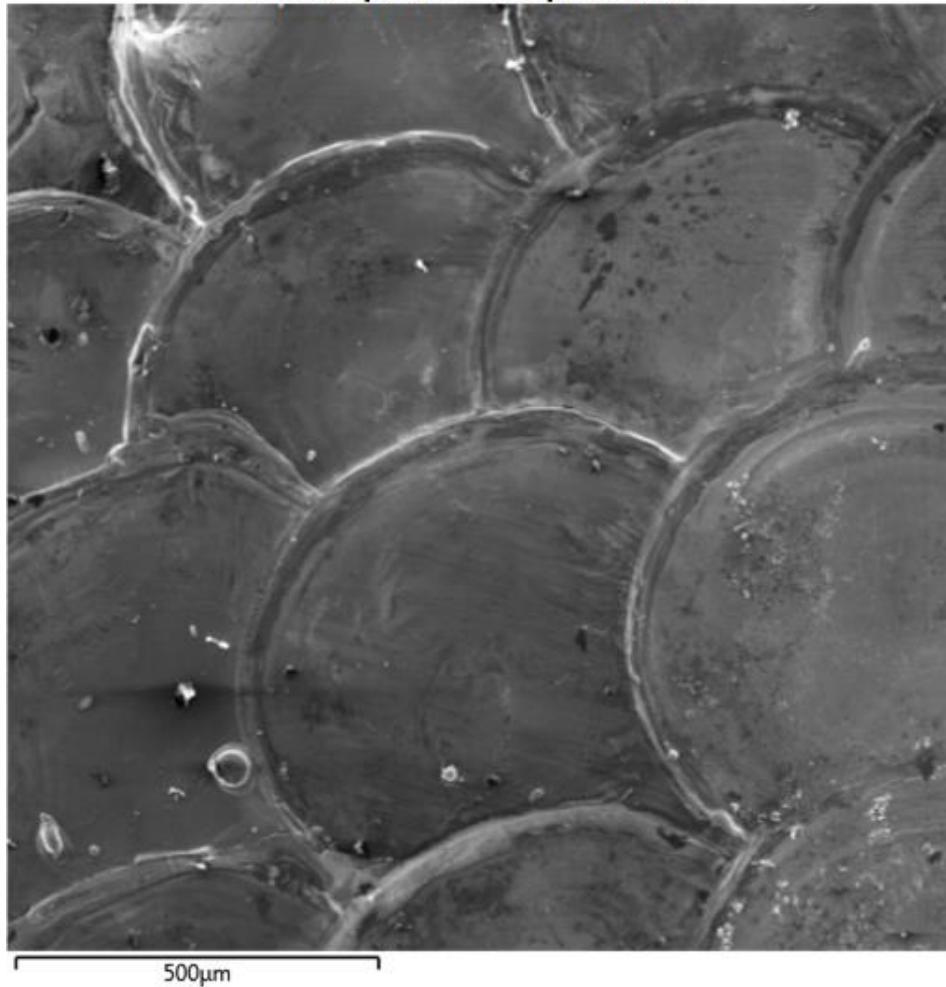


Рисунок 3.4 – Мікроскопічне зображення поверхні зразка після легування сумішшю порошків

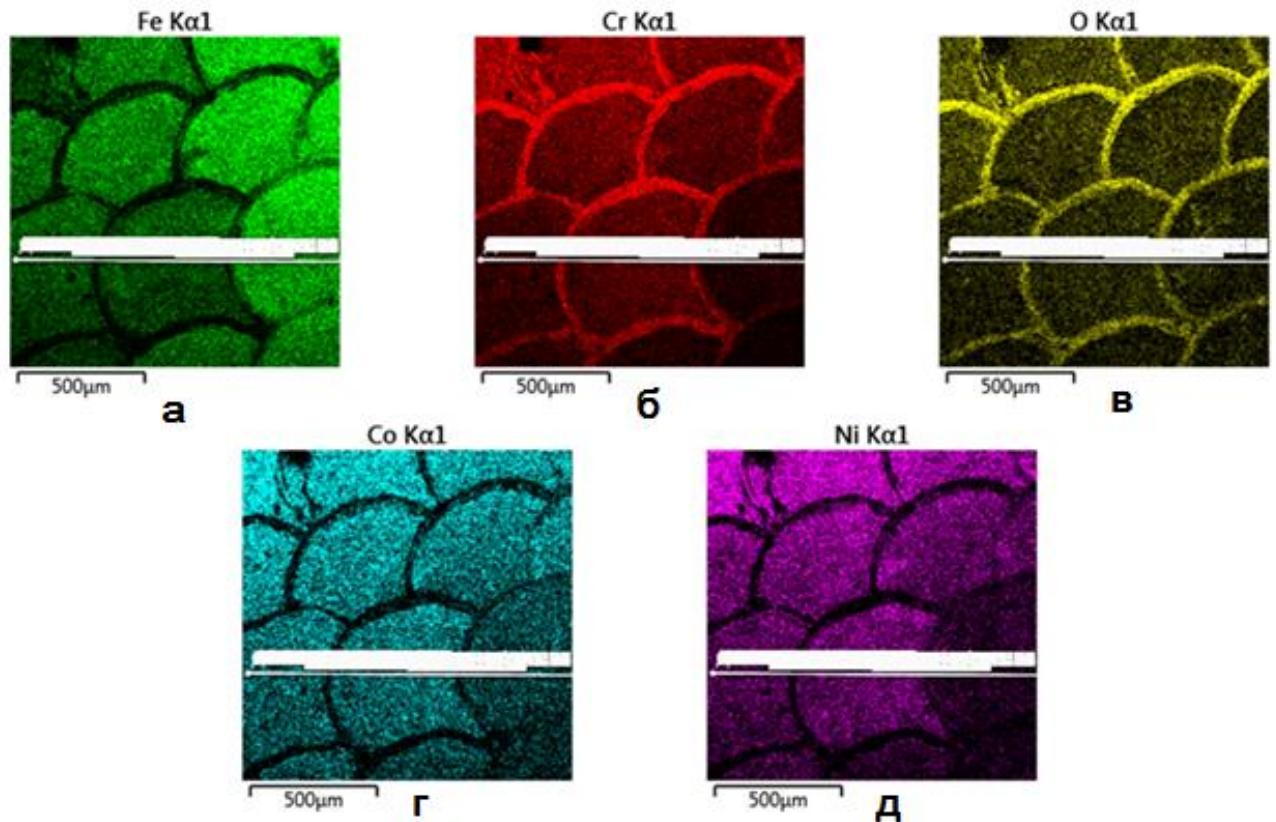


Рисунок 3.5 – Розподіл металів та кисню в поверхневих шарах зразка:

а) – заліза; б) – хрому; в) – кисню; г) – кобальту; д) – нікелю

Враховуючи те, що лазерне легування виконувалось в атмосфері повітря, можна припустити, що найбільш тугоплавкими в цьому випадку є оксиди хрому, оскільки з усіх наявних в зоні лазерної дії металів, хром має найбільшу схильність до взаємодії із киснем.

Таким чином і забезпечується формування збагачених хромом кільцеподібних структур. Виходячи з відомого факту про те, що хром є  $\alpha$ -стабілізатором у сплавах заліза, можна зробити припущення, що ОЦК фаза, яка виявлена рентгенографічно, переважно знаходиться в області вказаних кільцеподібних структур.

У роботі проводилось вимірювання розподілу мікротвердості за глибиною зони лазерного легування (рис. 3.6), за результатами видно, що

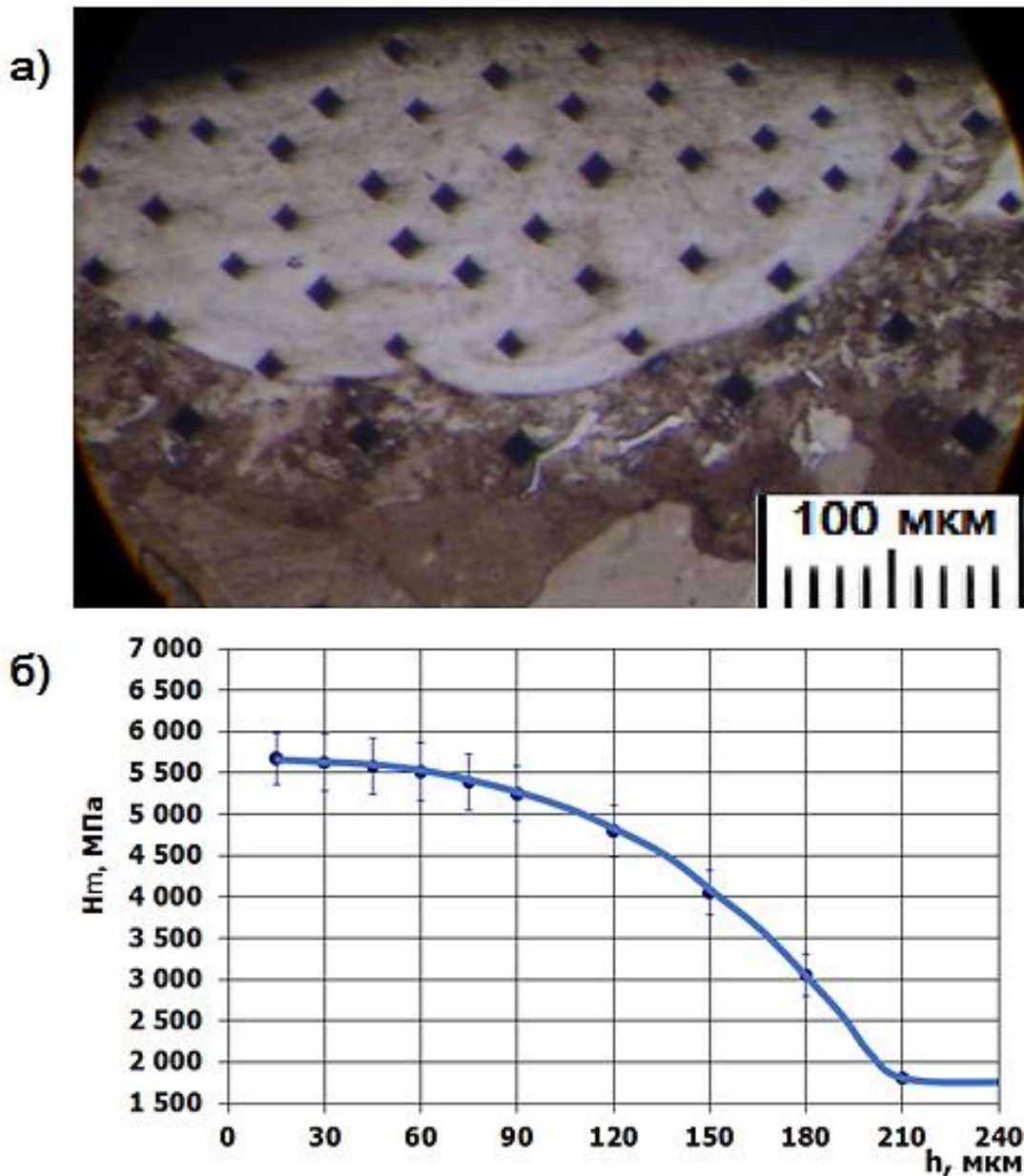


Рисунок 3.6 – Вимірювання мікротвердості за глибиною зони лазерного легування: а) загальний вигляд однієї із областей вимірювань мікротвердості; б) розподіл мікротвердості за глибиною

мікротвердість поверхневих шарів значно зросла, крім того спостерігається значне відхилення цієї величини від середніх значень на одній і тій самій глибині зони легування. Такий неоднорідний розподіл мікротвердості може пояснюватись неоднорідністю хімічного складу, який було встановлено раніше.

## ВИСНОВКИ

1. Лазерне легування поверхні армко-заліза сумішшю порошків чистих елементів нікелю, кобальту та хрому приводить до формування в поверхневих шарах неоднорідного високоентропійного сплаву з дисперсною мікроструктурою, що містить ОЦК та ГЦК фази. Формування такого сплаву забезпечує значне зростання мікротвердості в поверхневих шарах зразків.
2. Виконання процесу лазерного легування заліза сумішшю порошків хрому, кобальту та нікелю в атмосфері повітря, приводить до перерозподілу вмісту хрому за поверхнею лазерної плями, що обумовлюється підвищеною схильністю хрому до взаємодії з киснем, та неоднорідністю розподілу температури за цією поверхнею.



## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов. Москва: Машиностроение. 1990. 159 с.
2. Гиржон В. В., Танцюра И. В. Формирование структуры поверхностных слоёв алюминие-вых сплавов после импульсной лазерной обработки. *Металлофизические новейшие технологии*. 2005. Т. 27, № 11. С. 1519–1528.
3. Леонтьев П. А., Хан М. Г., Чеканова Н. Т. Лазерная поверхностная обработка металлов и сплавов. Москва: Metallurgy, 1986. 142 с.
4. Шатрава О. П., Скрипка Н. М. Лазерні покриття з аморфізованих, мікрокристалічних і композиційних матеріалів. *Металознавство та обробка металів*. 2003. №2. С. 18–21.
5. Коваленко В. С. Лазерная технолоия. Киев: Высшая школа, 1989. 280 с.
6. Скаков Ю. А. Структура аморфных металлических сплавов и условия аморфизации. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. №10. С. 3–10.
7. Фірстов С. О. Новітні напрями у матеріалознавстві. *Вісник НАН України Ін-т проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича*, 2017. №5. С.18–21.
8. Большаков О. Є., Чернявський В. В., Юркова О. І. Структура та механічні властивості високоентропійних сплавів, отриманих механічним легуванням та спіканням під тиском. *Збірка тез доповідей ІХ міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів»*, Київ 14-15 квітня 2016 р. Київ: 2016. С. 91–92.

9. Мисливченко О. М. Особливості структуроутворення та властивості високоентропійних сплавів систем Cr-Al-Fe-Co-Ni-Cu-Mn-V. *Металознавство та термічна обробка металів*, Київ: 2016. 163 с.
10. High-entropy multielemental alloys. Patent publication application. US 2002/0159917 A1, Int. Cl. C22C 30/00. N. 09/706,710; appl. Apr. 29, 2002; pub. Oct. 31. 2002,
11. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Current science*. 2003. V. 85. P. 1404–1406.
12. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced engineering materials*. 2008. V. 10. N. 6. P. 534–538.
13. Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 1758–1765.
14. Li C., Li J.C., Zhao M, Jiang Q. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 475. P. 752–757.
15. Shun T.-T., Du Y.-C. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 479. P. 157–160.
16. Ye J.-W. h, Chen S.-K., Lin S.-J. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced engineering materials*. 2004. V. 6, N. 5. P. 299–303.
17. Zhang Y., Yang X., Liaw P. K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys. *JOM*. 2012. V. 64, N. 7. P. 830–838.
18. Tang W.-Y. Effect of aluminum content on plasma-nitrided AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys / W.-Y.Tang, J.-W.Yeh // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2009. – V. 40A. – P. 1479–1486.
19. Chen M.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W. Microstructure and properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiTi (x = 0–2.0) high-entropy alloys. *Materials Transactions*. 2006. V. 47. N. 5. P. 1395–1401.



20. Jien M. W., Lin S-J., Yeh J-W. Adhesive wear behavior of  $Al_xCoCrCuFeNi$  high-entropy alloys as a function of aluminum content. *Wear*. 2006. V. 261 P. 513–519.
21. Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y. Fatigue behavior of  $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$  high entropy alloys. *Acta Materialia*. 2012. V. 60. P. 5723–5734.
22. Chen Y. Y., Hong U. T., Shih H. C. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments – a comparison with type 304 stainless steel. *Corrosion Science*. 2005. V. 47. P. 2679–2699.
23. Chen Y. Y., Duval T., Hung U. D. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel. *Corrosion Science*. 2005. V. 47. P. 2257–2279.
24. Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys. *Intermetallics*. 2011. V. 19. P. 698–706.
25. Multi metal base hardfacing alloy. Patent publication application US2007/0154342 A1, Int. Cl. C22C 30/00. No. 11/600,818; appl. Nov. 17, 2006; pub. Jul. 5. 2007.
26. Soft magnetism thin film inductor and magnetic multi-element alloy film. Patent publication application US2008/0150663 A1, Int. Cl. H01F 27/02. J.-W. Yeh, W.-C.Chang, C.-C.Yang, N.-W. Cheng. N. 11/933,389; appl. Okt. 31, 2007; pub. Dec. 22. 2006.
27. High-temperature alloy with low content of cobalt and nickel. CN PatentApp CN101130844A, Int. Cl. C22F1/00, C22C30/00. CN20061115955, 20060821; appl. Aug. 21, 2006; pub. Febr. 27. 2008.
28. Фирстов С.А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Структурное состояние и механические свойства нового класса термостабильных высокопрочных материалов – многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов: сборник материалов 53 Международной

- научной конференции «Актуальные проблемы прочности» Ч. 1: Витебск: УО «ВГТУ», 2012. С. 3–5.
29. CN101215663B, Int. Cl. C22C30/00, C22C1/04, C22C1/02, C22C1/05. High-entropy alloy-base composite material and preparation method / J.-W. Yeh // – CN200810063807; appl. Jan. 4, 2008; pub. July 9, 2008, CN Patent App.
30. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Meisenkothen F., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *J Mater Sci.* 2012, V. 47, P. 4062–4074.
31. Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. *Acta Materialia.* 2011. V. 59, P. 182–190.
32. Tang W.-Y., Yeh J.-W. Effect of Aluminum Content on Plasma-Nitrided Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi High-Entropy Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2009. V. 40, P. 1479–1486.
33. Ren B., Liu Z. X., Li D. M., Shi L., Cai B., Wang M. X., Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system. *Journal of Alloys and Compounds.* 2010. V. 493, P. 148–153.
34. Senkov O. N., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system. *Materials Science and Engineering: A.* 2013. V. 565, P. 51–62.
35. Liu L., Zhu J. B., Zhang C., Li J. C., Jiang Q. Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn<sub>x</sub> high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A.* 2012. V. 548, P. 64–68.
36. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Маликов Л. В., Турбин П. В. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии. Учебное пособие. Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. 209 с.
37. Murty B. S., Ranganathan S. Novel materials synthesis via mechanical alloying. *Int. Mater. Rev.* 1998. V. 43. P. 101–141.

38. Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V. V. The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*. 2001. V. 304–306, P. 151–158.
39. Дубров Н. Ф., Лапкин Н. И. Электротехнические стали. Москва: Металлургия, 1963. 284 с.
40. 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. *Advanced Engineering Materials*. 2004. V. 6. P. 299–303.
41. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – V. 10. – p. 534-538.
42. Металловедение. И. И.Новиков, В. С. Золоторевский, В. К. Портной, Н. А. Белов, Д. В. Ливанов, С. В. Медведев, А. А. Аксенов, Ю. В. Евсеев; под. ред. В. С. Золоторевского. Москва: МИСиС, 2009. 496с.
43. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения; пер. с англ. В. П. Зломанова. Москва: Бинوم, Лаборатория знаний, 2009. 400 с.
44. 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. *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. P. 1–93.
45. 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.
46. 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.

47. 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. *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. P. 1–93.
48. 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. 103505–103510.
49. Дружинин В. В. Магнитные свойства электротехнической стали. Москва: Энергия, 1974. 240 с.
50. Меськин В. С. Основы легирования стали. Москва: Metallurgizdat, 1959. 19 с.
51. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J. High-entropy alloys – a new era of exploitation. *Materials Science Forum*. 2007. V. 560. P. 1–9.
52. Singh A.K., Kumar N. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *Intermetallics*. 2014. V. 53. P. 112–119.
53. Фірстов С. О., Горбань В. Ф., Крапивка М. О., Даниленко Н. І., Копилов В. І. Вплив пластичної деформації на структуру та властивості високоентропійних сплавів. Луцьк: *Весник НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства*. 2016. № 54. С. 326–338.
54. Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. Рентгеновский фазовый анализ. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 24 с.
55. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления. Москва: Металлургия, 1988. 400 с.
56. Паршев С. Н., Полозенко Н. Ю. Микротвёрдость материалов: методические указания к лабораторной работе. Волгоград: ВолгГТУ, 2004. 15 с.
57. Ньюбури Д. Е., Каулии Дж. М. Основы аналитической электронной микроскопии; пер. с англ. под ред Усикова М. П. Москва: Металлургия, 1990, 583 с.

58. Гиржон В. В., Мальцева Т. А. Лазерное легирование поверхности армко-железа боридом титана. *Физика и химия обработки материалов*. 2003. № 5. С. 53–58
59. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system. G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov, I. V. Kolodiy, A. S. Tortika, O. N. Senkov. *J. Alloys Compd.* 2014. V. 591 P. 11–21.
60. W.R. Wang, W.L. Wang, J.W. Yeh, Phases, Microstructure and mechanical properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures, *J. Alloys Compd.* 2014. V. 589. P. 143–152.