

УДК 620.22:620.187.22:534.442.3

DOI: 10.20535/1810-0546.2017.2.96410

О.І. Юркова, В.В. Чернявський*, О.М. Матвеев, С.Ю. Гандзюк

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

**БАГАТОКОМПОНЕНТНІ AlSiNiCoFeCr I AlSiNiCoFeCrTi
ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПОКРИТТЯ НА СТАЛІ**

Background. In many situations, only the contact surface properties are important in determining performance of the component in practical applications. Therefore, the use of a coating from materials with high physical and mechanical characteristics, such as high-entropy alloys (HEA), has several attractive advantages. HEAs have been found to have novel microstructures and unique properties. Considering HEA's tendency to form simple structures, fabricating HEA coating by electron beam welding process is of great significance and potential for extensive use. Until now this novel method for preparing HEA coatings has just been reported by any organizations.

Objective. The purpose of this work is to study the features of microstructure, phase and chemical composition, and microhardness of HEA coatings, produced by electron-beam welding on steel substrate of 6 and 7-component powder equiatomic mixtures of the system Al–Si–Ni–Co–Fe–Cr–Ti.

Methods. The coatings were obtained by electron-beam welding. The microstructure, chemical composition, and constituent phases of the synthesized coatings were characterized by SEM, EDX, and XRD analysis, respectively. Microhardness was also evaluated.

Results. Experimental results demonstrate that the AlSiNiCoFeCr and AlSiNiCoFeCrTi HEA coatings are composed of only three substitutional solid solutions with body-centered cubic (BCC) structure and different lattice parameter due to different component concentration. The coatings exhibit dendritic microstructure with different size and morphology. The Vickers's hardness of AlSiNiCoFeCr and AlSiNiCoFeCrTi HEA coatings has been found to be $HV = 9.2 \pm 0.2$ and $HV = 11.25 \pm 0.3$ GPa, respectively, and is much higher than that of the similar alloys prepared by laser cladding technique.

Conclusions. Evidence from multicomponent powder mixtures of the Al–Si–Ni–Co–Fe–Cr–Ti system, it is possible to form HEA coatings consisting of solid substitution solutions with a BCC structure and all initial components by electron-beam welding method. Through the strong crystal lattice distortion of solid solutions at the mutual dissolving of dissimilar atoms of AlSiNiCoFeCr and AlSiNiCoFeCrTi, HEA coatings have a high microhardness that is much higher than the hardness of the initial components.

Keywords: high-entropy alloy; electron beam welding; coating; structure; phase composition; microhardness.

Вступ

Сучасний розвиток техніки висуває нові вимоги до деталей машин і механізмів, що працюють в екстремальних умовах експлуатації. Одним із ефективних методів підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей традиційних конструкційних матеріалів (сталей та сплавів) є нанесення захисних зміцнювальних покриттів із нових перспективних матеріалів. До таких матеріалів належать високоентропійні сплави (ВЕС), перші відомості про які з'явилися в зарубіжних публікаціях у 2004 р. [1, 2]. ВЕСи відносяться до класу металевих матеріалів та є багатоконпонентними сплавами, які містять щонайменше 5 компонентів у приблизно еквіатомному співвідношенні, концентрація кожного може змінюватися від 5 до 35 ат. %, залежно від кількості компонентів у сплаві. Наявність великої кількості різнорідних елементів, які характеризуються різними індиві-

дуальними властивостями, накладає свою специфіку на формування структури та фазового складу ВЕСів. Висока ентропія змішування, і, як наслідок, мінімум енергії Гіббса, сприяє переважному утворенню твердих розчинів із об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК), гранецентрованою кубічною (ГЦК) або ОЦК+ГЦК структурою, визначає стабільність їх складу та високі експлуатаційні властивості [1–4]. У ВЕСах, з одного боку, з'являється можливість формування і збереження багатоелементного твердого розчину заміщення, як безпосередньо після його кристалізації, так і при подальшій термічній обробці, а з іншого – у твердому стані сплав набуває унікального поєднання фізико-механічних характеристик – висока твердість і міцність, підвищена термічна стабільність, висока зносостійкість і стійкість до окиснення. Зазначені властивості ВЕСів зумовлені уповільненням дифузійних процесів у багатоконпонент-

* corresponding author: vadikv13@gmail.com

ній матриці, значним викривленням кристалічної решітки через різницю атомних радіусів складових елементів сплавів. За певних комбінацій елементів та їх концентрації можна отримати сплави з різним фазовим складом і комплексом властивостей [1–5]. ВЕСи можуть застосовуватися в умовах ударних, динамічних навантажень, тертя, за підвищених температур та інших екстремальних умов експлуатації [3–5]. З них можуть бути виготовлені як об'ємні матеріали, так і різні покриття для сучасної промисловості.

Постановка задачі

Зважаючи на обмежений характер відомостей щодо формування багатокомпонентних високоентропійних покриттів, метою роботи є вивчення особливостей фазового складу, структури та мікротвердості покриттів, отриманих методом електронно-променевого наплавлення на сталеву підкладку 6- і 7-компонентних порошкових екіатомних сумішей системи Al–Si–Ni–Fe–Co–Cr–Ti.

Методика експерименту

Для отримання покриттів як вихідний матеріал використано порошки металів Al, Si, Ni, Fe, Co, Cr і Ti з чистотою >99,5 % і розміром частинок <50 мкм у рівних мольних частках. Компоненти покриттів вибирали виходячи з умов формування стабільних ОЦК твердих розчинів у багатокомпонентних ВЕСах відповідно до [6–8]: висока ентропія змішування ($\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$), яка є домінуючим фактором, що контролює їх формування; ентальпія змішування $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7 \text{ кДж/моль}$; незначна різниця атомних радіусів δ складових елементів ($\delta < 8,5 \%$), а також значення концентрації валентних електронів КВЕ < 6,87 ел./ат. Відповідно до проведених розрахунків, з урахуванням праць [6–8], для вибраних сплавів AlSiNiFeCoCr і AlSiNiFeCoCrTi покриттів встановлено, що ентропія змішування ΔS_{mix} становить 14,9 і 16,18 $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, що значно вище значення ΔS_{mix} для звичайних сплавів; різниця атомних радіусів δ – 6,49 та 7,94 %, ентальпія змішування ΔH_{mix} становить $-18,76$ і $-19,16 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, КВЕ – 6,28 і 6,64 ел./ат. відповідно. Отримані результати відповідають умовам формування твердих розчинів з ОЦК-структурою.

Порошки вихідних компонентів змішували в планетарному млині протягом 5 хв. Нанесення покриттів на сталеву підкладку проводили на електронно-променевої установці ЕЛА-6 у вакуумі (10^{-2} Па) зі швидкістю руху електронного променя 1 мм/с по поверхні порошкової пресошки. Дослідження мікроструктури покриттів проводили в скануючому електронному мікроскопі РЕММА-101А, оснащеному енергодисперсійним детектором для вивчення хімічного складу. Фазовий склад та структуру покриттів визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV у монохроматичному CuK_α -випромінюванні за стандартними методиками. Мікротвердість HV покриттів визначали за методом Віккерса на приладі ПМТ-3 при навантаженні на індентор 1 Н.

Результати експерименту і їх обговорення

Мікроструктура високоентропійних покриттів AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi змінюється з відстанню від підкладки (рис. 1). Це пояснюється різними швидкостями охолодження: підкладка слугує кращим провідником тепла, ніж вакуум, а отже, швидше його відводить. Біля підкладки (рис. 1, а, з) мікроструктура покриттів більш дисперсна з ледь помітним контрастом, не містить характерних для лиття ознак дендритів. Усередині покриттів та біля їх поверхні (рис. 1, б, в, д, е) спостерігається дендритний характер кристалізації. При цьому всередині покриттів дендрити мають більш темний колір, меншу товщину та розміту межу між дендритом темно-сірого кольору і міждендритною областю, яка має світло-сірий колір; крім того, на границях зерен спостерігається ще одна фаза – білого кольору. В областях, прилеглих до поверхні, характер кристалізації змінюється, і дендрити виділяються у вигляді пластівців, які в AlSiNiCoFeCr покритті (рис. 1, в) мають сірий, а міждендритна фаза більш світлий колір, тоді як у AlSiNiCoFeCrTi покритті (рис. 1, е) вона має більш темний колір, ніж дендрити.

За результатами рентгеноспектрального аналізу встановлено, що розподіл елементів у структурних складових AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi покриттів є неоднорідним та відрізняється від номінального (таблиця).

В AlSiNiCoFeCr покритті дендрити збагачені Fe, Ni, Co, а міждендритна область –

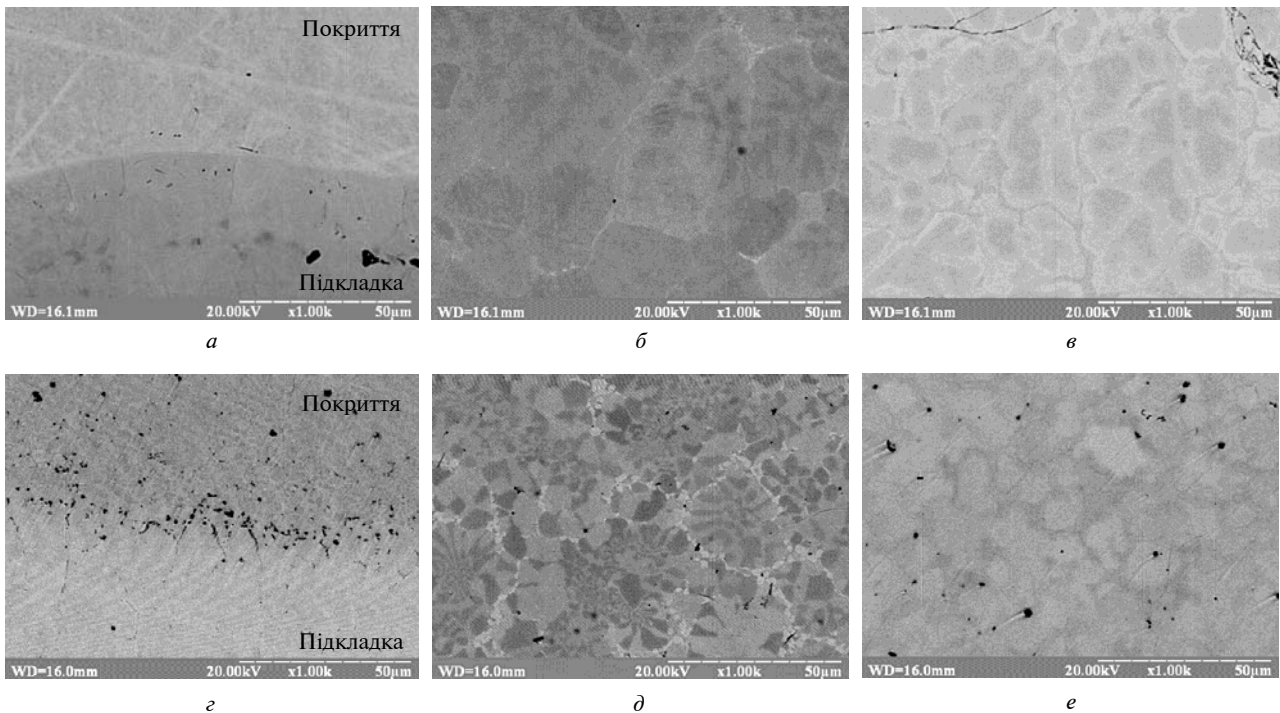


Рис. 1. СЕМ-зображення мікроструктури AlSiNiCoFeCr (*a, б, в*) і AlSiNiCoFeCrTi (*г, д, е*) високоентропійних покриттів, отриманих електронно-променевим наплавленням: *a, г* – біля підкладки; *б, д* – в об'ємі; *в, е* – біля поверхні

Таблиця. Хімічний склад (мас. %) і середня електронна концентрація фазових складових AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійних покриттів

Покриття	Область	Al	Si	Ni	Co	Fe	Cr	Ti	КВЕ, ел./ат.
AlSiNiCoFeCr	Номінальна	16,67	16,67	16,67	16,67	16,66	16,66	–	6,64
	Темно-сіра	10,11	2,41	22,05	25,01	24,74	15,68	–	6,12
	Сіра	10,6	21,54	14,95	16,63	14,95	13,33	–	6,77
	Світло-сіра	11,22	9,15	11,93	14,99	22,58	28,13	–	6,07
AlSiNiCoFeCrTi	Номінальна	14,28	14,28	14,28	14,28	14,28	14,28	14,28	6,28
	Темно-сіра	21,02	22,72	14,07	4,99	15,57	20,87	0,76	6,12
	Сіра	8,67	12,04	21,12	11,26	12,24	14,56	20,11	6,37
	Світло-сіра	10,62	8,38	4,72	25,77	23,87	11,01	15,63	6,41

Si, границі зерен збагачені Fe та Cr, тоді як у AlSiNiCoFeCrTi покритті дендрити збагачені Al, Si, Fe і Cr, міждендритна фаза Ni та Ti, а границі зерен збагачені Fe, Co і Ti.

Рентгенівська дифракційна картина вихідних Al–Si–Ni–Co–Fe–Cr та Al–Si–Ni–Co–Fe–Cr–Ti сумішей порошоків після змішування в планетарному млині показує суперпозицію рефлексів чистих компонентів (рис. 2, *a*).

За результатами рентгенівського фазового аналізу (рис. 2, *б*) встановлено, що AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi покриття складаються з твердих розчинів із ОЦК кристалічною структурою

та періодом ґратки 0,2884 і 0,2916 нм відповідно. Особливою рисою дифракційної картини покриттів є дуже низька інтенсивність максимумів відносно фону та їх значне розмиття, а на великих кутах дифракції ($2\theta > 80^\circ$) немає розділення K_α -дублета, тобто: максимумами мають настільки сильне розмиття і малу інтенсивність, що виявити їх неможливо. Відповідно до [9], ці особливості пов'язані із сильним викривленням кристалічної решітки, яке викликане різними розмірами атомних радіусів компонентів, що входять до її складу. Подібно до температурного фактора інтенсивності, спотворення кристалічної решітки

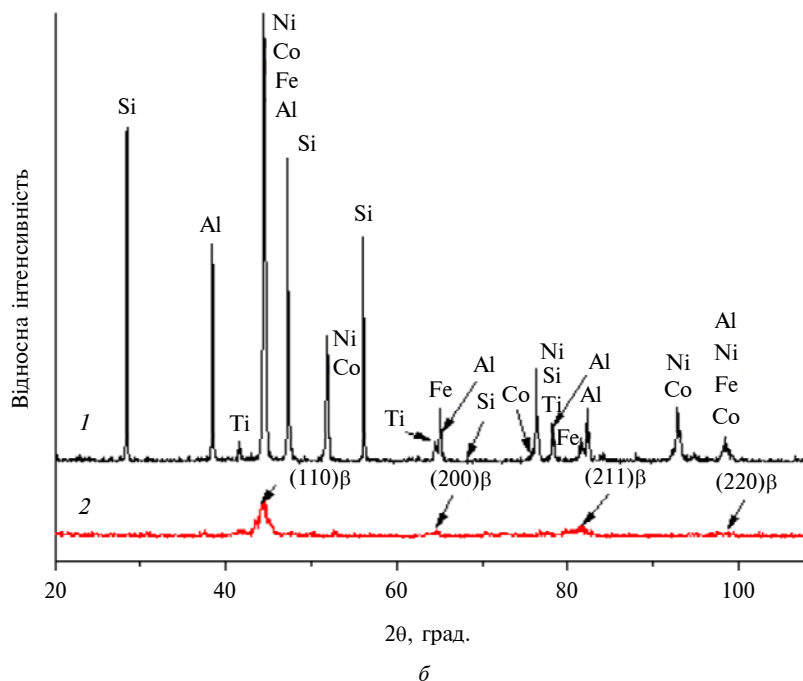
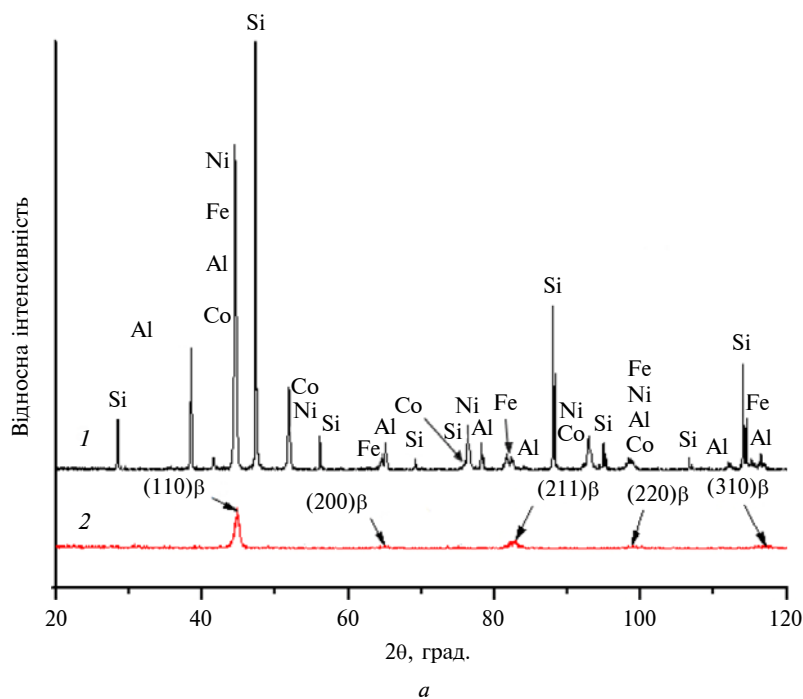


Рис. 2. Дифракційні спектри вихідної суміші порошків (1) та AlSiNiCoFeCr (а) і AlSiNiCoFeCrTi (б) високоентропійних покриттів (2), отриманих електронно-променевим наплавленням

викликає зниження інтенсивності рентгенівських променів, розсіяних у напрямку брегівського відбиття. Крім того, рентгенівське випромінювання, розсіяне атомами різних елементів, не збігається за фазою, що додатково викликає зниження інтенсивності дифракційних максимумів.

Розбіжність результатів рентгенівського фазового аналізу та результатів дослідження мікроструктури може бути зумовлена тим, що в покриттях відбувається формування трьох фаз (твердих розчинів) із ОЦК кристалічною структурою та близькими періодами кристалічних решіток. Ідентифікувати кожен твердий розчин у цьому випадку неможливо в зв'язку із сильним спотворенням кристалічної решітки при розчиненні компонентів із різними атомними радіусами, що призводить до зниження інтенсивності та розмиття піків, а отже, і до їх часткового накладання. Підтвердженням формування в покриттях трьох твердих розчинів з ОЦК кристалічною структурою є розраховані за хімічним складом значення концентрації валентних електронів КВЕ окремо для кожної фази (див. таблицю), які не перевищують значення 6,87 ел./ат.

Істотну роль у формуванні кристалічної структури ВЕСів відіграє усереднена електронна концентрація. Багатьма дослідниками [8, 10] експериментально підтверджено, що КВЕ являє собою фізичний параметр, який визначає ймовірність утворення твердих розчинів на основі фаз зі структурами ОЦК і ГЦК. За високого значення $\text{КВЕ} \geq 8,2$ ел./ат. стабільним є твердий розчин із ГЦК-структурою, в інтервалі $7,2 < \text{КВЕ} < 8,2$ ел./ат. – суміш твердих розчинів із ОЦК- та ГЦК-структурами, а за більш низьких значень КВЕ ($< 7,2$ ел./ат.) – твердий розчин із ОЦК-структурою. Фазовий склад (або кількість вторинних фаз) у ВЕСах залежить від швидкості кристалізації розплаву, тому наведені концентраційні межі ($\text{КВЕ} < 7,2$ – ОЦК; $7,2 < \text{КВЕ} < 8,2$ – ОЦК+ГЦК; $\text{КВЕ} \geq 8,2$ – ГЦК) у авторів різних праць можуть різнитися. Формування твердих розчинів з гексагональною щільноупакованою структурою характерне для сплавів із дуже низькою електронною концентрацією $\text{КВЕ} < 4,5$ ел./ат. [11–13].

Відомо, що більшість компонентів досліджених покриттів має обмежену взаємну розчинність у твердому стані. Для традиційних сплавів у системі Al–Si–Ni–Co–Fe–Cr–Ti характерне формування безлічі інтерметалідів, наприклад таких, як Ni_3Al , Ni_3Fe , Al_3Fe , Cr_2Al , Fe_3Al , TiAl , Ti_3Al , Al_3Ti , $\text{Al}_{63}\text{Ti}_{26}\text{Cr}_{11}$, Fe_2Ti , CoTi , Ti_2Co тощо, тоді як в отриманих багатокомпонентних AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi покриттях інтерметаліди не утворюються, і ці покриття повністю складаються з ОЦК твердих розчинів, а загальна кількість фаз значно менша максимальної рівноважної кількості, яку дозволяє правило фаз Гіббса. Переважне формування простих твердих розчинів над інтерметалідами в багатокомпонентних еквіатомних сплавах головним чином забезпечується впливом високої ентропії змішування [1, 2, 5, 6]. У ВЕСах саме завдяки високій конфігураційній ентропії змішування, відповідно до рівняння $G = H - T \cdot S$ (де G – енергія Гіббса, Дж; H – ентальпія, Дж; T – температура, К; S – ентропія, Дж/К), термодинамічно вигідніше утворення твердих розчинів [1, 2, 5, 8].

Цей вплив ентропії значно збільшується для ВЕСів. AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійні покриття містять 6 і 7 компонентів, і їх ентропія змішування становить 1,79R і 1,95R, що дуже високо для металевих сплавів, оскільки ентропія плавлення традиційних металевих сплавів становить 1R (R – універсальна газова стала, $R = 8,31441$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹). Крім того, ентропія твердого розчину набагато вища, ніж ентропія інтерметалідів, тверді розчини більш хаотичні, а інтерметаліди більш упорядковані. В результаті вільна енергія Гіббса твердого розчину нижча, ніж енергія Гіббса інтерметалідів, тому переважно формуються тверді розчини. При цьому ентропія плавлення окремих елементів, що містяться в покриттях [14], нижча порівняно з ентропією змішування 6- та 7-компонентних систем, яка становить 14,9 і 16,18 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ відповідно, що викликає формування простої кристалічної структури твердих розчинів.

Мікротвердість за Віккерсом AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійних покриттів становить $HV = 9,2 \pm 0,2$ і $HV = 11,25 \pm 0,3$ ГПа відповідно, а їх товщина – приблизно 1,25 мм. Вища мікротвердість AlSiNiCoFeCrTi покриття, ніж AlSiNiCoFeCr покриття (рис. 3), може бути пов'язана з наявністю в його складі Ti, який має найбільший атомний радіус, підвищує різницю атомних радіусів δ і ступінь викривлення кристалічної решітки, що сприяє додатковому зміцненню сплаву.

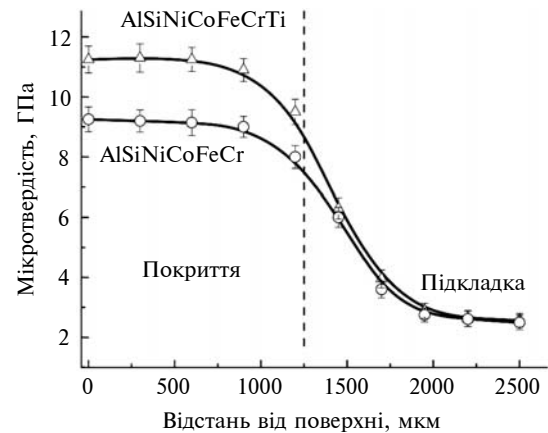


Рис. 3. Зміна мікротвердості за товщиною AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійних покриттів, отриманих електронно-променевим наплавленням

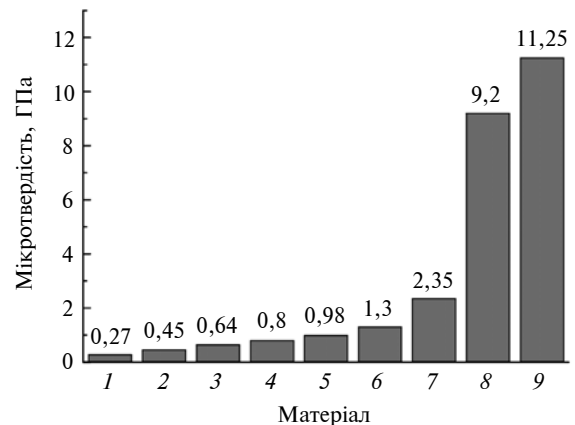


Рис. 4. Мікротвердість вихідних компонентів і високоентропійних покриттів AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi : 1 – Al; 2 – Fe; 3 – Ni; 4 – Ti; 5 – Co; 6 – Cr; 7 – Si; 8 – AlSiNiCoFeCr ; 9 – AlSiNiCoFeCrTi

Порівнюючи значення мікротвердості високоентропійних покриттів, отриманих електронно-променевим наплавленням, із мікротвердістю вихідних компонентів (рис. 4), спостерігаємо значне підвищення мікротвердості в покриттях.

Мікротвердість високоентропійних покриттів AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi , отриманих електронно-променевим наплавленням, значно вища, ніж у більшості покриттів із ВЕСів, отриманих методами лазерної наплавки, мікротвердість яких становить 3–7,8 ГПа [15, 16], та в 4–5 разів вища твердості сталеві підкладки ($HV = 2,2$ ГПа). Висока мікротвердість покриттів AlSiNiCoFeCr та AlSiNiCoFeCrTi зумовлена композиційним фактором зміцнення на рівні кристалічної решітки, тобто формуванням ОЦК твердих розчинів заміщення із сильним спотворенням кристалічної решітки завдяки різниці атомних радіусів компонентів.

Висновки

Показана можливість формування багатокомпонентних AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійних покриттів методом електронно-променевого наплавлення та встановлено їх структуру, фазовий і хімічний склад та мікротвердість.

Встановлено, що завдяки різній швидкості охолодження мікроструктура покриттів змінюється з відстанню від підкладки, біля якої утворюється більш дисперсна та однорідна мікроструктура, тоді як усередині покриттів та біля поверхні спостерігається дендритний характер кристалізації. При цьому розподіл хімічних елементів у покриттях неоднорідний та відрізняється від номінального.

Рентгенівськими дослідженнями встановлено формування в AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійних покриттях тільки твердих розчинів із ОЦК кристалічною структурою, в які входять усі вихідні компоненти порошкових су-

мішей. Низька інтенсивність й істотне розширення дифракційних максимумів свідчать про сильне спотворення кристалічної решітки унаслідок розмірної невідповідності атомів компонентів покриттів. Наявність у складі покриттів атомів Si з малим та Al і Ti з великими атомними радіусами зумовлює підвищення щільності пакування та значне спотворення кристалічної решітки твердих розчинів.

AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійні покриття мають високу мікротвердість ($HV = 9,2 \pm 0,2$ і $HV = 11,25 \pm 0,3$ ГПа відповідно), яка непридатна жодному з вихідних компонентів, завдяки ефекту твердорозчинного зміцнення.

Подальші дослідження в цьому напрямі будуть спрямовані на вивчення термічної стабільності структури та механічних властивостей AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi високоентропійних покриттів для визначення можливостей їх промислового (інженерного, технічного) використання.

Список літератури

1. *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes* / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin et al. // *J. Adv. Eng. Mater.* – 2004. – 5. – P. 299–303.
2. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys* / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // *J. Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – 375-377. – P. 213–218.
3. *Yang X., Zhang Y., Liaw P.K.* Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys // *Procedia Eng.* – 2012. – 36. – P. 292–298.
4. *Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy* / J.H. Pi, Y. Pan, L. Zhang, H. Zhang // *Alloys and Compounds.* – 2011. – 509, № 18. – P. 5641–5645.
5. *Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J.* High-entropy alloys – A new era of exploitation // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – 560. – P. 1–9.
6. *Guo S., Liu C.T.* Phase stability in HEAs: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2011. – 21, № 6. – P. 433–446.
7. *Формування структури і фазового складу еквіатомних сплавів системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr під час механічного легування* / О.І. Юркова, В.В. Чернявський, О.І. Кравченко, Б.А. Кальян // *Наукові вісті НТУУ КПІ.* – 2014. – № 5. – С. 93–99.
8. *Yurkova A.I., Chernyavskii V.V., Gorban V.F.* Structure and mechanical properties of high-entropy AlCuNiFeTi and AlCuNiFeCr alloys produced by mechanical activation followed by pressure sintering // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2016. – 55, № 3. – P. 152–163.
9. *Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements* / J.-W. Yeh, S.-Y. Chang, Y.-D. Hong et al. // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – 103, № 1. – P. 41–46.
10. *Yang X., Zhang Y., Liaw P.K.* Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys // *Procedia Engineering.* – 2012. – 36. – P. 292–298.
11. *Kaufman L., Bernstein H.* Computer calculation of phase diagrams. – New York: Academic Press, 1970. – 326 p.
12. *Shun T.T., Hung C.H., Lee C.F.* The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700 °C // *J. Alloy. Compd.* – 2010. – 495, № 1. – P. 55–58.
13. *Gao M.C., Alaman D.E.* Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // *Entropy.* – 2013. – 15, № 10. – P. 4504–4519.
14. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. – 1231 p.

15. Zhang H., Pan Y., He Y. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding // *Materials and Design*. – 2011. – 32, № 4. – P. 1910–1915.
16. *Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding* / H. Zhang, Y. Pan, Y. He, H. Jiao // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – 257, № 6. – P. 2259–2263.

References

- [1] J.W. Yeh *et al.*, “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes”, *J. Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004. doi: 10.1002/adem.200300567
- [2] B. Cantor *et al.*, “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys”, *J. Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 213–218, 2004. doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [3] X. Yang *et al.*, “Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys”, *Procedia Engineering*, vol. 36, pp. 292–298, 2012. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.043
- [4] J.H. Pi *et al.*, “Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy”, *Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 18, pp. 5641–5645, 2011. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.043
- [5] J.-W. Yeh *et al.*, “High-entropy alloys – A new era of exploitation”, *Mater. Sci. Forum*, vol. 560, pp. 1–9, 2007. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1
- [6] S. Guo *et al.*, “Phase stability in HEAs: Formation of solid-solution phase or amorphous phase”, *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011. doi: 10.1016/S1002-0071(12)60080-X
- [7] O.I. Yurkova *et al.*, “Formation of structure and phase composition in equiatomic alloys of Cu–Ni–Al–Fe–Cr system synthesized by mechanical alloying”, *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 5, pp. 93–99, 2014 (in Ukrainian).
- [8] A.I. Yurkova *et al.*, “Structure and mechanical properties of high-entropy AlCuNiFeTi and AlCuNiFeCr alloys produced by mechanical activation followed by pressure sintering”, *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 55, no. 3, pp. 152–163, 2016. doi: 10.1007/s11106-016-9790-3
- [9] J.-W. Yeh *et al.*, “Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements”, *Mater. Chem. Phys.* vol. 103, no. 1, pp. 41–46, 2007. doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.01.003
- [10] X. Yang *et al.*, “Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys”, *Procedia Engineering*, vol. 36, pp. 292–298, 2012. doi: 10.1016/j.proeng.2012.03.043
- [11] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams*. New York: Academic Press, 1970.
- [12] T.T. Shun *et al.*, “The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700 °C”, *J. Alloy. Compd.*, vol. 495, no. 1, pp. 55–58, 2010. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.032
- [13] M.C. Gao *et al.*, “Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions”, *Entropy*, vol. 15, no. 10, pp. 4504–4519, 2013. doi: 10.3390/e15104504
- [14] N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [15] H. Zhang *et al.*, “Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding”, *Materials and Design*, vol. 32, no. 4, pp. 1910–1915, 2011. doi: 10.1016/j.matdes.2010.12.001
- [16] H. Zhang *et al.*, “Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 2259–2263, 2011. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.084

O.I. Юркова, В.В. Чернявський, О.М. Матвеев, С.Ю. Гандзюк

БАГАТОКОМПОНЕНТНІ AlSiNiCoFeCr I AlSiNiCoFeCrTi ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ПОКРИТТЯ НА СТАЛІ

Проблематика. Одним із ефективних методів підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей традиційних конструкційних матеріалів є нанесення захисних зміцнювальних покриттів із нових перспективних матеріалів, до яких належать високоентропійні сплави (ВЕС). Проста кристалічна структура ВЕСів зумовлює комбінацію унікальних властивостей, таких як висока міцність, термостабільність, високий опір зношуванню та корозії як за кімнатної, так і за високої температури. З урахуванням обмеженого характеру відомостей щодо багатокомпонентних високоентропійних (ВЕ) покриттів виникає необхідність у вивченні особливостей їх формування.

Мета дослідження. Вивчення особливостей формування структури, хімічного і фазового складу, мікротвердості покриттів, отриманих електронно-променевим наплавленням на сталеву підкладку 6- і 7-компонентних порошкових еквіатомних сумішей системи Al–Si–Ni–Co–Fe–Cr–Ti.

Методика реалізації. Багатокомпонентні ВЕ-покриття отримано методом електронно-променевого наплавлення. Їх фазовий та хімічний склад, структуру та мікротвердість досліджено методами рентгеноструктурного і мікрорентгеноспектрального аналізу, скануючої електронної мікроскопії та мікромеханічних випробувань.

Результати дослідження. Дослідження виявили дендритний характер кристалізації та зміну морфології мікроструктури за товщиною ВЕ-покриттів від підкладки до поверхні. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi ВЕ-покриття складаються з трьох твердих розчинів заміщення з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) кристалічною структурою,

які різняться періодом решітки та концентрацією компонентів. Мікротвердість AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi ВЕ покриттів досягає $9,2 \pm 0,2$ і $11,25 \pm 0,3$ ГПа відповідно, що значно вище, ніж у більшості ВЕ-покриттів, отриманих методами лазерного плакування.

Висновки. На прикладі багатоконпонентних порошкових сумішей системи $\text{Al-Si-Ni-Co-Fe-Cr-Ti}$ показано можливість формування методом електронно-променевого наплавлення ВЕ-покриттів, які мають дендритний характер кристалізації, складаються з твердих розчинів заміщення з ОЦК-структурою та містять всі вихідні компоненти. Завдяки сильному спотворенню кристалічної решітки твердих розчинів при взаємному розчиненні різнорідних атомів AlSiNiCoFeCr і AlSiNiCoFeCrTi ВЕ-покриття мають високу мікротвердість, яка не притаманна жодному з вихідних компонентів.

Ключові слова: високоентропійний сплав; електронно-променево наплавлення; високоентропійні покриття; структура; фазовий склад; мікротвердість.

А.И. Юркова, В.В. Чернявский, А.Н. Матвеев, С.Ю. Гандзюк

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ AlSiNiCoFeCr И AlSiNiCoFeCrTi ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

Проблематика. Одним из эффективных методов повышения физико-механических и эксплуатационных свойств традиционных конструкционных материалов является нанесение защитных упрочняющих покрытий из новых перспективных материалов, к которым относятся высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Простая кристаллическая структура ВЕСов обуславливает комбинацию уникальных свойств, таких как высокая прочность, термостабильность, сопротивление износу и коррозии как при комнатной, так и при высокой температуре. С учетом ограниченности сведений о многокомпонентных высокоэнтропийных (ВЭ) покрытиях возникает необходимость в изучении особенностей их формирования.

Цель исследования. Изучение особенностей формирования структуры, химического и фазового состава, микротвердости покрытий, полученных электронно-лучевой наплавкой на стальную подложку 6- и 7-ми компонентных порошковых эквивалентных смесей системы $\text{Al-Si-Ni-Co-Fe-Cr-Ti}$.

Методика реализации. Многокомпонентные ВЭ-покрытия получены методом электронно-лучевой наплавки. Их фазовый и химический состав, структура и микротвердость изучены методами рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа, сканирующей электронной микроскопии и микромеханических испытаний.

Результаты исследования. Исследования выявили дендритный характер кристаллизации и изменение морфологии микроструктуры по толщине ВЭ-покрытий от подложки к поверхности. Рентгеноструктурным анализом установлено, что AlSiNiCoFeCr и AlSiNiCoFeCrTi ВЭ-покрытия состоят из трех твердых растворов замещения с объемноцентрированной кубической (ОЦК) кристаллической структурой, которые отличаются периодом решетки и концентрацией компонентов. Микротвердость AlSiNiCoFeCr и AlSiNiCoFeCrTi ВЭ-покрытий достигает $9,2 \pm 0,2$ и $11,25 \pm 0,3$ ГПа соответственно, что значительно выше по сравнению с ВЭ-покрытиями, полученными методом лазерного плакирования.

Выводы. На примере многокомпонентных порошковых смесей системы $\text{Al-Si-Ni-Co-Fe-Cr-Ti}$ показана возможность формирования методом электронно-лучевой наплавки ВЭ-покрытий, которые имеют дендритный характер кристаллизации, состоят из твердых растворов замещения с ОЦК-структурой и содержат все исходные компоненты. Благодаря сильному искажению кристаллической решетки твердых растворов при взаимном растворении разнородных атомов AlSiNiCoFeCr и AlSiNiCoFeCrTi ВЭ-покрытия имеют высокую микротвердость, значительно превосходящую твердость исходных компонентов.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав; электронно-лучевая наплавка; высокоэнтропийное покрытие; структура; фазовый состав; микротвердость.

Рекомендована Радою
інженерно-фізичного факультету
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції
27 лютого 2017 року