

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

**МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра загальної та прикладної фізики**

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА МАГІСТРА

**на тему: «Отримання високоентропійних покриттів
методом лазерного легування»**

Виконав:

студент 2 курсу, групи 8.1040
Спеціальності 104 фізика та астрономія
(шифр і назва спеціальності)

Н.В. Смурова

(ініціали та прізвище)

Керівник професор кафедри загальної та
прикладної фізики, д.ф.-м.н. Гіржон В.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

завідувач кафедри системного аналізу та
обчислювальної математики
Рецензент НУ «Запорізька політехніка»,
д. ф.-м. н. Корніч Г.В.
(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
кафедри загальної та прикладної
фізики д-р пед. наук, доцент
А.М. Андреев

(підпис)

« _____ » _____ 2021 р.

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

Смуровій Надії Валеріївні

(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Отримання високоентропійних покриттів методом лазерного легування

керівник роботи Гіржон Василь Васильович, д.ф.-м.н., проф.

(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 9 » Червня 2021 року № 851-С

2. Строк подання студентом роботи 1 грудня 2021

3. Вихідні дані до роботи Об'єкти дослідження – високоентропійні покриття AlCrCuFeNi та AlCrCu₂FeNi отримані методом лазерного легування;
методи дослідження – рентгенівський фазовий, металографічний, дюрOMETричний.

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 лазерного легування, лазерного оплавлення

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Гіржон В. В., д. ф.-м. н., проф.	02.11.2020	01.09.2021
2	Гіржон В. В., д. ф.-м. н., проф.	05.06.2021	20.09.2021
3	Гіржон В. В., д. ф.-м. н., проф.	03.09.2021	26.11.2021

7. Дата видачі завдання 02.11.2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний пошук.	05.06.2021	виконано
2.	Оформлення літературного огляду.	17.09.2021	виконано
3.	Лазерна обробка зразків.	20.09.2021	виконано
4.	Рентгенографічний аналіз зразків	11.10.2021	виконано
5.	Металографічний аналіз зразків	29.10.2021	виконано
6.	Вимірювання мікротвердості	15.11.2021	виконано
7.	Оформлення дипломної роботи	26.11.2021	виконано
8.	Корегування дипломної роботи згідно вимогам ГОСТів.	1.12.2021	виконано

Студент _____
(підпис)

Смурова Н.В.
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи _____
(підпис)

В.В. Гіржон
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____
(підпис)

Смоляков О.В.
(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Отримання високоентропійних покриттів методом лазерного легування»: 57 с., 16 рис., 4 табл., 62 джерела.

ЛАЗЕРНЕ ЛЕГУВАННЯ, ТВЕРДОРОЗЧИННЕ ЗМІЦНЕННЯ, СПОТВОРЕННЯ ГРАТКИ, ПАРАМЕТР ГРАТКИ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ФАЗОВИЙ СКЛАД.

Об'єкти дослідження – структура високоентропійних покриттів AlCrCuFeNi та $\text{AlCrCu}_2\text{FeNi}$, отриманих методом лазерного легування.

Мета роботи – дослідження структури та фазового складу отриманих високоентропійних покриттів, виявлення структурних змін внаслідок підвищення вмісту міді.

Метод дослідження – металографічний, рентгенівський фазовий та дюрOMETричний. За допомогою наведених методів була досліджена структура зразків після лазерного легування та лазерного оплавлення, виявлені зміни у фазовому складі внаслідок підвищення вмісту міді. Встановлено, що лазерне легування алюмінію сумішшю порошків хрому, міді, заліза та нікелю дозволяє отримати високоентропійні поверхні з високими механічними властивостями за рахунок утворення тведих розчинів заміщення з ґраткою типу B2.

SUMMARY

Master's qualifying paper «Obtaining high-entropy coatings by laser alloying»: 56 pages, 16 figures, 4 tables, 62 references.

LASER ALLOYING, SOLID SOLUTION HARDENING, LATTICE DISTORTION, LATTICE PARAMETER, MICROHARDNESS, PHASE COMPOSITION.

The objects of the study are high-entropy coatings AlCrCuFeNi and AlCrCu₂FeNi obtained by laser alloying.

The aim of the study is researching the phase composition and mechanical properties of high-entropy coatings obtained by laser alloying, investigating the crystal structure evolution for coatings with different copper content.

The methods of research are metallographic, X-ray phase and dyrometric. With the help of the above methods, the structure of the samples in the initial state and after laser treatment under the modes of melting and pre-melting in different gas environments was investigated. It was established that the laser alloying of aluminium with mixture of chrome, copper, iron and nickel powders is effective method for obtaining high-entropy coating with desirable mechanical properties because of formation of solid solution phase with B2 crystal structure.

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
Реферат.....	4
Summary.....	5
Скорочення та умовні позначення.....	7
Вступ.....	8
1. Літературний огляд.....	9
1.1 Поняття про високоентропійні сплави та їх властивості.....	9
1.2 Критерії утворення високоентропійних сплавів.....	12
1.2.1 Ентропія змішування ΔS_{mix}	13
1.2.2 Ентальпія змішування ΔH_{mix}	14
1.2.3 Різниця атомних радіусів δ	15
1.2.4 Термодинамічний параметр Ω	15
1.2.5 Параметр φ	16
1.2.6 Концентрація валентних електронів.....	17
1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів.....	18
1.3.1 Вакуумна дугова плавка.....	18
1.3.2 Метод механічного сплавлення.....	19
1.3.3 Метод магнетронного розпилення.....	21
1.3.4 Методи отримання ВЕСів з використанням лазерного випромінювання.....	23
1.4 Особливості процесів структуроутворення високоентропійних сплавів під дією лазерного випромінювання.....	24
1.4.1 Перехід від стовпчастої форми зерен до рівноосних.....	27
1.4.2 Зміна типу кристалічної ґратки твердого розчину.....	28
1.4.3 Розподіл елементів у ванній розплаву.....	28
2. Матеріали і методи дослідження.....	29
3. Результати та їх обговорення.....	37
Висновки.....	49
Список використаних джерел.....	50

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- ВЕС – високоентропійні сплави
- ОЦК – об'ємноцентрована кубічна гратка
- ГЦК – гранецентрована кубічна гратка
- РФА – рентгенівський фазовий аналіз
- ЛЛ – лазерне легування
- ЛО – лазерне оправлення
- ЗЛЛ – зона лазерного легування
- Q – густина потужності лазерного випромінювання
- τ – тривалість імпульсу
- λ – довжина хвилі рентгенівських променів
- H_μ – мікротвердість

ВСТУП

Сучасний розвиток техніки висуває нові вимоги до конструкційних матеріалів. Одним із ефективних методів підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей деталей є заміна традиційних конструкційних матеріалів на нові перспективні матеріали. До таких матеріалів належать високоентропійні сплави.

Високоентропійні сплави – це сплави, що містять у своєму складі п'ять і більше металевих елементів (зазвичай від п'яти до тринадцяти) в еквімолярних або майже еквімолярних співвідношеннях і відрізняються від традиційних сплавів високою ентропією змішування.

Високоентропійні сплави можуть застосовуватися в умовах ударних, динамічних навантажень, тертя, підвищених температур. Властивості високоентропійних сплавів роблять їх потенційно придатними для виготовлення інструментів, прес-форм і штампів, форм для литва, деталей печей, які вимагають високої міцності, термостійкості, опору окисленню і зносу. ВЕСи мають високу корозійну стійкість і можуть бути використані як антикорозійні високоміцні матеріали для виготовлення деталей обладнання, що експлуатуються в морській воді, на підприємствах хімічної промисловості або в умовах інших агресивних середовищ.

ВЕСи мають перспективу практичного застосування в якості термо-, корозійно-, зносостійких та функціональних покриттів. Лазерне легування є одним з методів, що дозволяє отримати високоентропійні покриття з дисперсною структурою та міцним металургічним зв'язком. Тому метою роботи є вивчення структурного стану, фазових перетворень та дослідження механічних властивостей покриттів отриманих даним методом, встановлення залежності між структурними змінами та хімічним складом покриттів.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Поняття про високоентропійні сплави та їх властивості

Традиційні сплави зазвичай складаються з базового елемента що додатково легується малими долями інших з метою впливу на структуру і, як наслідок, одержання бажаних властивостей. Однак таке уявлення про сплави не є універсальним, оскільки концепція базового елемента не розглядає існування багатоконпонентних сплавів, що активно досліджуються у останні роки.

ВЕС визначають як сплави з щонайменше 5 основних металічних елементів, вміст кожного з яких складає 5-35% (ат.). До таких сплавів можуть входити і другорядні елементи, що складають менше 5% (ат.). Таким чином визначення ВЕС можна записати у наступному вигляді:

$$n_M \geq 5, 5\%(at.) \leq c_i \leq 35\%(at.) \quad (1.1)$$

$$n_m \geq 0, c_j \leq 5\%(at.)$$

де n_M та n_m кількість основних та другорядних компонентів, відповідно, c_i та c_j їх вміст у атомних долях [1].

Характерною особливістю ВЕСів є наявність у фазовому складі одного або декількох багатоконпонентних твердих розчинів заміщення на основі щільноупакованих високосиметричних ґраток, в яких атоми складових елементів мають рівну ймовірність зайняти той чи інший вузол. Розрізняють ВЕС з ОЦК структурою (як правило, характеризуються високою твердістю), ВЕС з ГЦК структурою (як правило, мають високу міцність та пластичність) та ВЕС з ГЦУ структурою [2]. Типовими представниками ВЕС з ОЦК ґраткою є сплави систем Mo–Nb–Ta–W, Mo–Nb–Ta–W–V [3, 4]. Формування структури ГЦК характерне

для ВЕС на основі системі Co–Cr–Cu–Fe–Ni, Co–Cr–Fe–Mn–Ni [5, 6]. ВЕС з ГЩУ граткою зазвичай утворюються на основі рідкісноземельних металів.

Існують також ВЕС, фазовий склад яких представлено двома твердими розчинами. Так, наприклад, тверді розчини з гратками ОЦК+ГЦК утворюються у ВЕС на основі системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni, а для сплавів системи Co-Cr-Fe-Ni характерне утворення твердих розчинів з гратками ГЦК + ГЩУ.

Причиною утворення твердих розчинів заміщення у ВЕС є мінімізація вільної енергії внаслідок ефекту високої ентропії змішування. Вільна енергія визначається як

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.2)$$

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування,

T – абсолютна температура.

Як видно з рівняння, ΔG визначається ΔH_{mix} і ΔS_{mix} при заданій температурі. Відомо, що ΔH_{mix} вказує на тенденцію до впорядкування або кластеризації, а ΔS_{mix} при даній температурі вказує на тенденцію до утворення твердорозчинних фаз [7]. Таким чином, утворення характерних для ВЕСів твердих розчинів обумовлено в більшому ступені ентропією змішування за рахунок високого значення T на початку процесу кристалізації, при досягненні ΔS_{mix} певного значення.

Типові значення ентропії змішування ВЕСів знаходяться у діапазоні $1.5...3R$, де R – універсальна газова стала.

ВЕС характеризуються високою твердістю в литому та відпаленому станах, яка становить $560...1100$ HV [7, 9], високою міцністю, що зазвичай знаходиться у діапазоні значень $700...2600$ МПа [7, 8], зносостійкістю, стійкістю до знеміцнення та термічною стабільністю в широкому діапазоні температур, що робить такі сплави перспективними матеріалами у галузях авіакосмічного та енергетичного машинобудування, приладобудування та ін. [1, 9, 10].

Механічні властивості ВЕС обумовлені спотвореннями кристалічної ґратки, що є характерною особливістю даного виду сплавів. Комбінування складових елементів з різними атомними радіусами, енергіями зв'язку та типами кристалічних структур приводить до значних спотворень ґратки, що істотно впливає як на структуру, так і на властивості одержуваних сплавів. Навіть за наявності спотворень ґратки менше ніж 5%, спостерігаються ефекти, які є прямим їх наслідком [11]. Так, процес руху дислокацій у багатокомпонентних твердих розчинах істотно відрізняється від аналогічного процесу у традиційних сплавах.

Локальні спотворення ґратки призводять до значних відмінностей у ширині дисоціації дислокацій та появи енергетичних бар'єрів, що ускладнюють рух дислокацій [2]. Окрім цього, дана особливість посилює електронне та фононне розсіювання, що приводить до зниження електропровідності та теплопровідності, а також викликає ефект дифузного розсіювання рентгенівських променів, що на рентгенограмі відображається у зменшенні інтенсивності (рисунки 1.1) [12]. До того ж, такі особливості кристалічної структури впливають на протікання дифузійних процесів.

Термічна стабільність ВЕСів у широкому діапазоні температур виникає внаслідок сповільненої дифузії [2, 13]. Вище було відзначена відмінна риса ВЕСів, а саме – кожен атом складового елементу має однакову ймовірність зайняти вузол кристалічної ґратки. Через різномірність атомів потенціальна енергія між вузлами кристалічної ґратки змінюється. До того ж, менш «активні» елементи, наприклад, з більш високою температурою плавлення, мають меншу ймовірність зайняти рівновіддалену вакансію, ніж атоми металів, з нижчою температурою плавлення.

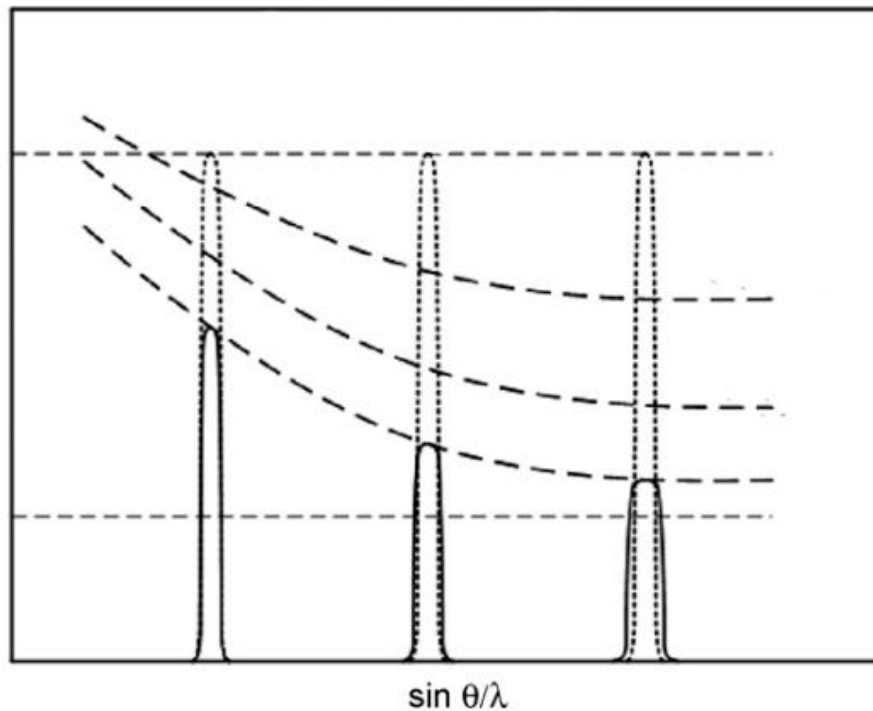


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення характерної для ВЕС дифракційної картини [12]

Таким чином, флуктуації потенціальної енергії міжатомного зв'язку значно впливають на кінетику дифузії та енергію її активації. Відповідно, коефіцієнт дифузії у ВЕС набагато нижче ніж у традиційних сплавах. Дана особливість обмежує швидкість росту зерен та запобігає утворенню крихких інтерметалідних сполук [8, 14].

1.2 Критерії утворення високоентропійних сплавів

В багатокомпонентних сплавах можуть формуватися не тільки характерні для ВЕСів тверді розчини, але й інтерметалідні сполуки, нанокристалічні та аморфні фази. Окрім того, тип ґратки отриманих твердих розчинів визначає ряд властивостей даних сплавів. З огляду на це, використовують критерії

формування ВЕСів, що дозволяють визначити фазовий склад багатокомпонентного сплаву.

Існують три основних критерії формування ВЕСів – ентропія змішування ΔS_{mix} , ентальпія змішування ΔH_{mix} та різниця атомних радіусів δ [15, 16, 17]. Розглянемо кожен з цих критеріїв.

1.2.1 Ентропія змішування ΔS_{mix}

Одним з основних критеріїв стабілізації твердого розчину є ентропія змішування, що виникає в наслідок значної кількості різних компонентів.

Оцінити ентропію змішування сплаву деякої системи можна за допомогою статистичних методів. Згідно з гіпотезою Больцмана про взаємозв'язок між ентропією та кількістю компонентів у системі

$$\Delta S_{mix} = R \ln w \quad (1.3)$$

де R – універсальна газова стала,

w – кількість можливих мікростанів системи [16].

Таким чином, зміна конфігураційної ентропії для молю речовини в процесі утворення твердого розчину з n елементів, молярна доля кожного з яких c_i , становить

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_j \quad (1.4)$$

В таблиці 1.2 наведено розраховані значення ентропії змішування для різного числа компонентів з урахуванням існуючого обмеження: можна побачити, що кожний наступний компонент після 13-го збільшує значення ΔS_{mix} лише на $0.06R$. Подальше збільшення числа компонентів не приводить до значної зміни конфігураційної ентропії [5].

Таблиця 1.2 – Ентропія змішування багатокomпонентних сплавів [1]

N	1	2	3	4	5	6	7	8
ΔS	0R	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	1.95R	2.08R
N	9	10	11	12	13	14	15	20
ΔS	2.2R	2.3R	2.4R	2.49R	2.57R	2.64R	2.71R	3R

1.2.2 Ентальпія змішування ΔH_{mix}

Ентальпія змішування визначає «сумісність» хімічних елементів, їх здатність до утворення твердих розчинів.

Значення ентальпії змішування визначається як:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n c_i c_j \Omega_{ij} \quad (1.5)$$

де $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$,

ΔH_{mix}^{AB} – ентальпія змішування бінарного сплаву, складеного з і-того та j-того компонентів.

Схильність до утворення простих твердих розчинів заміщення демонструють сплави з ентальпією змішування, що знаходиться в діапазоні значень $-11.6 < \Delta H_{mix} < 3.2$ КДж/моль [17].

Обмеження, що накладаються на величину ентальпії змішування, обумовлені тим, що при значеннях $\Delta H_{mix} > 3.2$ КДж/моль для сплаву буде характерним протікання процесу сегрегації та можливе розшарування сплаву. З іншого боку, значення ентропії змішування менше за -11.6 КДж/моль є більш сприятливим для утворення інтерметалідних сполук та впорядкованих твердих

розчинів в структурі багатокомпонентного сплаву [16, 17]. Таким чином, за значних від'ємних значень ентальпії змішування багатокомпонентний сплав матиме схильність до переходу у нерівноважний стан.

1.2.3 Різниця атомних радіусів δ

Середня різниця атомних радіусів для ВЕСів визначається за формулою:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.6)$$

де $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i та r_i відповідно %(ат.) та атомний радіус i -того компонента [18].

Так, при значенні $\delta < 4.6\%$ структура сплаву являє собою твердий розчин. Ступінь спотворення кристалічної ґратки також може бути визначеним за значенням параметру δ : чим вищим є значення δ , тим більш спотвореною є ґратка [5].

Згідно з експериментальними даними, описані вище критерії формування ВЕСів не є досконалими, оскільки за їх допомогою не завжди вдається точно передбачити можливість утворення типових для ВЕСів твердих розчинів [19]. У зв'язку з цим було запропоновано ряд додаткових критеріїв, розглянемо деякі з них.

1.2.4 Термодинамічний параметр Ω

Для прогнозування утворення твердих розчинів у ВЕСах використовують термодинамічний параметр Ω , що визначається як

$$\Omega = \left| T_m \Delta S_{mix} / \Delta H_{mix} \right|, \quad (1.7)$$

де $T_m = \sum_{i=1}^n X_i (T_m)_i$ – температура плавлення багатоконпонентної системи, обчислена за правилом сумішей,

$(T_m)_i$ – температура плавлення i -того компоненту системи [19].

За даним критерієм формування типових для ВЕСів твердих розчинів заміщення відбувається за умови, що $\Omega \geq 1.1\%$, а $\delta \leq 6.6\%$. Таким чином, Ω дозволяє об'єднати ентропію та ентальпію змішування в один загальний параметр.

1.2.5 Параметр φ

Формула (1.3) описує ентропію системи ідеального розчину, що складається з атомів однакового розміру та не враховує щільності пакування, що спричиняє розходження теоретичних розрахунків з експериментальними даними. Згідно з [19], повну ентропію змішування для системи, що складається з твердих сфер різних радіусів, можна визначити як

$$S_T = S_c(c_i) + S_E(c_i, r_i, \xi) \quad (1.8)$$

де $S_c(c_i) = -R \ln c_i$, що є еквівалентом (2.2), а $S_E(c_i, r_i, \xi)$ – залишкова ентропія змішування, що є функцією складу, різниці атомних радіусів компонентів та щільністю пакування, відповідно.

Виходячи з того, що повна конфігураційна ентропія S_T складається з конфігураційної ентропії ідеальної розчину S_c і залишкової ентропії змішування S_E , обумовленої розташуванням атомів та різницями атомних радіусів, в [19] було запропоновано параметр φ , що визначається як

$$\varphi = S_c - S_H / |S_E| \quad (1.9)$$

де $S_H = |\Delta H_{mix}|/T_m$ додаткова ентропія, що є функцією ентальпії [19].

Чим вище значення φ , тим вища ймовірність формування однофазного твердого розчину для ВЕСів. Так, тверді розчини будуть формуватися лише за умови досягнення даним параметром критичного значення $\varphi_c = 20$. У випадках, коли $\varphi < \varphi_c$, утворюється багатофазна або аморфна структура [19].

1.2.6 Концентрація валентних електронів

Для ВЕСів параметр концентрації валентних електронів визначається як

$$VCE = \sum_{i=1}^n c_i (VCE)_i \quad (1.10)$$

де $(VCE)_i$ – концентрація валентних електронів i -того компонента сплаву [1].

Означений критерій дає можливість прогнозувати тип ґратки твердого розчину. Вважається, що утворення ГЦК твердого розчину реалізується за умови, що $VCE \geq 8.6$. Оптимальне ж значення даного параметру для твердого розчину з ОЦК структурою становить $VCE < 6.87$. Проміжний діапазон значень $6.87 < VCE < 8.6$ характерний для подвійної структури ОЦК+ГЦК [2, 19].

Окрім того, за правилом Юм-Розері, максимальна розчинність досягається у випадку, коли елементи з близькою концентрацією валентних електронів мають однакову валентність. При близьких значеннях концентрації валентних електронів між компонентами сплаву зростає стабільність твердорозчинної фази за рахунок впорядкування міжатомних зв'язків. І навпаки, за умови існування певної різниці між концентрацією валентних електронів, зв'язки між атомами компонентів є менш впорядкованими, внаслідок чого стабільність твердого розчину зменшується та зростає ймовірність утворення інтерметалідних сполук [20].

1.3 Методи отримання високоентропійних сплавів

Методи виготовлення ВЕСів основані на технологіях, що вже використовуються для отримання традиційних сплавів, однак, в більшості випадків, між ними існують суттєві відмінності. Умовно методи виготовлення ВЕСів поділяють на три групи: плавка та лиття, порошкова металургія та отримання тонких плівок [2]. Розглянемо найбільш розповсюджені з них.

1.3.1 Вакуумна дугова плавка

Вакуумно-дугова плавка здійснюється під дією високих температур, що виникають у зоні електричної дуги. Вакуумно-дугові печі дозволяють отримати матеріали з низьким вмістом газів і неметалевих включень, високу однорідність і щільність злитка за рахунок спрямованої кристалізації розплаву [2]. Розрізняють вакуумно-дугові печі прямої та непрямої дії. У печах прямої дії дуга утворюється між звичайним електродом і електродом, виготовленим з ВЕС необхідного складу. В печах непрямої дії нагрівання металу відбувається випромінюванням, дуга утворюється між двома електродами. З метою досягнення сплавом гомогенності, зразки переплавляють 5-7 разів [2]. ВЕСи виготовлені даним методом були досліджені у роботі [21]. Еквімолярний жаротривкий сплав NbZrTiCrAl був виготовлений за допомогою вакуумно-дугового плавлення, вивчені мікроструктура та ступінь окислення при температурах 1073 К, 1273 К та 1473 К. Фазовий склад отриманого зразка представлений єдиним твердим розчином з ОЦК ґраткою.

ВЕС AlCoCuFeNiCr отримували методом дугового плавлення компонентів в атмосфері аргону в роботі [22]. Результати фазового рентгенівського аналізу вказують на формування неупорядкованих розчинів з ОЦК та ГЦК ґратками. Мікроструктура сплаву має дендритний характер, Причому, дендритні зерна є

ОЦК-фазою, а міждендритна область є твердим розчином з ГЦК ґраткою, збагаченим Cu.

В роботі [23] були виготовлені та досліджені ВЕСи $Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$) методом вакуумної дугової плавки, обговорено вплив вмісту Si на мікроструктуру та механічні властивості. В отриманих зразках досліджуваного сплаву сформувалась ГЦК+L1₂ структура, однак за значень $x=0.1, 0.2$ спостерігалась поява незначної кількості включень фази з ОЦК структурою. Дослідження зразків з різним вмістом кремнію виявило збільшення твердості, межі текучості та межі міцності зі збільшенням значення x . Так для зразка $x=0.2$ дані механічні характеристики складають 334 HV, 588 МПа та 3074 МПа відповідно. Результати експериментальних досліджень вказують на те, що основним механізмом зміцнення у даних зразках є формування додаткової твердорозчинної фази з ОЦК ґраткою.

1.3.2 Метод механічного сплавлення

Одним з розповсюджених способів отримання ВЕСів з однорідною мікроструктурою є механічне сплавлення. Дана технологія полягає у механічній обробці порошкової суміші компонентів в високоенергетичних шарових млинах протягом тривалого проміжку часу. При цьому відбуваються періодичні процеси руйнування частинок та їх холодного зварювання, що дозволяють отримати гомогенний порошковий матеріал [24]. Методом механічного сплавлення були отримані еквімолярні та нееквімолярні ВЕСи. Сплави виготовлені даним методом проявляють схильність до утворення аморфної структури [25].

У роботі [26] після успішного синтезу сплаву AlFeTiCrZnCu методом механічного сплавлення, нанопорошки були оброблені методами холодного пресування, спікання, вакуумного гарячого пресування та гарячого ізостатичного пресування з метою забезпечення стабільності структури та визначення найбільш ефективної техніки обробки ВЕСів, що отримують методом механічного сплавлення.

Обробка нанокристалічних ВЕСів, отриманих методом механічного сплавлення, та дослідження їх властивостей було здійснено у [27]. У даній роботі розглядається виготовлення еквіатомного ВЕС системи Cu-Ni-Co-Zn-Al-Ti та його дослідження методами рентгенівської дифракції, скануючої електронної мікроскопії та трансмісійної електронної мікроскопії. Структура отриманого даним методом сплаву була представлена переважно твердим розчином з ОЦК ґраткою, лінійні розміри кристалітів якого не перевищували 10 нм. Сплав характеризується термічною стабільністю при температурах до 1073 К, оскільки його структурні властивості зберігались у даному температурному діапазоні. Порошок даного сплаву було оброблено методом вакуумного гарячого пресування за температури 1073 К під тиском 30 МПа до густини 99.95%. Твердість та опір стисканню сплаву становлять 7.55 та 2.36 ГПа відповідно.

В роботі [28] експериментально досліджена еволюція мікроструктури шестикомпонентного сплаву на основі Ni, Co, Mo, Al, Fe, Cu. Для сплаву системи Ni-Co-Al-Fe-Cu виявлено переважаюче формування фази з ГЦК структурою. Поступове додавання Mo та збільшення часу механічної обробки у високоенергетичному шаровому млині сприяло утворенню аморфної структури, зменшенню розміру кристалітів та формуванню фази з ОЦК ґраткою.

Еквіатомний сплав системи Co-Cr-Fe-Ni-Mn отриманий методом механічного сплавлення та подальшого іскрового плазмового спікання досліджено у роботі [29]. В наслідок обробки у високоенергетичному млині протягом 60 год. отримали тверді розчини з ОЦК та ГЦК ґратками з однорідною мікроструктурою, розмір частинок яких становить 10 нм. Виявлено зростання параметру ґратки для обох фаз в наслідок збільшення часу механічної обробки.

1.3.3 Метод магнетронного розпилення

Магнетронне розпилення являє собою метод нанесення тонких плівок ВЕС на підкладку за допомогою катодного розпилення мішені у плазмі магнетронного розряду. Мішень бомбардують високоенергетичними

частинками, в наслідок чого з поверхні вибиваються атоми речовини, які в подальшому осаджуються на підкладинку, утворюючи високоентропійне покриття (рисунок 1.2).

Важливими характеристиками процесу магнетронного розпилення є тиск робочого газу у камері, відстань від мішені до підкладинки, значення потенціалу на підкладинці, діапазон кутів, в якому здійснювалось розпилення. Дані характеристики впливають на властивості отриманих покриттів і дозволяють контролювати такі параметри мікроструктури як розмір зерна та його переважна просторова орієнтація [30].

У [32] тонкі плівки сплавів систему Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni були виготовлені методом магнетронного розпилення з компактованих порошкових мішеней. Чотири мішені з різним складом були розпилені у різних умовах з метою визначити вплив параметрів процесу на якість кінцевого матеріалу.

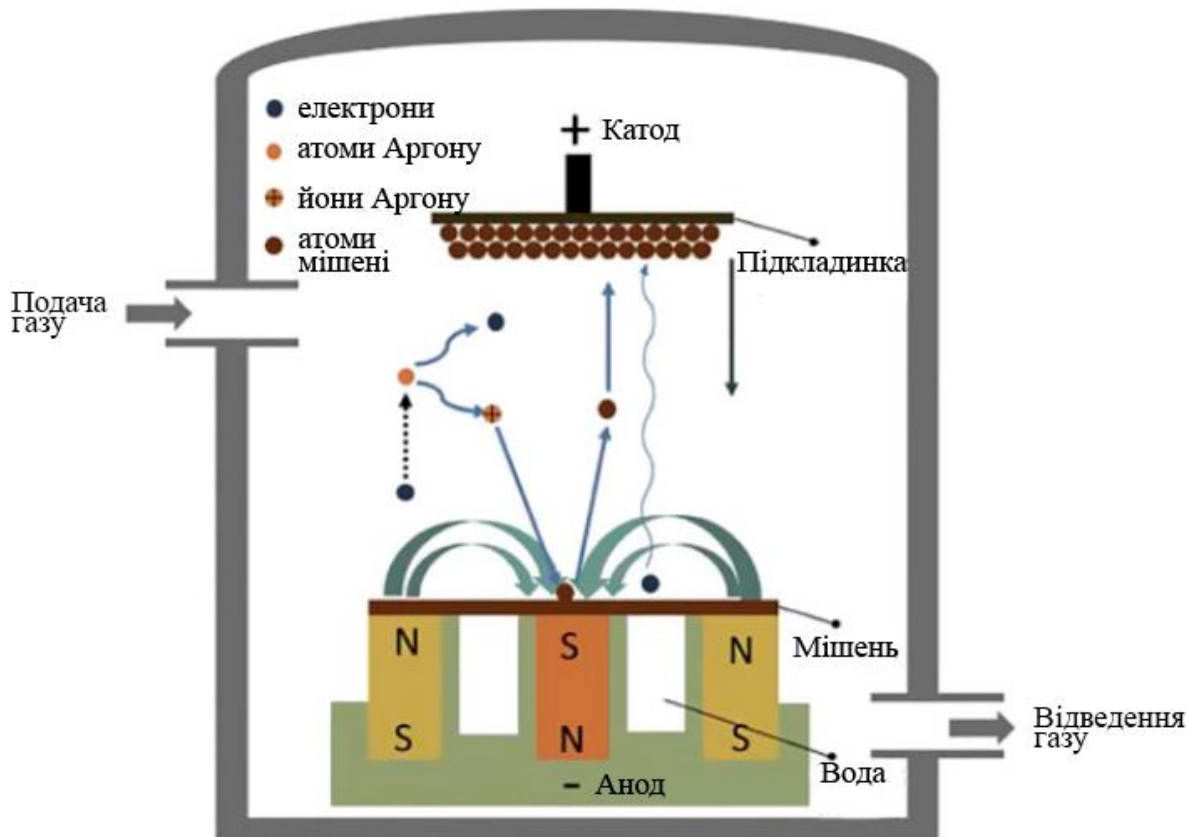


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення процесу магнетронного розпилення [30]

Для дослідження морфології та складу зразків були використані методи енергодисперсної рентгенівської спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії, для вивчення процесів фазоутворення – метод рентгенівської дифракції. В наслідок розпилення отримали однофазний твердий розчин Al-(CoCrCuFeNi). При збільшенні концентрації елементу з найбільшим атомним радіусом можливий перехід від ГЦК до ОЦК ґратки та формування другої фази. Даний перехід імовірно відбувається при критичному спотворенні кристалічної ґратки.

Метод магнетронного розпилення, хоча і є одним з найбільш розповсюджених методів отримання високоентропійних покриттів, має такі недоліки: 1) значні втрати матеріалу мішені; 2) забруднення покриття залишковими газами у камері; 3) складність рівномірного нанесення покриттів на зразки з рельєфною поверхнею; 5) недостатня термічна стабільність покриття; 6) недостатня адгезія покриття 7) низька щільність покриття (наявність пор та пустот) [33].

1.3.4 Методи отримання ВЕСів з використанням лазерного випромінювання

Методи засновані на застосуванні лазерного випромінювання, зокрема лазерне наплавлення та лазерне легування, на відміну від перерахованих вище методів, є високотехнологічними та дозволяють отримувати покриття на поверхнях деталей зі складною конфігурацією. Окрім того, методам лазерної обробки властиві такі риси як висока тепловіддача, значні швидкості охолодження та економність процесу. Даний метод обробки сприяє міцному з'єднанню матриці з нанесеним матеріалом, утворенню більш рівномірної мікроструктури у порівнянні з іншими способами отримання високоентропійних покриттів [34, 35].

Метод лазерного наплавлення полягає в формуванні на поверхні підкладки шару багатокомпонентного сплаву з присадкового матеріалу. При лазерному наплавленні матеріал підкладки та присадковий матеріал локально нагріваються та плавляться під дією лазерного випромінювання, утворюючи високоентропійне покриття (рисунок 1.3). Покриття виготовлені даним методом мають зональну структуру, так виділяють зону наплавлення, зону зв'язку та зону термічного впливу [2].

Високоентропійні покриття сплаву FeCoNiCrCu виготовлені методом лазерного наплавлення у роботі [37]. Отриманий багатокомпонентний сплав є однофазним твердим розчином з ГЦК ґраткою. Металографічне дослідження зразків виявило, що мікроструктура зразка представлена стовпчастими та рівноосними кристалітами.

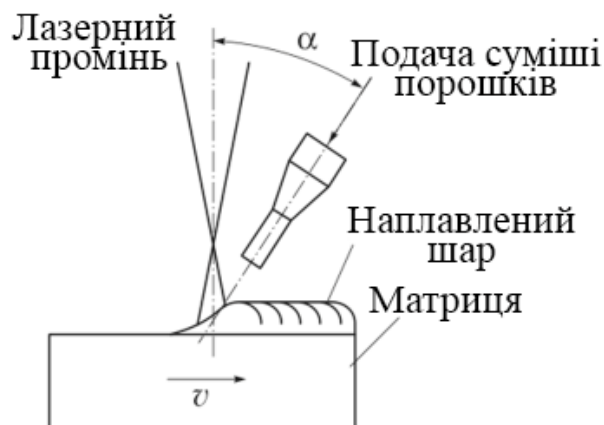


Рисунок 1.3 – Схема процесу лазерного наплавлення [36]

Мікротвердість зразка становить 375HV, що майже в 2 рази перевищує твердість сплаву даного складу, виготовленого методом вакуумного дугового плавлення.

У [38] роботі вивчено вплив вмісту Mo на структуру та властивості ВЕСів отриманих методом лазерного наплавлення. Досліджувані сплави $Al_2CrFeNiMo_x$ утворені двома простими твердорозчинними фазами з ОЦК ґраткою. Зона наплавлення переважно складається з рівноосних кристалітів. Виявлена

присутність евтектичної мікроструктури у міждендритних областях сплаву $x=2$. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Мо у складі сплаву, твердість зростає до 678 HV, що в три рази більше за твердість підкладки.

Шестикомпонентний сплав CoCrFeNiTiAl отриманий на поверхні зразка сталі марки AISI1045 за допомогою лазерного наплавлення досліджений у роботі [39]. Розглянуто вплив алюмінію на формування фаз, мікроструктуру та властивості ВЕСів в умовах нерівноважної кристалізації. На основі отриманих результатів встановлено, що збільшення вмісту алюмінію від 0 до 0.5, приводять до зміни фазового складу з однієї твердорозчинної фази з ГЦК ґраткою до двох твердих розчинів з ОЦК ґратками та незначною кількістю фаз Лавеса. Внаслідок більшого атомного радіусу Al збільшення його вмісту підвищує ступінь спотворення ґратки та приводить до поступового зменшення кількості однієї з ОЦК фаз та фаз Лавеса. Окрім того спостерігається зменшення розміру зерен при збільшенні вмісту Al.

У процесі лазерного легування на поверхні підкладки утворюється ванна розплаву, де матеріал підкладки виступає одним з компонентів сплаву наряду з лігатурою. Процес лазерного легування схематично зображено на рисунок 1.4.

В результаті переміщення джерела тепла відносно поверхні зразка на останній формується шар зі зміненими фізико-хімічними властивостями. Даний метод дозволяє отримувати покриття, що характеризуються міцністю з'єднання легованого шару та матриці, високою дисперсністю та мінімальною зоною термічного впливу [41, 42, 43].

У роботі [44] високоентропійне покриття сплаву FeCoCrAlCu товщиною 800 мкм було отримано у приповерхневому шарі зразка сталі марки Q235 шляхом лазерного легування. З метою гомогенізації сплаву було додатково оброблено поверхню отриманого зразка, оскільки методом рентгенівського фазового аналізу було виявлено присутність інтерметалідних сполук. Отриманий багатоконпонентний сплав складається з твердорозчинної фази з ОЦК ґраткою, а значення мікротвердості перевищують 826 HV.

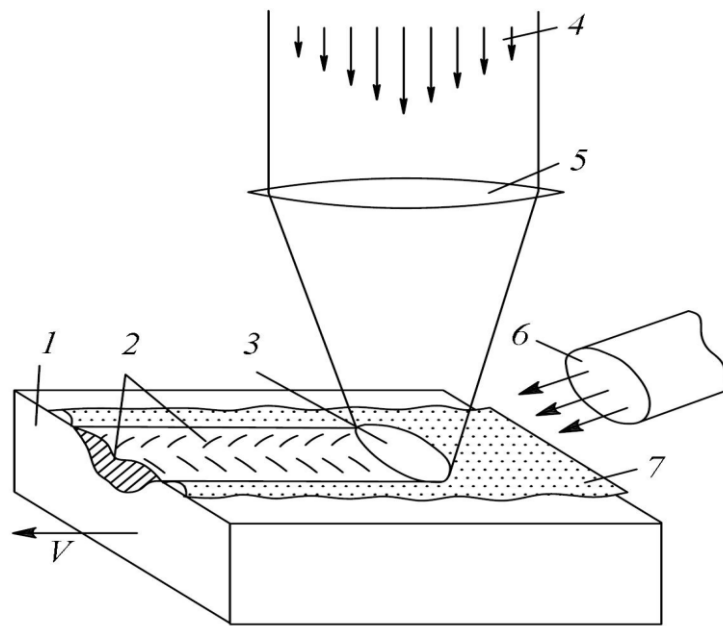


Рисунок 1.4 – Схема процесу лазерного легування [40]:

1 – зразок, що рухається зі швидкістю v ; 2 – легована доріжка; 3 – ванна розплаву; 4 – лазерний промінь; 5 – фокусуєча система; 6 – подача захисного газу; 7 – легуюча обмазка

Високоентропійне покриття системи Ni-Cr-Ti-V-Al виготовлене методом лазерного легування було досліджено у роботі [45]. Фазовий склад отриманого сплаву представлений високоентропійною ОЦК матрицею з включеннями сполук $(Co, Ni)Ti_2$ та ГЦУ фази, що є характерною для α -Ti.

Методом лазерного легування було отримано високоентропійне покриття сплаву $FeCoCrAlCuV_xNi$ високої якості у [46]. Досліджені еволюція фазового складу з однофазного твердого розчину з ГЦК граткою до двох твердорозчинних фаз з гратками ОЦК+ГЦК за мірою зростання кількості V у складі сплаву. Мікроструктура отриманих зразків має характерний перехід від стовпчастих кристалітів, які сформувались на дні ванни розплаву, до рівноосних кристалітів у приповерхневому шарі, що є наслідком різниці у швидкостях охолодження у різних областях ванни розплаву.

1.4 Особливості процесів структуроутворення високоентропійних сплавів під дією лазерного випромінювання

Висока швидкість охолодження, характерна для лазерної обробки, підвищує гомогенність матеріалу, приводить до зменшення розмірів зерен та формування покриттів з більш високою густиною та меншою кількістю пор та пустот [44, 47]. В наслідок чого є менш імовірною поява мікротріщин, що позитивно впливає на механічні властивості високоентропійних покриттів.

Високі швидкості охолодження обмежують протікання дифузійних процесів та зародження і зростання крихких інтерметалідних фаз. Таким чином, ВЕС виготовлені методом лазерного легування мають більш високу твердість, ніж синтезовані іншими методами ВЕС з ідентичним хімічним складом [48]. Окрім того, за кристалізації багатокomпонентних сплавів у нерівноважних умовах проявляються специфічні ефекти, що впливають на морфологію, фазовий склад та властивості високоентропійних покриттів, що будуть розглянуті нижче.

1.4.1 Перехід від стовпчастої форми зерен до рівноосних

У процесі кристалізації формуються стовпчасті або рівноосні кристаліти. При умовах кристалізації близьких до ізотермічних, формуються рівноосні зерна. Стовпчаста ж форма кристалів утворюється при нерівномірно спрямованому процесі тепловідведення. Перехід від зони стовпчастих кристалів до неорієнтованих пов'язаний з величиною температурного градієнта в розплавленій частині вилівка поблизу фронту кристалізації. Зазначений перехід відбувається при досягненні цим градієнтом деякого мінімального значення. При збільшенні швидкості охолодження товщина зони стовпчастих кристалів зростає [49].

У ВЕСах, виготовлених методами лазерної обробки, перехід від зони стовпчастих кристалітів до рівноосних має характерні особливості. У

високоентропійних покриттях виготовлених даним методом у сплавах CrMnFeCoNi [50] та $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ [51] стовпчасті кристаліти досягали значно меншої довжини, ніж у покриттях виготовлених іншими методами. В деяких випадках стовпчасті кристаліти були майже повністю витіснені рівноосними.

1.4.2 Зміна типу кристалічної ґратки твердого розчину

Високі швидкості охолодження при лазерній обробці можуть викликати формування структури з двома твердими розчинами з ґратками ГЦК+ОЦК та впливати на кількісне співвідношення фаз з різними кристалічними структурами. Так, наведені у [52] результати досліджень вказують на те, що у ВЕСах системи Ni-Co-Fe-Cr-Ga в наслідок високотемпературної обробки Co, Fe та Cr схильні сегрегувати та утворювати області з ГЦК структурою, а Ni та Ga – області з ОЦК структурою, що не спостерігалось у сплаві даного складу отриманого іншими методами.

1.4.3 Розподіл елементів у ванній розплаву

Турбулентні течії у ванній розплаву є одним з факторів, що викликає хімічну неоднорідність покриття, отриманого методами лазерної обробки. Оскільки коефіцієнт поверхневого натягу є функцією температури, наявність значного градієнту температур породжує ефект Марангоні-Гіббса (рисунок 1.5): під дією сили поверхневого натягу виникає явище термокапілярної конвекції, в наслідок чого відбувається переміщення розплаву лігатури у металічній матриці [53].

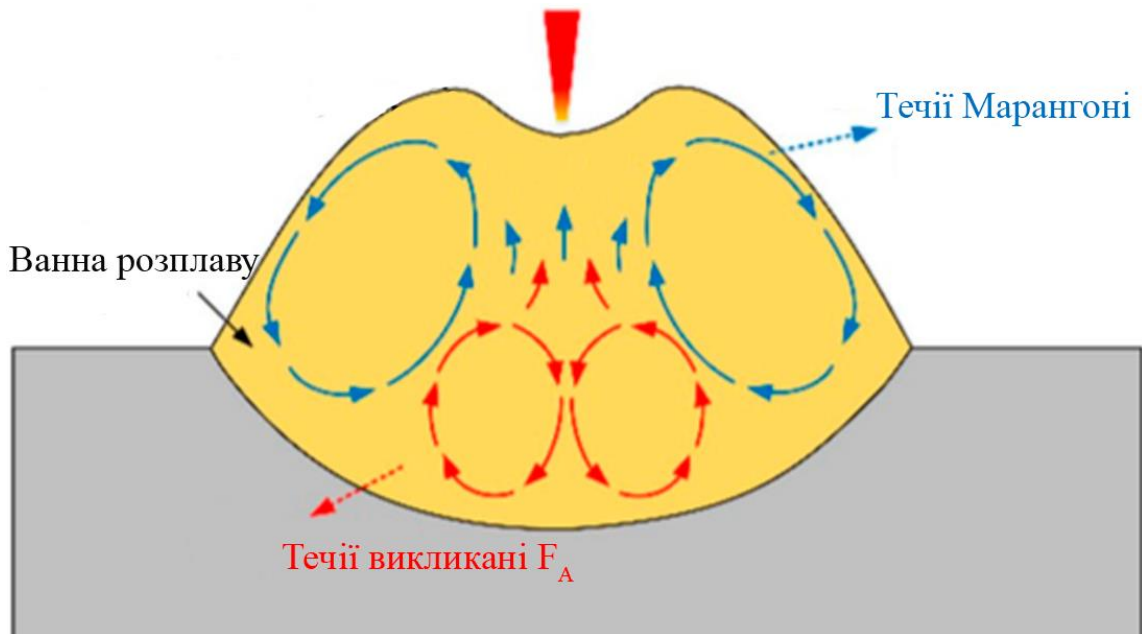


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення потоків, що формуються у ванні розплаву під дією капілярного ефекту [53]

Ближче до дна ванни розплаву утворюються течії, викликані тепловою залежністю сил плавучості (рисунок 1.5), оскільки

$$F_A = -\rho g \beta (T - T_{пл.}) \quad (1.11)$$

де $\rho g \beta$ – добуток густини розплаву, прискорення вільного падіння та коефіцієнта теплового розширення компоненту, відповідно, $T_{пл.}$ – температура плавлення компоненту [53].

На основі літературного огляду можна зробити висновок про те, що на сьогоднішній день активно досліджуються методи отримання ВЕСів. Не зважаючи на те що існує низка термодинамічних параметрів, які дозволяють визначити чи має певна група елементів схильність до утворення багатокомпонентних твердих розчинів заміщення, неможливо точно передбачити результат навіть для рівноважних умов кристалізації. Так схильність групи елементів до утворення характерних високоентропійних фаз може змінюватись в залежності від обраного методу отримання сплаву. Існуючі

на сьогоднішній день дослідження дозволяють припускати, що рівноважність процесу отримання ВЕСів впливає на їх структуру та фазовий склад.

З огляду на перераховані особливості процесів структуроутворення ВЕСів, що отримані під дією лазерного випромінювання, існує потреба у подальшому вивченні сплавів, які виготовляються методами лазерної обробки, зокрема малодослідженим методом лазерного легування. Тому у даній роботі досліджені високоентропійні покриття сплавів системи Al-Cr-Cu-Fe-Ni, отримані методом лазерного легування.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості вихідного матеріалу для досліджень обрано зразки технічно чистого алюмінію А8 (хімічний склад наведений у таблиці 2.1) на основі якого здійснювалось зміцнення поверхні шляхом отримання високоентропійного покриття. На шліфовану поверхню зразків було нанесено шар (150 мкм) суміші порошків елементів Cr, Fe, Ni, Cu у співвідношенні 1:1:1:1 та 1:1:1:2. Методом лазерного легування на поверхні обраних зразків було отримано високоентропійні покриття AlCrCuFeNi AlCrCu₂FeNi.

Таблиця 2.1 – хімічний склад А8 [54]

Al	Fe	Si	Mn	Mg	Інші домішки
99,8	0,12	0.1	0,02	0.02	До 0.02

Лазерне легування відбувалось у захисній атмосфері аргону, з густиною потужності $q = 1,2 * 10^9$ Вт/м², тривалістю імпульсів $\tau = 2,00$ мс та частотою слідування імпульсів $\nu = 2$ Гц.

2.1 Метод якісного рентгенівського фазового аналізу

Якісний рентгенівський фазовий аналіз полягає в ідентифікації кристалічних фаз на основі властивих їм значень міжплощинних відстаней d_{hkl} і відповідних інтенсивностей ліній рентгенівського спектру. Групи атомних площин, що утворюють кристалічну ґратку, мають характерний набір значень міжплощинних відстаней. Значення величини міжплощинних відстаней речовини, що досліджується дозволяє, охарактеризувати її кристалічну ґратку і встановити в багатьох випадках речовину або фазу [54].

Визначення фазового складу сплавів ускладнюється тим, що один і той же максимум може належати одночасно кільком фазам. При цьому найбільш чітко проявляються лінії тих компонентів сплаву, які становлять його основну масу. Тому визначення фазового складу сплаву починають з ідентифікації основної фази.

У методі рентгенівського фазового аналізу, в основі якого полягає явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці, застосовується випромінювання з довжиною хвилі λ порядку величини міжатомних відстаней в кристалі. Якщо будь-який вузол кристалічної ґратки здатний розсіювати падаюче рентгенівське випромінювання, то за певних умов між хвилями, розсіяними окремими електронами за рахунок різниці фаз, виникає сумарна амплітуда розсіювання атомами [55].

Для знаходження умов виникнення дифракційних максимумів кристал можна уявити сукупністю паралельних, рівновіддалених один від одного атомних площин, орієнтація яких в кристалі задається індексами (hkl) . Системам таких площин будуть відповідати певні відстані між сусідніми площинами d_{hkl} міжплощинні відстані. Нехай на одну з таких систем падає під кутом θ рентгенівський промінь (рисунок 2.1). Він буде вільно проходити через одноатомний шар і частково відіб'ється під тим же кутом θ [55].

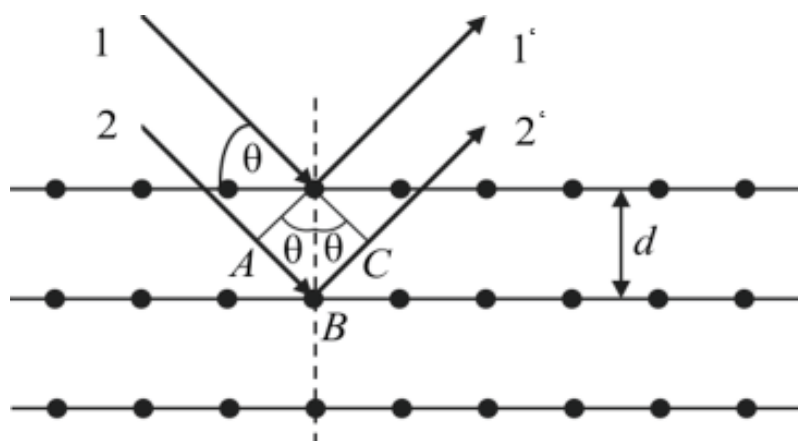


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці [56]

Хвилі, відбиті різними площинами, взаємодіють між собою – інтерферують. ослабленням рентгенівського випромінювання при його проникненні. Результуюча інтерференції когерентних хвиль визначається їх амплітудами і відносними фазами. Амплітуди хвиль, відбитих площинами однієї серії, можна вважати однаковими, якщо знехтувати вглиб кристала.

Відносні фази хвиль залежать від величини міжплощинної відстані $(hkl) d$ і кута падіння променю θ . Так різниця ходу променів 1 і 2 дорівнює:

$$\Delta = AB + BC = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

а їх відносна фаза $\varphi = \Delta/\lambda$ періодична, з періодом λ . У загальному випадку сусідні площини відбивають в різних фазах [56].

Різниця ходу між променями 1 і 1' подвоюється, а між 1 і 2' – потроюється і т. д. У випадку безлічі площин можна підібрати таку віддалену від поверхні площину k , для якої $\Delta = \lambda/2$, тобто вона відбиває в фазі протилежній до фази першої площини: промені 1 і k гасять один одного. Аналогічно гасяться промені 2 і $k + 1$, 1' і $k - 2$ тощо. Тобто інтенсивність результуючої хвилі дорівнює нулю. І лише коли все площині відбивають в одній фазі, а різницю ходу складає ціле число довжин хвиль $\Delta = n\lambda$, відбиті промені будуть підсилювати один одного максимально [55].

Розкривши величину Δ , отримаємо рівняння Вульфа-Бреггів:

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

де n – порядок відбиття.

Запишемо рівняння у вигляді:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = d_{hkl}, \quad (2.3)$$

тоді d_{hkl} – міжплощинна відстань.

Під ідентифікацією максимумів розуміють операцію визначення індексів інтерференції (HKL) кожної лінії рентгенограми. Індеси інтерференції (HKL) дорівнюють добутку індексів сімейства площин (hkl), завдяки відображенню від яких вийшла дана лінія на рентгенограмі, на порядок відображення n .

Так як числа, що утворюють індекси hkl , не можуть мати загального кратного, то, знаючи індекси HKL даної лінії, можна визначити, за рахунок відбиття якого порядку і від яких площин вийшла ця лінія. Так, лінія з індексами HKL , рівними (200), вийшла в результаті відображення другого порядку від площин (100), а лінія (400) – завдяки відображенню четвертого порядку від тих же площин. Лінія (420) – результат відбиття другого порядку від площин (210) і т. д [56].

Індеси інтерференції визначаються з квадратичних формул, для кубічної сингонії така формула має вигляд:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{H^2 + HK + K^2}{a^2}. \quad (2.4)$$

2.2 Визначення параметру кристалічної ґратки

Для вирішення ряду задач пов'язаних з дослідженням металів необхідне максимально точне визначення періоду кристалічної ґратки, оскільки дана величина дозволяє зробити висновки щодо вмісту розчиненого елемента у твердому розчині, визначити структурний тип твердого розчину, виміряти напруження в матеріалі та ін.

В загальному випадку, параметри ґратки визначаються шляхом вимірювання міжплощинних відстаней для ряду ліній з відомими індексами

відбиття hkl . Зі значення міжплощинної відстані за допомогою квадратичних формул, що пов'язують d_{hkl}^2 з періодами ґраток, можна обчислити періоди для всіх кристалографічних систем.

Для кристалів усіх сингоній, окрім кубічної, міжплощинні відстані залежать від усіх параметрів ґратки, тому кількість дифракційних максимумів, за якими визначають параметр, повинна бути не меншою за кількість лінійних параметрів для даної сингонії [56].

Основною задачею є точне визначення кута дифракції, таким чином бажано обирати дифракційні максимуми отримані у області великих кутів, оскільки точність визначення міжплощинних відстаней зростає зі збільшенням кута. Мінімальна похибка вимірювань характерна для кутів $80^\circ \dots 83^\circ$ [55].

На рентгенограмі значення кута 2θ для дифракційного максимуму визначається положенням його центру тяжіння. Для симетричних рефлексів на рентгенограмі проводять ряд прямих, що поєднують точки з однаковою інтенсивністю по відношенню до лінії фону, що знаходяться з різних сторін від максимуму. Отримані відрізки ділять навпіл та через отримані точки проводять пряму, точка перетину якої з лінією максимуму і є центром тяжіння даного рефлексу [56].

В деяких випадках відбувається зміщення центру тяжіння в бік більших значень θ . Для асиметричних рефлексів центр тяжіння визначається за формулою

$$\theta_c = \frac{\int I(\theta)\theta d\theta}{\int I(\theta)d\theta} \quad (2.5)$$

де $I(\theta)$ – функція, що описує профіль дифракційного максимуму, θ_1 та θ_2 – його границі [55].

На практиці, для визначення θ_c проводять лінію фону та знаходять точки $2\theta_1$ та $2\theta_2$, в яких лінія максимуму зливається з фоном. Відрізок від $2\theta_1$ до $2\theta_2$ розбивають на n рівних частин $\Delta 2\theta$ (рисунок 2.2).

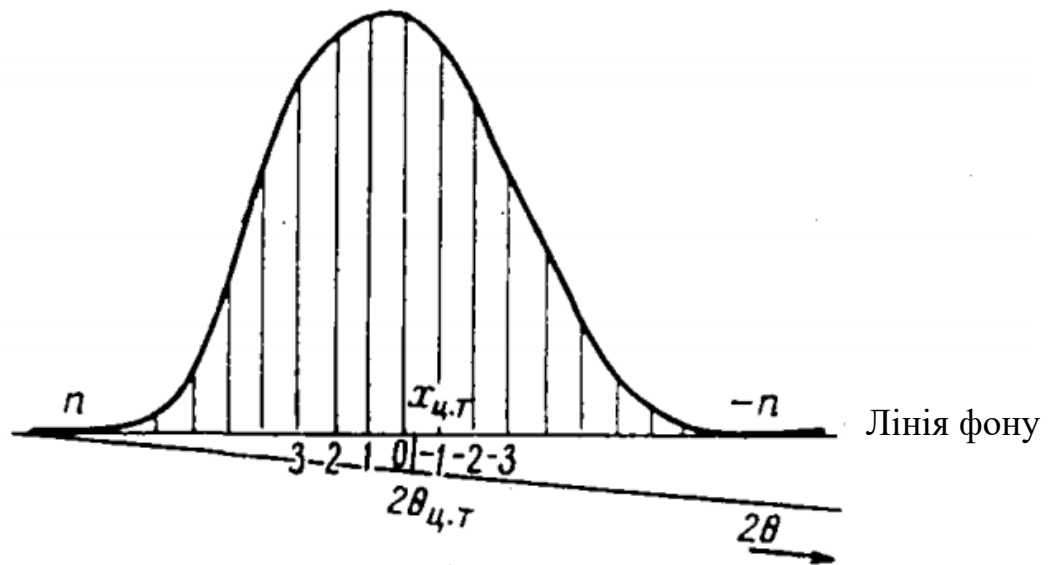


Рисунок 2.2 – Визначення центру тяжіння дифракційного максимуму [56]

Таким чином,

$$2\theta_c = \left(\frac{\sum_{k=1}^n kI_k}{\sum_{k=1}^n I_k} \right) \Delta 2\theta + 2\theta \quad (2.6)$$

де $\Delta 2\theta = (2\theta_2 - 2\theta_1)/(n - 1)$, k – відповідна ділянка, I_k – значення інтенсивності на даній ділянці, виміряне від лінії фону [55].

Зйомка зразків здійснювалась на дифрактометрі «ДРОН-3» у випромінюванні $\text{Cu-K}\alpha$, довжина хвилі якого $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$, при напрузі $U = 25 \text{ кВ}$ та значенні сили току $I = 16 \text{ мА}$.

2.3 Металографічні дослідження та металографічний аналіз

Металографічні дослідження – це система комплексних випробувань і аналізів над мікро- і макроструктурою металевих матеріалів. Це класичний

спосіб дослідження металів, який починається з підготовки зразків і закінчується висновком аналітичних результатів про структуру матеріалу.

Передумовою для всіх металографічних досліджень є виготовлення мікрошліфів, які можуть бути використані для мікроскопічного дослідження за допомогою світлового і електронного мікроскопів, для визначення мікротвердості, а також кількісного вимірювання структурних складових і електронно-зондового мікроаналізу. Правильне виготовлення шліфів має надзвичайно важливе значення, оскільки від цього залежить правильність тлумачення мікроструктур [57].

Шліфування є найбільш важливою операцією в технології виготовлення зразків. Велике значення цієї операції полягає в тому, що препарататор повинен уважно контролювати ступінь додається механічного пошкодження поверхні, яке має бути видалено подальшим лакуванням.

Абразивні матеріали, що застосовуються при шліфуванні, класифікують за розміром частинок. Шліфування повинно починатися з найменш дрібнозернистого матеріалу, здатного за 2-5 хв створити вихідну рівну поверхню зразка і усунути ефект вирізки. Кожна наступна операція шліфування супроводжується зменшенням зернистості застосовуваного абразиву [58].

Первинне вирівнювання зразків проводять на абразивних кругах зернистістю 40-60, уникаючи нагрівання зразків. При шліфуванні на цих абразивах зразок слід тримати в одному положенні. При переході від більш грубого паперу до менш грубою необхідно ретельно мити в струмені води зразок і руки, а також використані при шліфуванні пристосування для того, щоб виключити можливість перенесення частинок великого зразка на дрібнозернисту шкурку.

При переході на більш дрібнозернисту шкурку необхідно змінювати напрямок обробки поверхні на 90°. Для рівномірності зносу паперу і запобігання односторонньої обробки зразок при шліфовці слід повільно пересувати між центром і периферією диска, що обертається. Зразки можна шліфувати також на абразивних порошках або пастах [58].

Полірування металографічних шліфів проводять для усунення наявних після шліфування нерівностей поверхні без деформування металу. Полірування шліфу може здійснюватися механічним, електролітичним або хімічним способами.

Механічне полірування здійснюють на спеціальному полірувальному верстаті, диск якого обтягнутий фетром, сукном або оксамитом. При поліруванні зразок перший час краще тримати в такому положенні, при якому напрямок руху диска перпендикулярний напрямку рисок від останньої шліфувальної операції. При цьому легше вловити момент зникнення рисок.

При обробці на дисках зручніше і безпечніше тримати зразок на тій частині диска, яка рухається від шліфувальника. Полірування триває 5-10 хв. В кінці полірування зразок рекомендується повільно повертати у напрямку проти обертання диска. Полірування закінчують після того, як мікрошліф набуває дзеркальної поверхні [58].

У ряді випадків, коли механічна поліровка не дає задовільних результатів (дуже м'які метали і сплави) або її не можна застосувати через зміцнення поверхні шару шліфу, застосовують електролітичне або хімічне полірування [58].

Дослідження мікроструктури зразків виконували на мікрошліфах за допомогою оптичного мікроскопу EPIQUANT з фіксацією структури цифровим фотоапаратом Olimpus. Виявлення структури зони лазерного легування перетину поверхневого шару використовували травника для реактив [50]: 0,5 мл HF + 2,5 мл HNO₃ + 1,5 мл HCl + 100 мл H₂O.

2.4 Вимірювання мікротвердості

В даній роботі вимірювання мікротвердості проводились за методом Вікерса на приладі ПМТ-3, індентор – алмазна пірамідка правильної форми з квадратною основою. Дослідження на мікротвердість вдавненням за Вікерсом

полягає в нанесенні на поверхню зразка відбитка під дією статичного навантаження, прикладеної до алмазного індентора протягом певного часу, після чого вимірюють довжини діагоналей відбитку (рисунок 2.3), який залишився після зняття навантаження [59].

Вимірювання необхідно проводити на рівній та гладкій поверхні, яка не має окалини, інородних речовин. Чистота обробки поверхні має забезпечувати точне визначання довжини діагоналей відбитку [59].

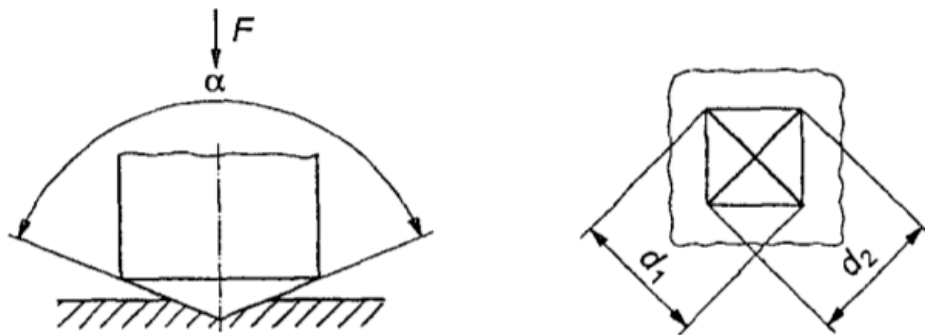


Рисунок 2.3 – Вимірювання мікротвердості за Вікерсом, $\alpha=136^\circ$; характерна форма відбитку індентора – правильний ромб з діагоналями d_1 та d_2 [59]

Значення мікротвердості обчислюється за формулою

$$H_\mu = \frac{P}{S} = \frac{2p(\sin \alpha / 2)}{d^2} \approx \frac{1854P}{d^2} \quad (2.7)$$

де P – робоче навантаження,

S – площа відбитку,

d – діагональ відбитку.

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.

Робоче навантаження при вимірюванні мікротвердості досліджуваних зразків було визначено експериментально та становило 50 Н.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В даній роботі досліджено зразки високоентропійних покриттів сплавів AlCrCuFeNi та AlCrCu₂FeNi. Для визначення фазового складу було використано метод рентгенівського фазового аналізу. Фазовий склад зразка, що був легований еквіатомною сумішшю порошків хрому, міді, заліза та нікелю був представлений матричним алюмінієм та впорядкованим твердим розчином заміщення з кристалічною ґраткою типу B2 (рис. 3.1).

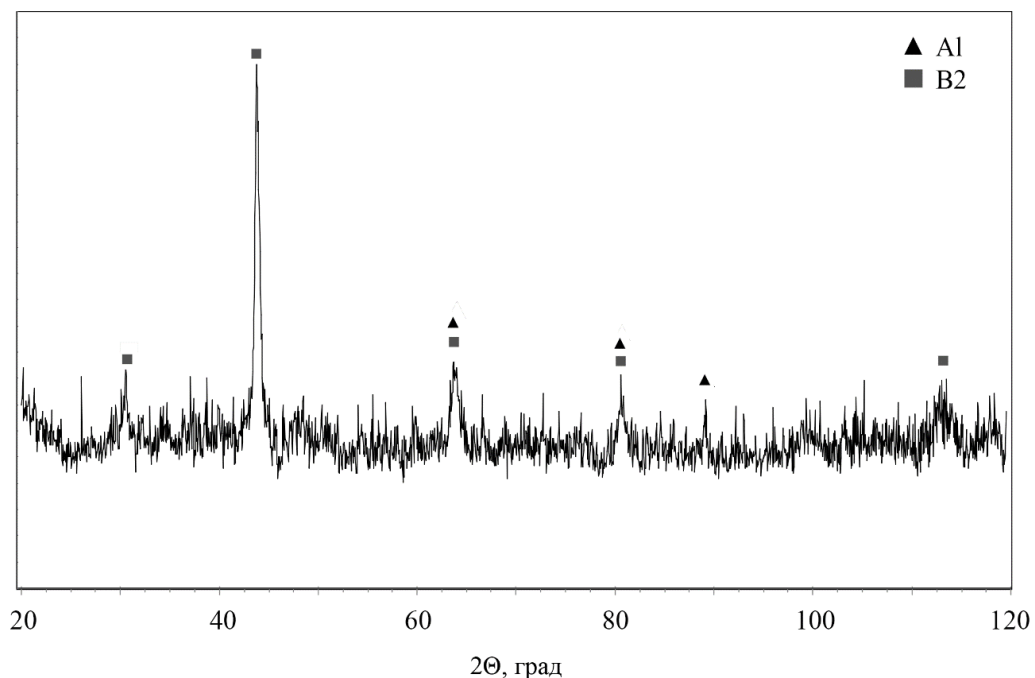


Рисунок 3.1 – Дифрактограма від поверхні покриття AlCrCuFeNi після лазерного легування

Фаза B2 являє собою надструктуру, утворену двома простими кубічними ґратками, що перетинаються, формуючи ОЦК структуру. характеризується наявністю стехеометричного співвідношення 50:50, де половина атомів є атомами алюмінію, а інша половина – атомами елементів легуючої суміші. На

впорядкування фази вказувала наявність заборонених для ОЦК фази відображень від площин (100) та (111).

Характерною особливістю дифрактограми була наявність значної кількості матричного алюмінію, що могло бути викликано хімічною неоднорідністю ЗЛЛ, яка могла бути спричинена дією капілярного ефекту Марангоні-Гібса. Тому з метою гомогенізації структури ЗЛЛ зразка було здійснено повторне лазерне оплавлення його поверхні в атмосфері аргону з тими ж параметрами лазерного випромінювання.

Рентгенівський фазовий аналіз переплавленого зразка №1 виявив виключно відображення від ґратки фази впорядкованого твердого розчину (рисунок 3.2), при цьому спостерігалось незначне збільшення інтенсивності максимумів від ґратки B2.

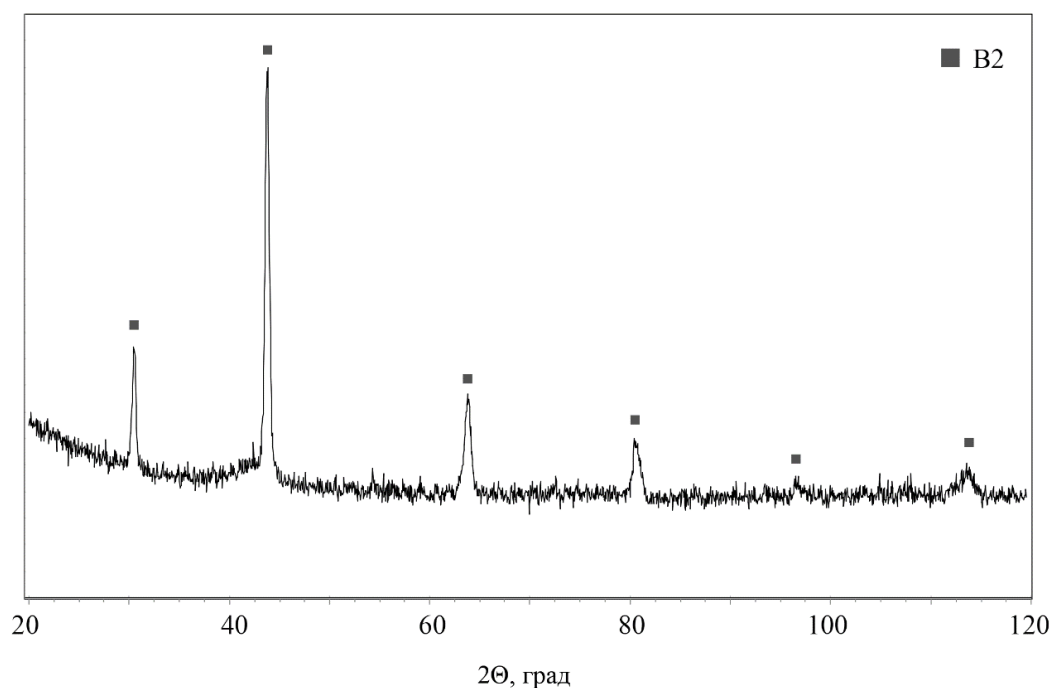


Рисунок 3.2 – Дифрактограма від поверхні покриття AlCrCuFeNi після лазерного оплавлення

Згідно з [60, 61] у сплавах подібного хімічного складу, отриманих іншими способами, за відсутності кобальту фіксувалися відображення ГЦК фази. На

отриманих же дифрактограмах зразка №1 дифракційні максимуми, що вказували б на присутність твердого розчину з ГЦК ґраткою, були відсутніми, не зважаючи на те, що мідь є стабілізатором ГЦК фази [61].

Щоб дослідити вплив вмісту міді на фазовий склад сплавів даної системи, отриманих методом лазерного легування, було виготовлено зразок, легований сумішшю порошків, вміст міді у якій був вдвічі більшим. РФА зразка (рис. 3.3), легованого сумішшю порошків зі збільшеним вмістом міді виявив присутність трьох фаз: матричного алюмінію, впорядкованого твердого розчину заміщення типу В2 та інтерметалідних включень з моноклінною сингонією типу $Al_{13}Me_4$. Остання фаза являла собою хімічну сполуку алюмінію з атомами елементів легуючої суміші.

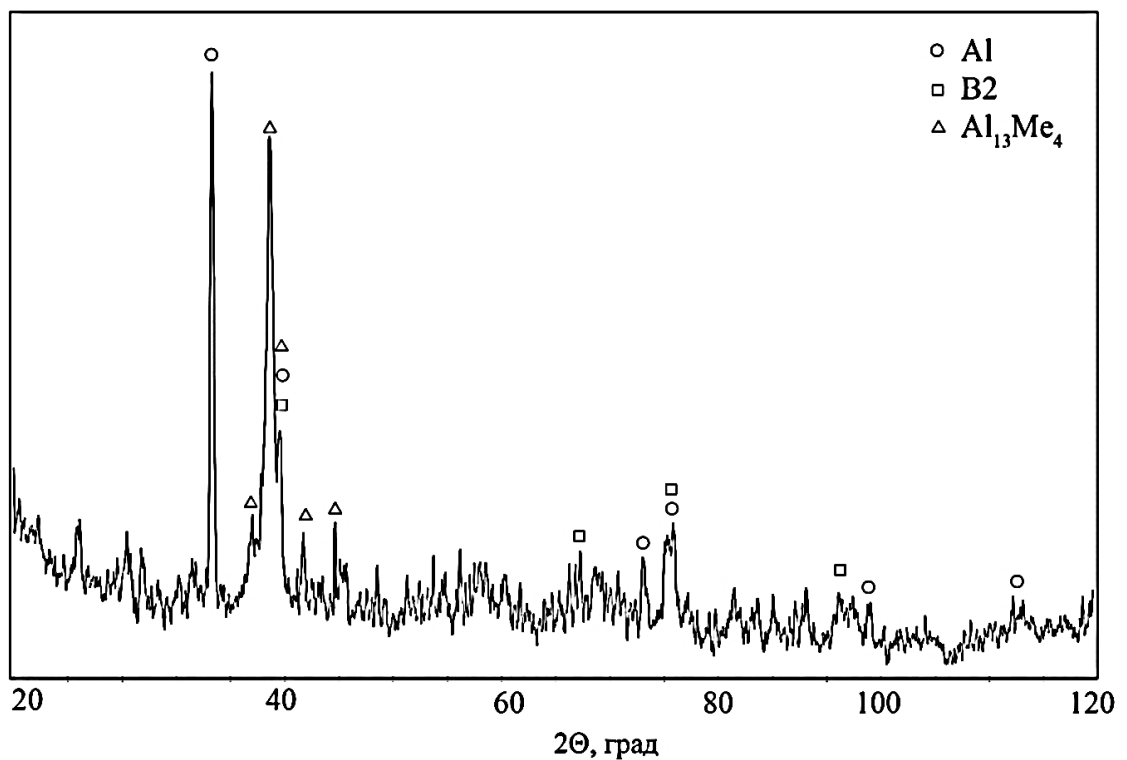


Рисунок 3.3 – Дифрактограма від поверхні покриття $AlCrCu_2FeNi$ після лазерного легування

Наявність даної фази є типовою для системи Al-Fe, і саме наявність заліза сприяє формуванню даної фази у нерівноважному процесі кристалізації досліджуваного сплаву. Атоми інших елементів легуючої суміші можуть

вбудоватися у ґратку хімічної сполуки та заміщувати атоми заліза та алюмінію. Подальша переплавка зразка з покриттям сплаву $\text{AlCrCu}_2\text{FeNi}$ не призвела до якісних змін у фазовому складі (рис.3.4), однак помітно зменшилась кількість та інтенсивність максимумів що належали матричному алюмінію та крихким інтерметалідним сполукам.

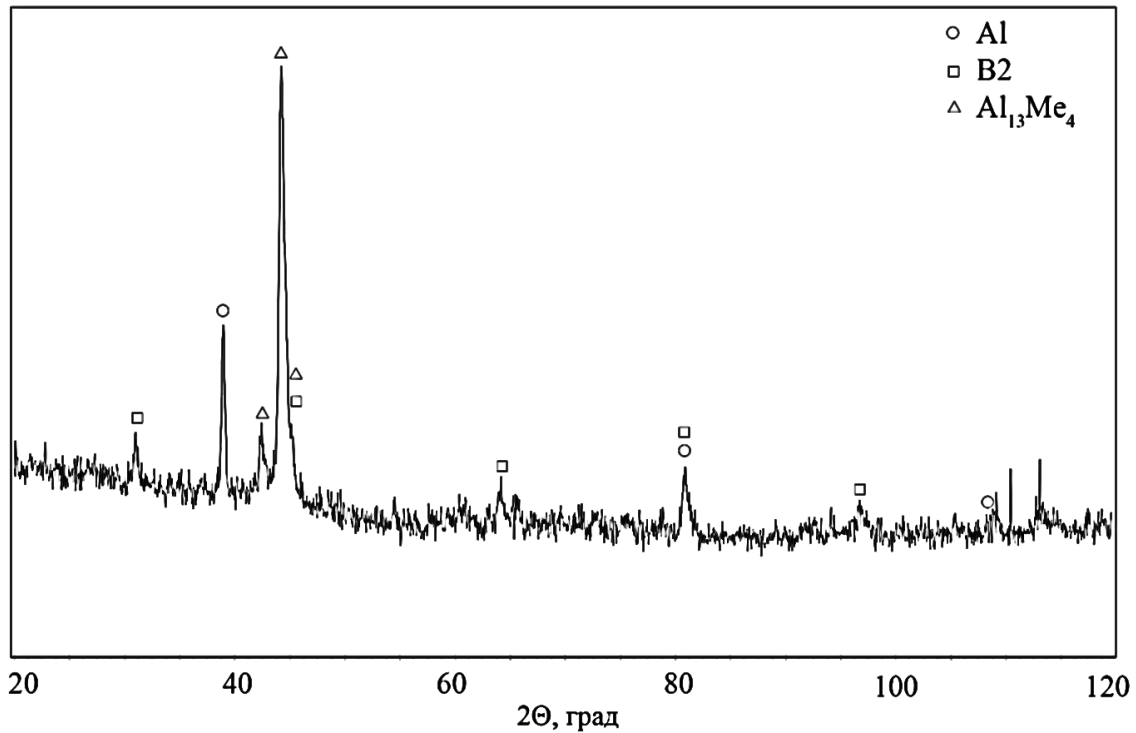


Рисунок 3.4 – Рентгенограма покриття $\text{AlCrCu}_2\text{FeNi}$ після лазерного оплавлення

Характерну для ВЕСів даної системи твердорозчинну фазу з ГЦК ґраткою не було виявлено навіть з підвищенням вмісту міді. Таку особливість фазового складу досліджуваних зразків можна пояснити тим, що швидкості охолодження у процесі лазерного легування є значно вищими від швидкостей охолодження, характерних для інших методів, якими отримувались ВЕСи подібного складу. Так у [61] за адитивною технологією було отримано зразок сплаву системи Al-Cr-Cu-Fe-Ni , фазовий склад якого був представлений структурою В2 та неупорядкованою фазою з ОЦК ґраткою. Такі результати дозволили припустити, що високі швидкості охолодження пригнічують утворення твердорозчинної фази з ГЦК ґраткою у сплавах подібного хімічного складу.

За прецизійними вимірюваннями визначено параметри ґраток для обох зразків (таблиця 3.1) після легування та після переплавки. Згідно до результатів вимірювань, переплавка поверхневого шару не привела до значних змін у значенні параметрів зразків, що досліджувались, що вказувало на те, що ніяких структурних змін в високоентропійній фазі не відбулося.

Вище значення параметру ґратки для зразка AlCrCu₂FeNi можна пояснити наявністю різниці у значеннях атомних радіусів. З 4-х компонентів легуючої суміші, саме мідь, вміст якої варіювався, має найбільший атомний радіус (Cu – 128 пм, Fe – 126 пм, Cr – 125 пм, Ni – 125 пм). Це дозволяє припустити, що збільшення кількості міді у складі сплаву привело до зміни у значенні параметру.

Таблиця 3.1 – значення параметрів ґратки досліджуваних сплавів

Вид обробки	Параметр ґратки, нм	
	AlCrCuFeNi	AlCrCu ₂ FeNi
Лазерне легування	$a = 0,2908 \pm 0,0002$	$a = 0,2917 \pm 0,0002$
Лазерне оплавлення	$a = 0,2906 \pm 0,0002$	$a = 0,2912 \pm 0,0002$

Для того, щоб охарактеризувати вплив структурних змін на твердість матеріалу були проведені вимірювання мікротвердості поперечного перерізу зразків за глибиною ЗЛЛ. Результати вимірювань дозволили стверджувати про те, що твердість отриманих покриттів є значно вищою (до 30 разів), ніж твердість вихідного матеріалу. Так значення мікротвердості вихідного матеріалу з $H_{\mu} = 0.170$ ГПа збільшилось до 5.2...5.5 ГПа у поверхневих шарах ЗЛЛ.

Можна стверджувати, що причинами високих механічних властивостей отриманих покриттів є твердорозчине зміцнення та висока дисперсність структури. Твердорозчинне зміцнення досліджуваних сплавів обумовлено утворенням локальних внутрішніх напружень при заміщенні атомів алюмінію в вузлах ґратки атомами легуючих елементів з різними розмірами та

властивостями, внаслідок чого відбулося характерне для ВЕСів спотворення кристалічної ґратки.

Для процесу лазерного легування є характерним отримання високодисперсних структур. При значному ступені переохолодження відбувається інтенсифікація процесу утворення зародків, а відповідно збільшення границь зерен, що сповільнює рух дислокацій.

Варто звернути увагу на різний характер ходу кривих досліджуваних сплавів. Твердість покриття AlCrCuFeNi в основному рівномірно спадала за глибиною зони оплавлення і різко зменшувалась поблизу дна ванни розплаву, де ймовірно розташовані ділянки збагачені алюмінієм (рисунок 3.5).

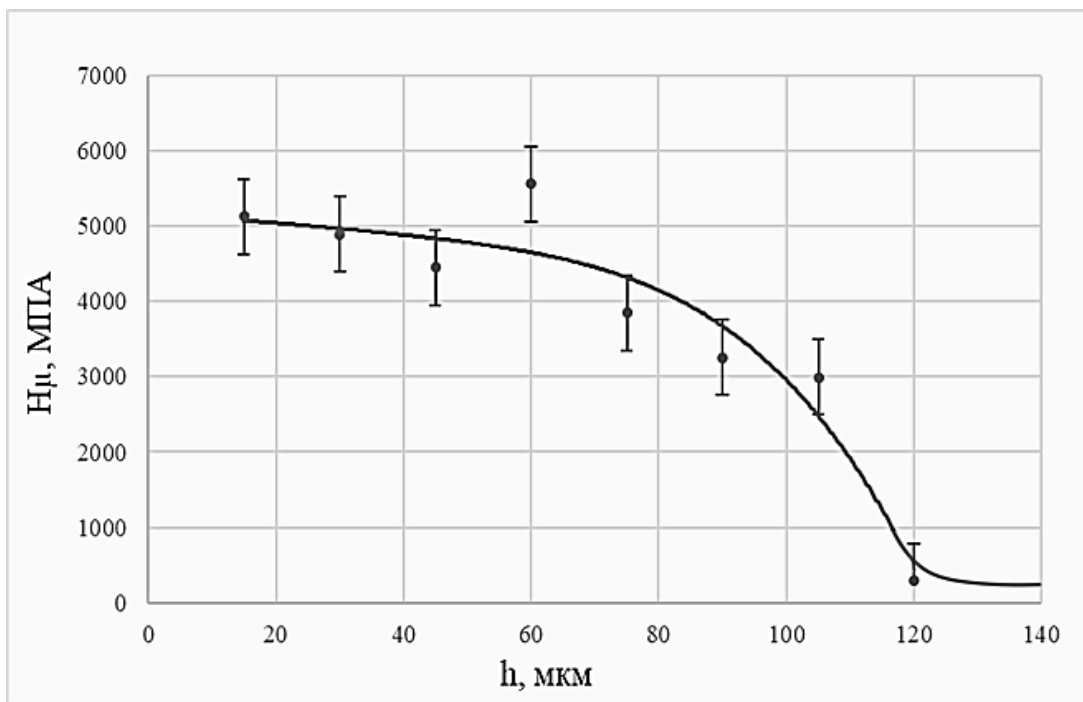


Рисунок 3.5 – Крива залежності H_{μ} від глибини у ЗЛЛ для покриття AlCrCuFeNi

Для сплаву AlCrCu₂FeNi з графіку залежності мікротвердості від глибини ЗЛЛ була очевидна наявність плато у значеннях мікротвердості на глибині 60...120 мкм (рисунок 3.6). Оскільки фазовий склад зразків відрізняється, доцільно припустити, що причиною високої твердості за усією глибиною ЗЛЛ для зразка №1 є присутність інтерметалідної фази.

Твердість інтерметалідних сполук типу $Al_{13}Me_4$ може досягати значень у 10 ГПа, у той час коли твердість високоентропійної фази для сплавів з подібним хімічним складом складала приблизно 5 ГПа [62]. Таким чином для однофазного покриття $AlCrCuFeNi$ твердість спадала зі збільшенням глибини ЗЛЛ, і відповідно підвищенням долі ділянок, збіднених на атоми легуючої суміші. Натомість для покриття $AlCrCu_2FeNi$ з більшою кількістю фаз, отримане значення мікротвердості є інтегральним внаслідок високої дисперсності структури. Так незмінно високі значення твердості в діапазоні глибин ЗЛЛ 60...120 мкм можуть свідчити про наявність фази $Al_{13}Me_4$ в товщі даного шару.

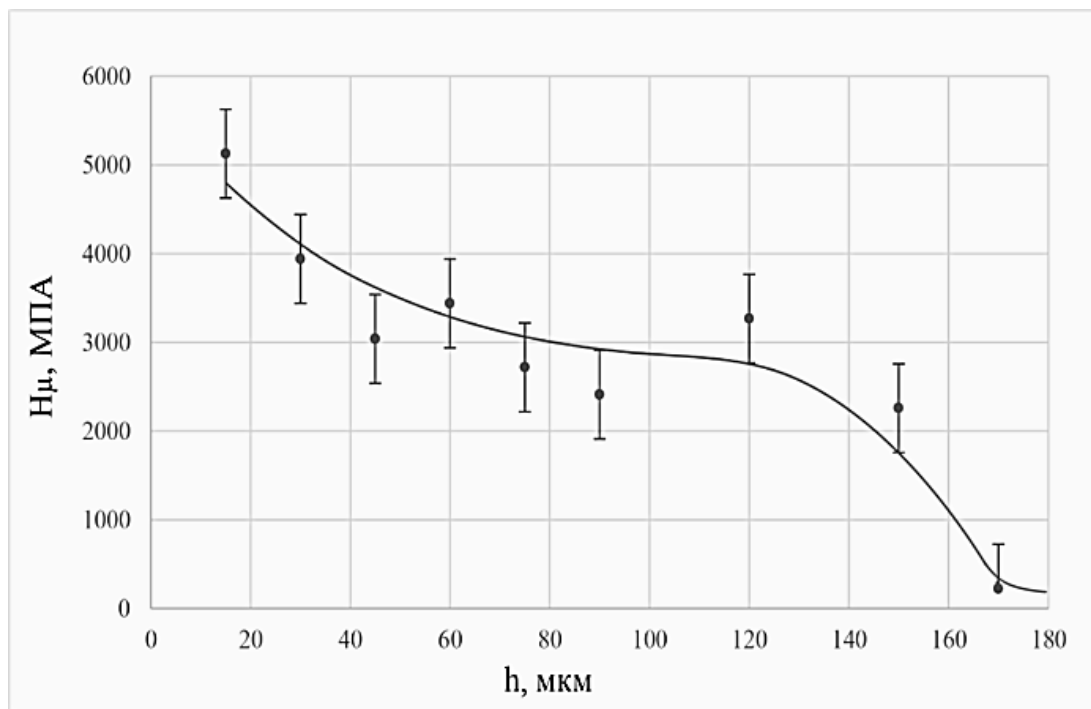


Рисунок 3.6 – Крива залежності H_μ від глибини у ЗЛЛ для покриття $AlCrCu_2FeNi$

В поперечних перерізах обох зразків було виявлено ділянки, в яких твердість змінювалась стрибкоподібно, причиною чого, ймовірно, є неоднорідність розподілу матеріалу легуючої суміші у ванні розплаву. Так, внаслідок капілярного ефекту Марангоні-Гіббса, характерного для процесу лазерного легування, у ЗЛЛ можуть утворюватися осередки з різною

концентрацією компонентів сплаву. Висока неоднорідність сплаву поблизу дна ЗЛЛ також може бути обумовлена наявністю високого градієнту температур під час процесу ЛЛ.

Результати металографічного аналізу дозволили стверджувати про дендритний характер росту кристалітів (рисунок 3.7). Обидва зразки характеризуються високою крихкістю та значною кількістю пор, розміри яких сягали 30 мкм для покриття AlCrCuFeNi та 60 мкм для покриття AlCrCu₂FeNi (рисунок 3.8, 3.9).

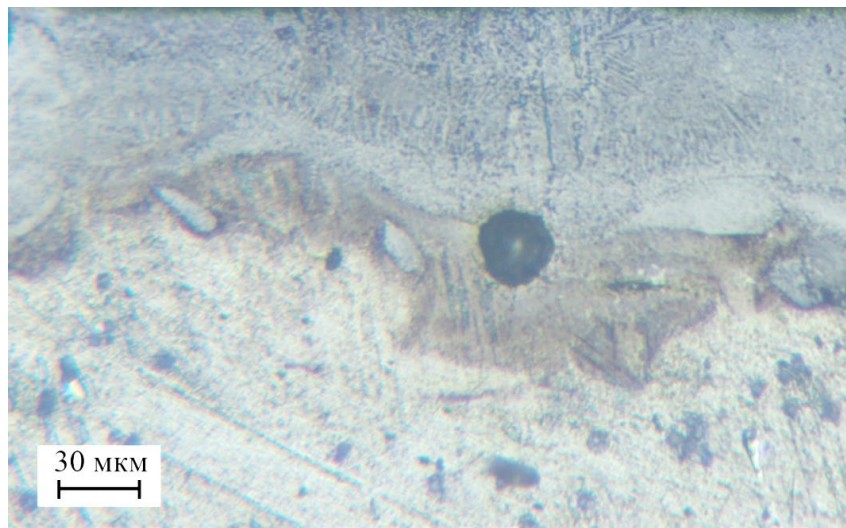


Рисунок 3.7 – Мікроструктура зразка №1 після лазерного легування.

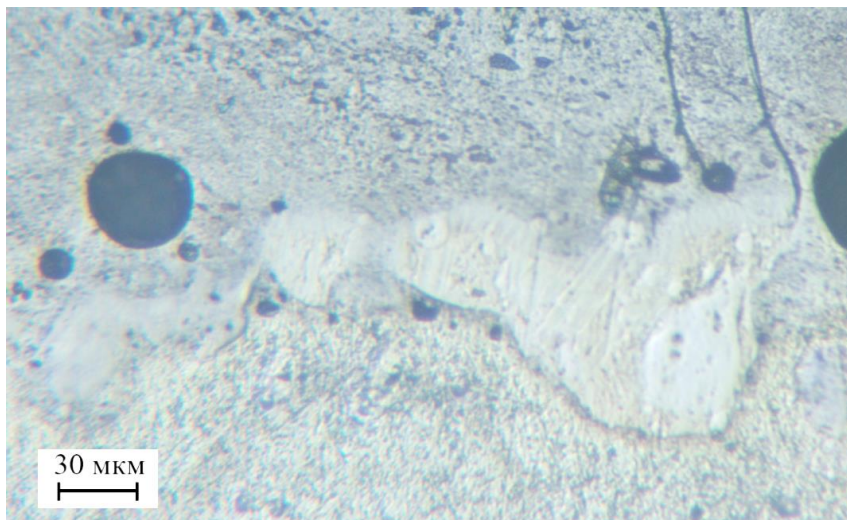


Рисунок 3.8 – Мікроструктура зразка AlCrCu₂FeNi після лазерного легування.

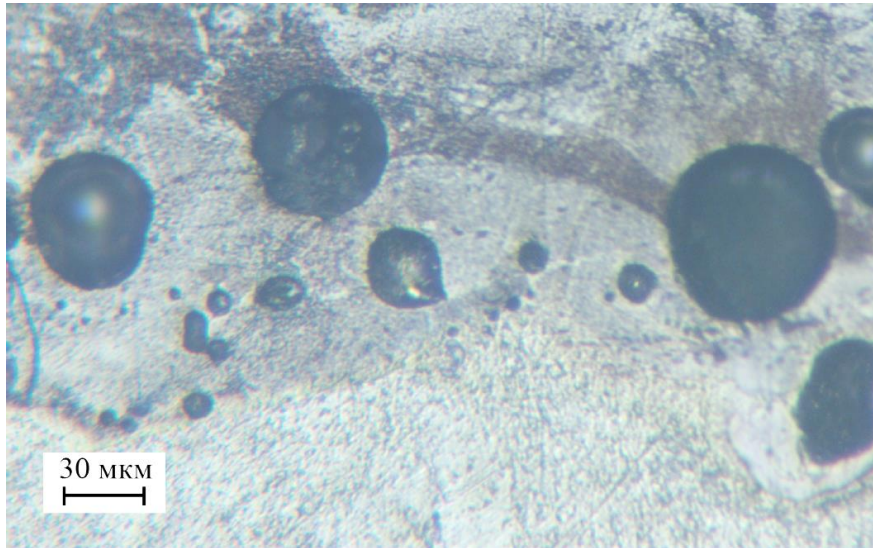


Рисунок 3.9 – Мікроструктура зразка $\text{AlCrCu}_2\text{FeNi}$ після лазерного легування.

Глибина зони ЗЛЛ складала 120...130 мкм для зразка AlCrCuFeNi та 140...170 мкм для зразка $\text{AlCrCu}_2\text{FeNi}$ при однаковій товщині шару обмазки 150 мкм (рисунок 3.9). Така відмінність могла бути обумовлена високою теплопровідністю міді. В цілому, результати металографічного аналізу не протирічають даним, отриманим іншими методами досліджень.

ВИСНОВКИ

1. Формування твердорозчинної високоентропійної фази В2 та зростання ступеню дисперсності структури внаслідок високих (10^4 К/с) швидкостей охолодження розплаву при лазерному легуванні призвело до зростання мікротвердості поверхонь зразків в 30 разів у порівнянні з мікротвердістю вихідного зразка.
2. Кристалічна структура твердого розчину, що сформувався при лазерному легуванні алюмінію сумішшю порошків хрому, міді, заліза та нікелю являла собою виключно В2 фазу, присутність ГЦК фази не була виявлена на відміну від отриманих іншими методами ВЕСів аналогічного складу, тобто високі швидкості охолодження розплаву при лазерному легуванні призводять до пригнічення ВЕС з ГЦК ґраткою.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Zhang Y. High-Entropy Materials: A Brief Introduction. Chemistry and Materials Science. Singapore, 2019. 154 p.
2. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. Amsterdam : Butterworth-Heinemann, 2014. 218 p.
3. Senkov O., Wilks G., Miracle D., Chuang C., Liaw P. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2010. V. 18. p. 1758–1765.
4. Fernández-Caballero A., Wróbel J. S., Mummery P. M., Nguyen-Manh D. Short-Range Order in High Entropy Alloys: Theoretical Formulation and Application to Mo-Nb-Ta-V-W System. *CCFE-PR*. 2017. V. 14.
5. Thangaraju, Shanmugasundaram, Bouzy, E., Hazotte. Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy: *Advanced Engineering Materials*. 2017. V. 19.
6. Meyers A., Li Z., Zhao S., Wang B., Liu Y., Liaw P. Shear localization of fcc high-entropy alloys. *EPJ Web of Conferences*. 2018. V. 183.
7. Tsai M. H., Yeh J. W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters*. 30 April 2014. V. 2. p. 107–123.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Tong Y., Velisa G., Zhao S., Guo W., Yang T., Jin K., Lu C., Bei H., Ko J., Pagan P, Zhang Y., Wang L., Zhang F. Evolution of local lattice distortion under irradiation in medium- and high-entropy alloys. *Materialia*. 2018. V. 2.

12. Yeh J., Chang S., Hong Y., Chen S., Lin S. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements. *Materials Chemistry and Physics*. 2007. V. 103(1). p. 41–46.
13. 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.
14. Kuznetsov A., Salishchev G., Senkov O., Stepanov N., Shaysultanov D. Microstructure influence on tensile mechanical properties of an AlCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy. *Materials Science and Engineering*. 2012. V. 533. p.107-118.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Zhang P., Li Y., Chen Z., Zhang J., Shen B. Oxidation response of a vacuum arc melted NbZrTiCrAl refractory high entropy alloy at 800–1200 °C. *Vacuum*. 2019 V. 162.
22. Gomez-Esparza C., Hernandez-Hernandez M., Mercado-Lemus V., Pérez-Bustamante R. Microstructural and Hardness Behavior of AlCoCuFeNi and

AlCoCuFeNiCr High-Entropy Alloys Synthesized by Milling and Arc Melting. *Microscopy and Microanalysis*. 2019. V. 25 (2). p. 2642-2643.

23. Chen Y., Zhu S., Wang X., Yang B., Han G., Qiu L. Microstructure evolution and strengthening mechanism of Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_x (x=0–0.2) high entropy alloys prepared by vacuum arc melting and copper injection fast solidification. *Vacuum*. 2018. V. 150. p. 84-95.

24. Zhang Y., Xing Q. *High Entropy Alloys: Manufacturing Routes*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020.

25. Vaidya M., Muralikrishna G., Murty B. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*. 2019. V. 34(5). p. 664–686.

26. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V. 460 (1-2). p. 253–257.

27. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering*. 2010. V. 527 (4–5). p. 1027-1030.

28. Pérez-Bustamante R., Gómez-Esparza C., Pérez-Bustamante F., Estrada-Guel I., Cabañas-Moreno J., Herrera-Ramírez J., & Martínez-Sánchez R. Microstructural Characterization of Multi-Component Systems Produced by Mechanical Alloying. *MRS Proceedings*. 2009. V. 1243. P. 22.

29. Wei J., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*. 2015. V. 56. p. 24–27.

30. Xue H. Y., Jin S. L., Wei R. Z., Yong Z., A brief review of high-entropy films. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 210. p. 12-19.

31. Xia A. Angular-dependent deposition of MoNbTaVW HEA thin films by three different physical vapor deposition methods. *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 385.

32. Braeckman B., Boydens F., Hidalgo H., Dutheil P., Jullien M., Thomann A.-L., Depla D. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets, *Thin Solid Films*. 2015. V. 580. p. 71-76.

33. 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.

34. Mingxi L., Yizhu H/, Xiaomin Y., Shihong Z. Microstructure of Al₂O₃ nanocrystalline/cobalt-based alloy composite coatings by laser deposition, *Materials & Design*. 2006. V. 27(10). p. 1114-1119.

35. Hui Z., Ye P., Yizhu H., Huisheng J., Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding, *Applied Surface Science*. 2011. V. 257 (6). p. 2259-2263.

36. Артамонов Б.А. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов./ Артамонов Б.А. – М.: Высш. шк., 1983. – 247 с.

37. Zhang H., Pan Y., Yi-Zhu H. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding. *Materials & Design*. 2011. V. 32. p. 1910–1915.

38. Wu W., Jiang L., Jiang H., Pan X., Cao Z., Deng D., Wang T., Li T. Phase Evolution and Properties of Al₂CrFeNiMo_x High-Entropy Alloys Coatings by Laser Cladding. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2015. V. 24.

39. Xu Y., Li Z., Liu J., Chen Y., Zhang F., Wu L., Hao J., Liu L. Microstructure Evolution and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiTiAl_x High-Entropy Alloy Coatings. *Coatings*. 2020. V. 10(4). P. 373.

40. Григорьев С.С. Высокоэффективные технологии и оборудование современных производств / Григорьев С.С, Маслов А.Р., Окунькова А.А –М.: ФГБОУ ВПО МГТУ «СТАНКИН», 2013. 327 с.

41. Wu C., Zhang S., Zhang C., Zhang H., Dong S. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi_x high-entropy alloy on copper substrate. *Coatings Technology*. 2017. V. 315. p. 368–376

42. Eremin E., Guchenko S., Laurynas V., Yurov V., Kasymov S. Laser alloying of nanocrystalline coatings. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1210.
43. 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.
44. Zhang S., Wu C., Yi J., Zhang C., Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying, *Surface and Coatings Technology*. 2015 V. 262. p. 64–69.
45. Zhaobing C., Xiufang C., Guo J., Binwen L., Danli Z., Zhanming Z. In situ TEM tensile testing on high-entropy alloy coating by laser surface alloying, *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 708. p. 380-384.
46. Zhang S., Wu C., Zhang C. Phase evolution characteristics of FeCoCrAlCuVxNi high entropy alloy coatings by laser high-entropy alloying. *Materials Letters*. 2014. V. 141.
47. Ahmad O., Shaburova N., Samodurova M., Amin A., Trofimov E., Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review, *Journal of Materials Science & Technology*. 2021 V. 77. p. 131-162.
48. Lin D., Zhang N., He B. Tribological properties of FeCoCrNiAlBx high-entropy alloys coating prepared by laser cladding. *J. Iron Steel Res.* 2017. V. 24. p. 184–189 (2017).
49. Zhang H., Pan Y., He Y. Application Prospects and Microstructural Features in Laser-Induced Rapidly Solidified High-Entropy Alloys. *JOM*. 2014. V. 66. p. 2057–2066.
50. Xiang S., Luan H., Wu J., Yao K., Li J., Liu X., Tian Y., Mao W., Bai H., Le G., Li Q., Microstructures and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloys fabricated using laser metal deposition technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 773. p. 387-392.
51. Qiu X., Zhang Y., Liu C. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 2. 282-286.

52. Vida A., Lábár J., Dankházi Z., Maksa Z., Molnár D., Varga, L., Kalácska S., Windisch M., Huhn G. A Sequence of Phase Transformations and Phases in NiCoFeCrGa High Entropy Alloy. *Materials*. 2021 V. 14. P. 1076.

53. Duan S., Zhan X., Wu M. Analysis of Elements Non-Uniform Distribution of FeCoCrNi High-Entropy Alloy Coatings on Ti–6Al–4V Surface by Laser Cladding. *Met. Mater.* 2021. V. 27. p. 467–480.

54. Штольц А.К. Рентгеновский фазовый анализ / Медведев А.И., Курбатов Л.В – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. 24 с.

55. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ практическое руководство по рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии материалов, полупроводников и диэлектриков / Горелик С. С., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А. – М.: Металлургия, 1970. 366 с.

57. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ.–Москва: МГУ, 1976. 232 с.

58. Литовченко С.В. Приготовление образцов для металлографического исследования микроструктуры. Учебное пособие / Литовченко С.В., Кириченко В.Г, Доценко Е.А., Кочетова С.Ю. – Харьков: ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. 18 с.

59. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 – М: Стандартифим, 2007.19 с.

60. Zhao S., Wen S., Qiao X., Yang F. Nanoindentation deformation of a bi-phase AlCrCuFeNi₂ alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. V. 2. 49-53.

61. Luo S., Gao P., Yu H., Yang J., Wang Z., Zeng X. Selective laser melting of an equiatomic AlCrCuFeNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical behavior. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 771.

62. Luo S., Wang Z., Zeng X. Study on the formability, microstructures and mechanical properties of AlCrCuFeNi_x high-entropy alloys prepared by selective laser melting. *Additive Manufacturing*. 2019. V. 31.