НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛІХАЦЬКИЙ ІВАН ФЕДОРОВИЧ

Гриф
Прим. №
УДК 621.74:669.017.15: 67.017

ДИСЕРТАЦІЯ

РОЗРОБЛЕННЯ ЛИВАРНИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ АЛЮМІНІЮ І ТЕХНОЛОГІЙ ЇХ ОДЕРЖАННЯ

Спеціальність 136 – Металургія
13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

Науковий керівник – Ворон Михайло Михайлович, д. т. н.

Київ – 2026

АНОТАЦІЯ

Ліхацький І. Ф. Розроблення ливарних високоентропійних сплавів з підвищеним вмістом алюмінію і технологій їх одержання. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 136 «Металургія» (13 – Механічна інженерія). – Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, 2026.

Дисертаційна робота присвячена розробленню ливарних середньо- та високоентропійних сплавів з підвищеним вмістом алюмінію, обґрунтуванню їх хімічного складу, встановленню закономірностей структуро- та фазоутворення, а також оцінюванню ливарних, механічних і корозійних властивостей.

Актуальність теми зумовлена потребами сучасної промисловості у нових конструкційних матеріалах із підвищеною питомою міцністю, корозійною стійкістю, термічною стабільністю та іншими важливими характеристиками за умов економічної доцільності технології їх виготовлення. Традиційні системи легування на основі одного основного елемента не завжди забезпечують необхідний комплекс властивостей. Тому значний інтерес становлять високоентропійні, середньоентропійні та складноконцентровані сплави, у яких властивості формуються сукупною дією кількох компонентів у високих концентраціях.

Особливе значення мають алюмінійвмісні багатокомпонентні сплави. Алюміній знижує густину сплавів, впливає на співвідношення між ГЦК-, ОЦК- та впорядкованими інтерметалідними фазами і може підвищувати твердість та жаростійкість таких матеріалів. Водночас підвищений вміст алюмінію здатний спричиняти локальні сегрегації, утворення крихких фаз, хімічну неоднорідність і зниження пластичності. Тому розроблення таких матеріалів є одночасно композиційною і технологічною задачею.

В роботі основну увагу приділено рідкофазним ливарним способам одержання алюмінійвмісних високоентропійних та середньоентропійних

сплавів, оскільки саме ці технологічні рішення є практичними, економічно доцільними, дають змогу виготовляти об’ємні зразки та оцінювати практичну придатність сплавів. Для багатокомпонентних складнолегованих металевих систем ливарні та металургійні процеси приготування розплавів дозволяють певною мірою спростити проблеми проявлення різниці температур плавлення, випаровування, окислення компонентів, тощо.

З огляду на описані перспективи та проблеми, випливає, що розроблення та виготовлення високоентропійних і середньоентропійних алюмінійвмісних сплавів технологічно доступними ливарними способами з попереднім прогнозуванням їх структуро- та фазоутворення, комплексним дослідженням структурно-фазових характеристик, а також оцінюванням технологічності, механічних властивостей і корозійної стійкості одержаних матеріалів є важливою комплексною задачею для сучасних потреб технологічного розвитку.

Для вирішення цієї задачі в роботі було проаналізовано стан сучасних досліджень високоентропійних, середньоентропійних і складноконцентрованих сплавів; підтверджено актуальність розроблення таких композицій з пониженими значеннями густини за рахунок додавання до складу сплавів легких металів, зокрема – алюмінію; на основі розрахунків обґрунтовано вибір систем легування; виконано прогнозування фазоутворення за термодинамічними, електронними, кристалографічними і фізико-хімічними критеріями; розроблено технологічні підходи до приготування сплавів різного типу та з різними складами; досліджено їхні мікроструктуру, фазовий склад, ливарні, механічні та корозійні властивості. Визначено закономірності формування фазового складу, мікроструктури, ливарних і механічних властивостей, а також корозійної стійкості залежно від хімічного складу, способу одержання та технологічних параметрів плавлення і лиття.

Досліджено сплави систем Al–Si–Cu–Ni–Zn, Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu. Система Al–Si–Cu–Ni–Zn використана для одержання середньоентропійних сплавів та оцінювання можливості одержання високолегованих композицій у відносно простих низькотемпературних (до

1000 °C) умовах плавлення в печі опору. Такі сплави характеризувалися багатофазною будовою та наявністю кількох типів інтерметалідів. Сплави систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu було обрано для оцінювання впливу вмісту алюмінію на формування ГЦК-, ОЦК-, змішаних і впорядкованих структурних станів.

Експериментальні сплави одержували електронно-променевим, електродуговим, індукційним плавленням і плавленням у печі опору. Електронно-променевий та електродуговий, як методи, що використовують концентроване джерело нагрівання, сприяли неконтрольованому і непропорційному випаровуванню компонентів розплавів. При плавленні в печі опору можливо було одержати сплави, температура плавлення яких була не вище 900 °C. При цьому, процес приготування розплавів передбачав почергове введення компонентів шихти таким чином, щоб вони підвищували розчинність один одного в рідкому стані. Найбільш універсальним та промислово придатним способом одержання експериментальних сплавів вказаних типів і систем став метод індукційної плавки.

Експериментальні зразки одержували литтям в сталеві форми та проби, зокрема – для визначення рідкоплинності. Структуру та фазовий склад сплавів досліджували методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії з можливістю проведення локального EDS-аналізу та методом рентгенофазового аналізу. Механічні властивості та мікротвердість – за стандартними методиками. Дослідження корозійних властивостей визначали шляхом вимірювання втрати маси зразків різних сплавів під час їх тривалої витримки протягом семи діб у різних хімічно-активних розчинах.

Попередній розрахунковий аналіз показав, що система Al–Si–Cu–Ni–Zn має обмежену схильність до стабілізації однофазного твердого розчину і більш імовірно формує багатофазну структуру. Системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu є більш сприятливими для твердорозчинного структуроутворення, однак зі зростанням вмісту алюмінію в них зменшується концентрація валентних електронів (VEC), посилюється схильність до утворення

ОЦК- або B2-структур і зростає ймовірність формування багатофазних структур. Оскільки ця інформація досі не була підтвердженою практично – було вирішено поєднати розрахунковий аналіз та прямий експеримент.

За результатами дослідження системи Al–Si–Cu–Ni–Zn встановлено, що всі сплави формують багатофазний литий стан. У майже еквіатомному Al20Si20Ni20Cu20Zn20 висока конфігураційна ентропія не забезпечує утворення однофазного твердого розчину; структура характеризується хімічною неоднорідністю, Cu- і Zn-збагаченими ділянками, а також Si- і Ni-вмісними фазами. Підвищення вмісту Al збільшує роль Al-збагаченої матриці, подрібнює структурні складові й зменшує частку грубих Cu–Zn-збагачених областей, але не приводить до повної стабілізації однофазного стану.

Для системи Al–Cr–Mn–Fe–(Co)–Ni–Cu встановлено формування гетерогенної структури з кількох багатокомпонентних твердих розчинів, локально збагачених Al, Ni, Cu, Fe, Cr, Mn або Co. Зі збільшенням частки Al зростає ймовірність появи ОЦК- або B2-складових, а Cr-збагачені області можуть відповідати ОЦК-твердим розчинам або інтерметалідним фазам. Реальний фазовий стан цих сплавів визначається не лише ентропією змішування, а й ентальпійними взаємодіями, електронною концентрацією, мікросегрегаціями та умовами кристалізації.

Дослідження ливарних властивостей показало, що рідкотекучість експериментальних багатокомпонентних сплавів визначається не лише номінальним хімічним складом, а й характером фазоутворення під час кристалізації. Для сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn збільшення вмісту алюмінію супроводжується зростанням довжини заповнення спіральної форми з 8,0 до 11,5 см, що пов’язано зі зниженням температури плавлення, збільшенням частки Al-збагаченої матриці та зменшенням впливу грубих інтерметалідних складових. Для сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu при температурі заливання 1400–1450 °C і підігріві форми до 150–200 °C найвищу рідкотекучість показав сплав $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$, для якого довжина заповнення спіралі становила 29,9 см. Подальше підвищення вмісту Al до 20–

25 ат. % знижувало рідкотекучість, що пояснюється посиленням багатофазності через утворення в розплаві частинок твердої фази, які перешкоджають протіканню залишкових об'ємів розплаву в каналі форми.

Дослідження механічних властивостей показало, що для переважної частини зразків було характерне крихке руйнування і дуже низька міцність. Найвища міцність на рівні 500-600 МПа спостерігалась в зразках високоентропійних сплавів, які містили кобальт і не містили кремнію з вмістом алюмінію та міді 5-10 % ат. У системі Al–Si–Cu–Ni–Zn підвищена мікротвердість окремих ділянок зумовлена утворенням інтерметалідних і кремнієвих фаз, що може бути перспективним з точки зору зносостійкості. У сплавах на основі систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu механічні властивості визначаються співвідношенням ГЦК-, ОЦК-, B2- і Cr-збагачених складових на межах зерен, а також рівнем хімічної неоднорідності литого стану.

Корозійну стійкість експериментальних сплавів досліджували у розчинах NaCl, NaCl+H_2O_2, H_2SO_4, NaOH та $FeCl_3$ за зміною маси зразків. У середовищах 3,5% NaCl та лужному 5% NaOH усі сплави характеризуються незначною зміною маси. У розчині 3,5% NaCl+1% H_2O_2 Al-збагачені середньоентропійні сплави на основі системи Al–Si–Cu–Ni–Zn демонструють помірно більші втрати, тоді як сплави Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu залишаються стабільнішими. Найбільш агресивними середовищами є розчини 11% H_2SO_4 та 6% $FeCl_3$. У розчині $FeCl_3$ найкращу стійкість серед сплавів Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu показав $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$.

В результаті виконання досліджень було розвинуто уявлення про закономірності формування структури, фазового складу та властивостей ливарних високоентропійних і середньоентропійних сплавів із підвищеним вмістом алюмінію. Обґрунтовано доцільність використання підвищеного вмісту алюмінію як чинника зниження густини, зміни фазової стабільності та формування комплексу технологічних і експлуатаційних властивостей. Показано, що формальне значення ентропії змішування не є достатнім критерієм прогнозування фазового стану, оскільки вирішальну роль відіграє поєднання

ентальпійних, електронних, кристалохімічних і технологічних чинників. Було практично доведено можливість застосування технологічно доступних підходів на основі ливарних процесів для одержання ливарних високоентропійних і середньоентропійних сплавів із підвищеним вмістом алюмінію. Отримані результати можуть бути використані для подальшого проєктування багатокомпонентних ливарних систем, вибору режимів плавлення, оцінювання їх технологічності, прогнозування структурного стану та попереднього визначення перспективних складів. Найбільш перспективними є системи, у яких підвищений вміст Al поєднується з контрольованою багатофазністю, достатньою корозійною стійкістю та можливістю формування дисперсної литої структури.

Ключові слова: лиття, високоентропійні сплави, зниження густини, алюміній, ливарні сплави, багатокомпонентні системи, структуроутворення, фазоутворення, ливарні властивості, механічні властивості, корозійна стійкість, мікроструктура.

ABSTRACT

Likhatskyi I. F. Development of casting high-entropy alloys with increased aluminium content and technologies for their production. Qualification scientific work submitted as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in speciality 136 “Metallurgy” (13 – Mechanical Engineering). – Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The dissertation is devoted to the development of cast medium- and high-entropy alloys with increased aluminium content, the substantiation of their chemical compositions, the determination of regularities of structure and phase formation, and the assessment of their casting, mechanical, and corrosion properties.

The relevance of the topic is determined by the demand of modern industry for new structural materials that combine high specific strength, corrosion resistance, thermal stability, and other performance-critical characteristics with economically feasible manufacturing routes. Conventional alloying systems based on a single principal element do not always provide the required combination of properties. Therefore, high-entropy, medium-entropy, and compositionally complex alloys, in which properties are governed by the combined effect of several elements present in high concentrations, are of considerable scientific and practical interest.

Aluminium-containing multicomponent alloys are of particular importance. Aluminium reduces alloy density, affects the balance between FCC, BCC, and ordered intermetallic phases, and may increase hardness and high-temperature oxidation resistance. At the same time, an increased aluminium content can promote local segregation, the formation of brittle phases, chemical heterogeneity, and reduced ductility. Thus, the development of such materials is both a compositional and a technological challenge.

The work focuses primarily on liquid-phase casting routes for producing aluminium-containing high- and medium-entropy alloys, since these technological approaches are practical, economically justified, and suitable for obtaining bulk

specimens and evaluating the applied potential of the alloys. For multicomponent, highly alloyed metallic systems, casting and metallurgical melt-preparation processes make it possible, to a certain extent, to mitigate the problems arising from differences in melting temperatures, evaporation, oxidation of individual components, and related factors.

In view of these prospects and challenges, the development and production of aluminium-containing high- and medium-entropy alloys by technologically accessible casting methods, combined with preliminary prediction of structure and phase formation, comprehensive investigation of structural and phase characteristics, and evaluation of castability, mechanical properties, and corrosion resistance, constitute an important integrated task for present-day technological development.

To address this task, the current state of research on high-entropy, medium-entropy, and compositionally complex alloys was analysed. The relevance of developing such compositions with reduced density through the introduction of lightweight metals, particularly aluminium, was confirmed. Based on calculations, alloying systems were selected and substantiated. Phase formation was predicted using thermodynamic, electronic, crystallographic, and physicochemical criteria. Technological approaches for preparing alloys of different types and compositions were developed, and their microstructure, phase composition, casting behaviour, mechanical properties, and corrosion resistance were investigated. The relationships governing the formation of phase composition, microstructure, casting and mechanical properties, and corrosion resistance were established as functions of chemical composition, production route, and melting and casting parameters.

Alloys of the Al–Si–Cu–Ni–Zn, Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu, and Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu systems were investigated. The Al–Si–Cu–Ni–Zn system was used to obtain medium-entropy alloys and to assess the feasibility of producing highly alloyed compositions under relatively simple low-temperature melting conditions, up to 1000 °C, in a resistance furnace. These alloys exhibited multiphase structures containing several types of intermetallic compounds. The Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu and Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu systems were selected to evaluate the effect of aluminium content on the formation of FCC, BCC, mixed, and ordered structural states.

The experimental alloys were produced by electron-beam melting, arc melting, induction melting, and melting in a resistance furnace. Electron-beam and arc melting, as methods involving concentrated heat sources, promoted uncontrolled and non-proportional evaporation of melt components. Melting in a resistance furnace made it possible to produce alloys whose melting temperature did not exceed 900 °C. In this case, melt preparation involved sequential introduction of charge components in a manner that enhanced their mutual solubility in the liquid state. Induction melting proved to be the most versatile and industrially applicable method for producing the experimental alloys of the considered types and systems.

Experimental specimens were obtained by casting into steel moulds, including test samples for determining fluidity. The structure and phase composition of the alloys were studied by optical microscopy, scanning electron microscopy with local EDS analysis, and X-ray diffraction. Mechanical properties and microhardness were determined using standard techniques. Corrosion behaviour was assessed by measuring the mass loss of specimens of different alloys after prolonged exposure for seven days in various chemically active solutions.

Preliminary computational analysis showed that the Al–Si–Cu–Ni–Zn system has a limited tendency to stabilise a single-phase solid solution and is more likely to form a multiphase structure. The Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu and Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu systems are more favourable for solid-solution structure formation; however, with increasing aluminium content, their valence electron concentration (VEC) decreases, the tendency toward BCC or B2 structures increases, and the probability of multiphase structure formation becomes higher. Since these predictions had not previously been confirmed experimentally, it was necessary to combine computational analysis with direct experimental verification.

The investigation of the Al–Si–Cu–Ni–Zn system established that all alloys form a multiphase as-cast state. In the near-equiatomic $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ alloy, high configurational entropy does not lead to the formation of a single-phase solid solution. Instead, the structure is characterised by chemical heterogeneity, Cu- and Zn-enriched regions, and Si- and Ni-containing phases. Increasing the aluminium content enhances the

role of the Al-enriched matrix, refines the structural constituents, and reduces the fraction of coarse Cu–Zn-enriched regions, but does not fully stabilise a single-phase state.

For the Al–Cr–Mn–Fe–(Co)–Ni–Cu system, a heterogeneous structure consisting of several multicomponent solid solutions locally enriched in Al, Ni, Cu, Fe, Cr, Mn, or Co was established. As the aluminium fraction increases, the probability of BCC or B2 constituents rises, while Cr-enriched regions may correspond to BCC solid solutions or intermetallic phases. The actual phase state of these alloys is governed not only by the entropy of mixing, but also by enthalpic interactions, electron concentration, microsegregation, and solidification conditions.

The study of casting properties showed that the fluidity of the experimental multicomponent alloys is controlled not only by nominal chemical composition, but also by the character of phase formation during solidification. For the Al–Si–Cu–Ni–Zn alloys, increasing aluminium content increased the spiral mould filling length from 8.0 to 11.5 cm. This effect is associated with a reduction in melting temperature, an increased fraction of the Al-enriched matrix, and a diminished influence of coarse intermetallic constituents. For the Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu and Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu systems, at a pouring temperature of 1400–1450 °C and mould preheating to 150–200 °C, the highest fluidity was observed for the $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$ alloy, for which the spiral filling length reached 29.9 cm. A further increase in aluminium content to 20–25 at. % reduced fluidity, which is explained by intensified multiphase formation due to the appearance of solid-phase particles in the melt that hinder the flow of the remaining liquid through the mould channel.

The study of mechanical properties showed that the majority of samples were characterized by brittle fracture and very low strength. The highest strength at the level of 500-600 MPa was observed in samples of high-entropy alloys that contained cobalt and did not contain silicon with an aluminum and copper content of 5-10 at. %. In the Al–Si–Cu–Ni–Zn system, the increased microhardness of individual areas is due to the formation of intermetallic and silicon phases, which may be promising in terms of wear resistance. In alloys based on the Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu and Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu systems, the mechanical properties are determined by the ratio of fcc-, bcc-, B2-

and Cr-enriched components at the grain boundaries, as well as the level of chemical heterogeneity of the cast state.

The corrosion resistance of the experimental alloys was investigated in NaCl, NaCl+H_2O_2, H_2SO_4, NaOH, and $FeCl_3$ solutions by monitoring changes in specimen mass. In 3,5% NaCl and alkaline 5% NaOH media, all alloys showed only minor mass changes. In a 3.5% NaCl + 1% H_2O_2 solution, Al-enriched medium-entropy alloys based on the Al–Si–Cu–Ni–Zn system exhibited moderately higher losses, whereas the Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu and Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu alloys remained more stable. The most aggressive media were 11% H_2SO_4 and 6% $FeCl_3$ solutions. In a $FeCl_3$ solution, the best resistance among the Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu alloys was demonstrated by $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$.

As a result of the research, the understanding of the regularities governing the formation of structure, phase composition, and properties of cast high- and medium-entropy alloys with increased aluminium content was further developed. The feasibility of using increased aluminium content as a factor for reducing density, modifying phase stability, and forming a required combination of technological and service properties was substantiated. It was shown that the formal value of mixing entropy alone is not a sufficient criterion for predicting the phase state, because the decisive role is played by the combined influence of enthalpic, electronic, crystal-chemical, and technological factors. The practical applicability of technologically accessible casting-based approaches for producing cast high- and medium-entropy alloys with increased aluminium content was demonstrated. The obtained results can be used for the further design of multicomponent casting systems, selection of melting conditions, evaluation of technological suitability, prediction of structural state, and preliminary identification of promising compositions. The most promising systems are those in which increased Al content is combined with controlled multiphase formation, sufficient corrosion resistance, and the ability to form a refined as-cast structure.

Keywords: casting, high-entropy alloys, density decrease, aluminium, cast alloys, multicomponent systems, structure formation, phase formation, casting properties, mechanical properties, corrosion resistance, microstructure.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

Статті у закордонних наукових періодичних виданнях, що включені в міжнародні наукометричні бази даних «Scopus»:

1. Veis V., Semenko A., Voron, M. Tymoshenko, A. Likhatskyi R., Likhatskyi I., Parkhomchuk Z. Lightweight Fe–Mn–Al–C Steels: Current State, Manufacturing, and Implementation Prospects // Steel research international. – 2025. – 97(2). – pp. 595–611. **(Scopus Q2)**

https://doi.org/10.1002/srin.202400904

Статті у журналах, що включені до переліку фахових видань України:

2. Ворон М. М., Ліхацький І. Ф. Сучасні підходи у створенні високоентропійних та середньоентропійних ливарних алюмінієвих сплавів // Метал та лиття України. – 2022. – №3. – С. 102–107.

https://doi.org/10.15407/steelcast2022.03.102

3. Ліхацький І. Ф. Виплавка високоентропійного сплаву системи AlCuNiFeCr тигельними дуговим та електронно-променевим способами // Процеси лиття. – 2024. – №3(157). – С. 53–58.

https://doi.org/10.15407/plit2024.03.053

4. Likhatskyi I. F. Structural and phase formation in a medium-entropy, highalloyed composition of the Al-Mg-Si-V-Cr-Mn-Fe-Ni-Cu system // New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering. – 2025. – №3. – pp. 6-11.

https://doi.org/10.15588/1607-6885-2025-3-1

5. Ліхацький І. Ф. Експериментальні багатокомпонентні високолеговані сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn // Процеси лиття. – 2026. – №1(163). – С. 51-60.

https://doi.org/10.15407/plit2026.01.051

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Ліхацький І. Ф., Ворон М. М. Розробка ливарних алюмінієвих високоентропійних та середньоентропійних сплавів. XV міжнародна науково-

технічної конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». Київ: «КПІ ім. І. Сікорського». 2023. С. 221–225.

7. Ліхацький І. Ф. Проектування ливарних алюмінієвих сплавів з високою та середньою ентропією. XXI Ювілейноа Міжнародної науково-практичноа конференція «Металеві матеріали, процеси виготовлення та перспективи їх застосування в промисловості України». Київ: ФТІМС НАН України. 2025. С. 26–29.

8. Likhatskyi I. Problems and prospects of obtaining lightweight high- and medium-entropy alloys. IX International Scientific and Practical Conference «The future of science: the latest research and innovations». Stockholm, Sweden. 2026. P. 135–139.

9. Ліхацький І. Ф. Обмеженість інтегральних термодинамічних критеріїв при прогнозуванні фазового стану Al-вмісних багатокомпонентних сплавів. XVI Міжнародна науково-технічна конференція аспірантів та молодих вчених «Наукова весна». Дніпро: НТУ «ДП». 2026. С. 511–513.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 18
ВСТУП 19
РОЗДІЛ 1 ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ТА СКЛАДНОКОНЦЕНТРОВАНІ СПЛАВИ. КОНЦЕПЦІЯ, СФЕРИ ЗАСТОСУВАННЯ, ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ 28
1.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів 28
1.1.1 Ідея створення та основні ефекти 28
1.1.2 Закономірності фазоутворення високоентропійних сплавів 36
1.1.3 Типові системи ВЕС, їх фізико-механічні властивості та сфери застосування 44
1.1.4 Технологічні особливості одержання високоентропійних сплавів 50
1.2 Складноконцентровані сплави як проміжний клас багатокомпонентних матеріалів між конвенційними та високоентропійними сплавами 56
1.2.1 Типові системи складноконцентрованих сплавів, їх експлуатаційні властивості та сфери застосування 57
1.2.2 Закономірності структуро- та фазоутворення у складноконцентрованих сплавах 61
1.2.3 Технологічні особливості одержання, обробки та застосування складноконцентрованих сплавів 64
1.3 Перспективні напрями розвитку та актуальні науково-практичні задачі у сфері високоентропійних і складноконцентрованих сплавів 66
1.4 Узагальнення результатів аналізу літератури та постановка задач дослідження 69
1.5 Висновки до розділу 1 70
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ 71
2.1. Вибір систем легування та планування експериментальних складів 71
2.2 Вибір та характеристика шихтових матеріалів 87

2.3 Технологічне обладнання, приготування сплавів та одержання литих зразків 89
2.4 Дослідження технологічних властивостей, структурно-фазових характеристик, механічних властивостей та корозійної стійкості експериментальних сплавів..... 91
2.5 Висновки до розділу 2. 96
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ ПРИГОТУВАННЯ АЛЮМІНІЙВМІСНИХ ВЕС ТА СКС РІЗНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЛИВАРНИМИ СПОСОБАМИ 97
3.1. Розташування експериментальних сплавів на параметричних картах прогнозування фазоутворення 97
3.2. Обґрунтування вибору пошукового сплаву Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu для перевірки технологічних можливостей плавки..... 102
3.3. Особливості засвоєння компонентів та зміни хімічного складу сплавів залежно від системи легування і способу приготування. 105
3.4. Дослідження структурно-фазових характеристик експериментальних ВЕС/СЕС-сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn..... 110
3.5. Дослідження структурно-фазових характеристик експериментальних алюмінійвмісних сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) 118
3.6. Визначення взаємозв’язку між хімічним складом і ливарними властивостями експериментальних ВЕС 128
3.7. Висновки до розділу 3 135
4.1 Дослідження механічних властивостей експериментальних сплавів..... 137
4.2 Дослідження корозійних властивостей досліджуваних сплавів 139
4.3. Висновки до розділу 4 143
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ З’ЄДНАНЬ МІЖ ВЕС/СКС ТА АЛЮМІНІЄМ..... 144
5.1. Характер структуро- та фазоутворення зони сплавлення зразків ВЕС та СКС із чистим алюмінієм …….....144
5.2. Висновки до розділу 5……..150

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 151
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 154
ДОДАТОК А 173
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ 173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВЕС – високоентропійний сплав

СЕС – середньоентропійний сплав

СКС – складноконцентрований сплав

ГЦК – гранецентрована кубічна кристалічна ґратка

ОЦК – об’ємноцентрована кубічна кристалічна ґратка

ГЩУ – гексагональна щільноупакована кристалічна ґратка

ВДП – вакуумно-дугова плавка

ВІП – вакуумно-індукційна плавка

ЕПП – електронно-променева плавка

CALPHAD – метод термодинамічного розрахунку фазових рівноваг і побудови фазових діаграм; від англ. Calculation of Phase Diagrams

CCA – складноконцентрований сплав; від англ. Complex Concentrated Alloy

EDS – енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз; від англ. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy

SEM – сканувальна електронна мікроскопія; від англ. Scanning Electron Microscopy

SPS – електроіскрове спікання; від англ. Spark Plasma Sintering

VEC – концентрація валентних електронів; від англ. Valence Electron Concentration

XRD – рентгенівська дифракція; від англ. X-ray Diffraction

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток матеріалознавства значною мірою визначається потребою у створенні конструкційних металевих матеріалів, здатних поєднувати підвищену питому міцність, корозійну стійкість, термічну стабільність, технологічність одержання та економічну доцільність виробництва. Традиційні підходи до легування, що ґрунтуються на використанні одного базового елемента з відносно невеликими добавками легувальних компонентів, у багатьох випадках уже не забезпечують необхідного резерву для радикального підвищення комплексу властивостей. У зв’язку з цим особливого значення набувають багатокомпонентні системи, до яких належать високоентропійні, середньоентропійні та складноконцентровані сплави.

Високоентропійні сплави є одним із найбільш інтенсивно досліджуваних напрямів сучасного матеріалознавства. Їхня концепція полягає у використанні кількох основних елементів у близьких або порівняно високих концентраціях, що формує широкий композиційний простір і створює умови для одержання твердих розчинів, упорядкованих фаз, евтектичних структур, багатофазних композиційних станів та інших структурних станів із нетиповим поєднанням властивостей. Поряд із високоентропійними сплавами дедалі більшого значення набувають середньоентропійні та складноконцентровані сплави, для яких вирішальним є не лише формальне значення конфігураційної ентропії, а передусім багатокомпонентність, висока концентрація легувальних елементів і пов’язана з цим специфіка фазоутворення, кристалізації та формування властивостей.

Одним із перспективних напрямів розвитку таких матеріалів є створення алюмінійвмісних багатокомпонентних сплавів. Алюміній у таких системах виконує кілька функцій одночасно: знижує густину сплаву, змінює електронну концентрацію та фазову стабільність, впливає на співвідношення між ГЦК-, ОЦК- та впорядкованими фазами, а також може сприяти підвищенню твердості, зносостійкості та жароміцності. Разом з тим підвищений вміст Al часто

супроводжується зростанням хімічної неоднорідності, схильністю до утворення крихких фаз, ускладненням контролю структури литого стану та можливим зниженням пластичності. Тому проблема раціонального використання алюмінію в багатокомпонентних сплавах є не лише композиційною, а й технологічною.

В представленій роботі для виготовлення сплавів обрано ливарні технології. Такий підхід обрано тому, що лиття є одним із найбільш доступних і практично придатних способів виготовлення металевих матеріалів. На відміну від складних лабораторних методів, порошкової металургії або адитивних технологій, ливарні способи дають змогу одержувати об’ємні зразки та заготовки без надмірного ускладнення технологічного процесу. Це особливо важливо для оцінювання реальної перспективності високоентропійних і середньоентропійних сплавів, оскільки матеріал має бути не лише цікавим за складом і властивостями, а й технологічно придатним до виготовлення. Разом з тим саме під час лиття багатокомпонентних сплавів виникають характерні труднощі, пов’язані з різними температурами плавлення компонентів, їх неоднаковим засвоєнням у розплаві, можливою ліквацією, дендритною неоднорідністю та формуванням нерівноважних фаз. Тому дослідження ливарних способів одержання таких сплавів є необхідним етапом для переходу від теоретичного проєктування складів до практичного виготовлення матеріалів.

Отже, актуальною науково-практичною задачею є розроблення складів і технологічних підходів до одержання ливарних високоентропійних та середньоентропійних сплавів із підвищеним вмістом алюмінію, а також установлення закономірностей формування їх фазового складу, структури, технологічних, механічних і корозійних властивостей. Розв’язання цієї задачі дає змогу поглибити наукові уявлення про фазоутворення в Al-вмісних багатокомпонентних системах і створити основу для практичного одержання нових ливарних матеріалів зі зниженою густиною та комплексом експлуатаційно значущих характеристик.

Зв’язок роботи з науковими програмами, темами, планами. Робота проводилися у Фізико-технологічному інституті металів та сплавів НАН України

відповідно до планів науково-дослідних робіт в рамках наступних тем, в яких дисертант виконував роль виконавця: відомча тема «Фундаментальні основи і створення новітніх процесів одержання з алюмінієвих сплавів литих такомпозиційних матеріалів, з використанням концентрованих джерел нагріву і термокінетичних дій нарідкий метал та при його твердінні» №ДР 0123U101341 (2022-2025); Грант НАН України дослідницьким лабораторіям/групам молодих вчених НАН України для проведення досліджень за пріоритетними напрямами розвитку науки і техніки «Створення науково-технологічних засад одержання якісних виливків з AHSS TWIP-сталей системи Fe-Mn-Al-C» № ДР 0124U002075 (2024-2025).

Метою роботи є розроблення та виготовлення високоентропійних сплавів з підвищеним вмістом алюмінію технологічно доступними ливарними способами з попереднім прогнозуванням їх структуро- та фазоутворення, комплексним дослідженням структурно-фазових характеристик, а також оцінюванням технологічності, механічних властивостей і корозійної стійкості.

Відповідно до мети дисертаційної роботи вирішувались наступні **задачі**:

1. Проаналізувати сучасний стан досліджень високоентропійних, середньоентропійних і складноконцентрованих сплавів, зокрема Al-вмісних систем, та визначити основні науково-технологічні проблеми їх одержання ливарними способами.

2. Обґрунтувати вибір базових систем легування для розроблення алюмінійвмісних багатокомпонентних сплавів і виконати попереднє прогнозування їх фазоутворення з урахуванням термодинамічних, електронних і кристалохімічних критеріїв.

3. Розробити технологічні підходи до приготування експериментальних високоентропійних і середньоентропійних сплавів із підвищеним вмістом алюмінію із застосуванням різних рідкофазних способів, які забезпечують можливість подальшого лиття.

4. Провести експерименти одержання литих зразків високоентропійних сплавів, дослідити особливості засвоєння компонентів, зміни хімічного складу,

формування структури та фазового складу, залежно від системи легування і способу приготування сплавів.

5. Встановити закономірності формування структурно-фазового стану експериментальних сплавів систем Al–Si–Cu–Ni–Zn, Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu, залежно від їхнього хімічного складу.

6. Визначити вплив хімічного складу та структурно-фазових характеристик розроблених сплавів на їх рідкоплинність, механічні властивості та корозійну стійкість.

7. Сформулювати висновки щодо технологічних особливостей одержання з'єднань або формування реакційних шарів між високоентропійними або середньоентропійними сплавами та рідким алюмінієм.

Об'єкт досліджень – ливарні високоентропійні та середньоентропійні сплави з підвищеним вмістом алюмінію, одержані з використанням технологічних підходів на основі ливарних процесів.

Предмет дослідження закономірності формування фазового складу, структури, ливарних, механічних та корозійних властивостей високоентропійних та середньоентропійних сплавів з підвищеним вмістом алюмінію залежно від їх хімічного складу, умов одержання та технологічних параметрів плавлення і лиття.

Методи дослідження. Для досягнення мети роботи використано комплекс розрахункових, технологічних та експериментальних методів. На першому етапі було обґрунтовано вибір складів сплавів. Для цього проаналізовано основні параметри, які впливають на фазоутворення у багатокомпонентних системах: конфігураційну ентропію змішування, ентальпію змішування, різницю атомних радіусів, концентрацію валентних електронів та інші критерії, що застосовуються для попереднього прогнозування структури високоентропійних і середньоентропійних сплавів.

Хімічний склад експериментальних зразків визначали методом рентгенофлуорисцентного аналізу. Структуру та фазовий склад досліджували за допомогою оптичної мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії,

енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу та рентгенівської дифрактометрії. Рідкоплинність сплавів визначали литтям в спіральну пробу. Механічні властивості визначали за результатами випробувань мікротвердості та стандартного методу визначення тимчасового опору руйнуванню. Корозійну стійкість оцінювали за зміною втрати маси зразків в процесі їх взаємодії з корозійними середовищами.

Отримані результати порівнювали між собою та узагальнювали у вигляді таблиць, графіків і структурних залежностей. Основну увагу приділяли встановленню зв'язку між хімічним складом сплавів, способом їх одержання, структурою, фазовим складом, технологічними властивостями, механічними характеристиками та корозійною стійкістю.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у розвитку наукових уявлень про закономірності формування структури, фазового складу та властивостей ливарних високоентропійних і середньоентропійних сплавів із підвищеним вмістом алюмінію. Найважливіші результати, що характеризують наукову новизну роботи:

1. Набули подальшого розвитку підходи і принципи розроблення та одержання високоентропійних сплавів зі зменшеною густиною та вмістом алюмінію 5-50% ат. з температурою плавлення нижче 1000 °С. Зокрема, методом плавлення в печі опору було одержано еквіатомний високоентропійний сплав системи Al–Si–Cu–Ni–Zn з температурою плавлення порядку 925 °С, що свідчить про технологічну простоту і високу економічну привабливість процесу.

Способи одержання високоентропійних сплавів зазвичай поєднують технологічну складність і багатостадійність, що негативно впливає на їхню кінцеву вартість. Серед рідкофазних методів одержання частіше всього використовують електродуговий та індукційний переплави в захисній атмосфері, що обумовлено потребою високих температур процесу для сплавлення компонентів сплавів, до яких переважно належать хром, залізо, кобальт і нікель. Розроблення складів високоентропійних сплавів з відносно низькою

температуро плавлення суттєво спрощує та здешевлює процеси їх одержання. Підбір хімічного складу сплавів за принципом високої розчинності компонентів один в одному в рідкому і твердому станах з переважаючим типом діаграм стану, які мають евтектичне перетворення дозволяє вирішувати описану задачу, що було показано експериментально. Обрані для створення сплаву компоненти підвищували розчинність один одного в розплаві, що забезпечило його одержання навіть в умовах приготування в печі опору, що, в свою чергу, є малопоширеним, але бажаним завдяки своїй простоті та зручності способом.

2. Вперше показано, що при вмісті алюмінію 20% ат. можливе формування фазового складу сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu без інтерметалідної складової та міжзеренних сегрегацій і показано, що на це значною мірою впливає зниження вмісту міді до ~5% ат. і додавання до ~10% ат. кобальту, які за рахунок збільшення концентрації валентних електронів сприяють стабілізації твердих розчинів.

У відомих високоентропійних сплавах, які містять Cr, Mn, Fe та Ni вміст алюмінію зазвичай обмежується рівнем 5% ат. через великі значення ентальпій змішування та, як наслідок – утворення інтерметалідів між цими металами та алюмінієм. Для зниження цього фактору несприятливого фазоутворення необхідно підвищити фактори стабілізації твердих розчинів, додаючи компоненти, які підвищують концентрацію валентних електронів. В цьому плані мідь є найкращою добавкою, але її вміст вище 5-10% ат. сприяє утворенню ліквацій та сегрегацій, що негативно впливає на властивості матеріалу. Заміна частини міді на певною мірою споріднений до неї кобальт дозволяє нівелювати вказані недоліки, одночасно підвищуючи ентропію змішування.

3. Вперше проведено дослідженння корозійної стійкості високо- та середньоентропійних сплавів систем Al–Si–Cu–Ni–Zn та Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu в різних корозійних середовищах і показано, на прикладі сплавів $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$ та $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$, що підвищення вмісту алюмінію навіть при зниженні вмісту хрому здатне зменшити мінімум на 20-30% показники втрати маси зразків.

Відомо, що одним з основних елементів, що забезпечують високу корозійну стійкість сплавів завдяки утворенню стабільної оксидної плівки, є хром. При цьому, навіть його високий вміст не забезпечує надійного захисту від піттингової корозії в середовищі розчину $FeCl_3$. В той же час, високий вміст алюмінію потенційно здатен погіршити корозію в лужному середовищі розчину NaOH. При цьому, синергетичний вплив захисних властивостей оксиду алюмінію та оксиду хрому демонструє підвищення стійкості сплаву в середовищі розчину $FeCl_3$ без пониження корозійної стійкості в середовищі розчину NaOH.

4. Вперше проведено оцінку можливостей одержання з'єднань між високо- та середньоентропійними сплавами і алюмінієм за умов, коли ВЕС/СЕС знаходиться у твердому стані і взаємодіє з рідким алюмінієм. Показано, що ключову роль у формуванні з'єднань відіграє хімічний склад сплаву і час контакту між твердою вставкою та алюмінієвим розплавом за умов початкової температури останнього не нижче 720 °С, що призводить до формування щільного рівномірного шару з інтерметалідів на основі Al_3Fe, щільність формування якого падає зі збільшенням концентрації алюмінію у ВЕС/СЕС.

Дослідження використання високоентропійних сплавів в якості покриттів на різних сплавах набувають популярності останні роки. Найчастіше їх використовують для підвищення корозійної стійкості, твердості і зносостійкості сплавів на основі заліза, рідше – титанових та нікелевих сплавів. Для алюмінієвих сплавів подібні дослідження майже не проводились. Серед найбільш розповсюджених методів одержання таких покриттів є магнетронне розпилення, наплавлення ВЕС на тверду основу литтям або дугове наплавлення. Загалом, процеси, які передбачають розплавлення ВЕС і збереження основного металу в твердому стані є широко досліджуваними, а зворотні принципи, коли ВЕС в твердому стані реагує з розплавом основного матеріалу деталі, що формується в процесі заливки у форму, є практично не дослідженими. Такі процеси дозволяють реалізувати більш повноцінний контроль взаємодії між

двома матеріалами за рахунок контролювання часу охолодження розплаву, попереднього підігріву контактного ВЕС, тощо. При цьому, для литих виробів з алюмінієвих сплавів, особливо тих, що повинні мати високі жаростійкість, зносостійкість і корозійні властивості, за допомогою розроблених та перевірених рішень вдається отримати на поверхні контакту рівномірний шар з інтерметалідів, які здатні підвищити вказані властивості.

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробленні технологічно доступних підходів до одержання ливарних високоентропійних і середньоентропійних сплавів із підвищеним вмістом алюмінію, які можуть бути використані як основа для створення нових конструкційних матеріалів зі зниженою густиною, підвищеною твердістю, корозійною стійкістю та керованим структурно-фазовим станом. Вони також можуть використовуватись для одержання на алюмінії та його сплавах шарів з підвищеною твердістю, жаростійкістю та корозійною стійкістю шляхом дифузійної взаємодії між твердим ВЕС та алюмінієвим розплавом.

Результати роботи мають значення для розвитку принципів дизайну та технологій одержання високоентропійних та складноконцентрованих ливарних матеріалів, у тому числі – з підвищеним вмістом алюмінію для зменшення густини сплавів. Одержані дані є цінними для подальших досліджень у галузі високоентропійних і середньоентропійних сплавів, а запропоновані аналітичні підходи можуть бути використані у науково-дослідній практиці під час проєктування нових сплавів багатокомпонентних систем, оцінювання їх технологічності та попереднього прогнозування властивостей.

Також одержано нові дані щодо формування рівномірних інтерметалідних шарів у зонах контакту між ВЕС та розплавом алюмінію, що відкриває можливості для створення нових технологічних рішень з одержання жаростійких, зносостійких та корозійностійких покриттів на алюмінієвих сплавах.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем виконано аналіз сучасного стану досліджень за темою дисертації, обґрунтовано вибір напрямів

дослідження, узагальнено наукові підходи до проєктування Al-вмісних високоентропійних і середньоентропійних сплавів, створено та реалізовано алгоритм мультифакторного розрахунку і прогнозування фазових складів ВЕС, взято участь у плануванні та проведенні експериментальних плавок, підготовці зразків, досліджені їх структури, фазового складу, технологічних, механічних і корозійних властивостей. Здобувачем виконано оброблення та інтерпретацію експериментальних результатів, сформульовано основні положення, висновки та практичні рекомендації дисертаційної роботи.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи повідомлені й обговорені на таких конференціях:

1. XV Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (2023).

2. XXI Ювілейна Міжнародна науково-практична конференція «Металеві матеріали, процеси виготовлення та перспективи їх застосування в промисловості України» (2025).

3. IX Міжнародна науково-практична конференція «The future of science: the latest research and innovations» (2026).

4. XVI Міжнародна науково-технічна конференція аспірантів та молодих вчених «Наукова весна» (2026).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 5 робіт у фахових журналах профільних видань, одне з яких індексується в міжнародних наукометричних базах Scopus та WoS Core collection, та 4 матеріали доповідей наукових міжнародних конференцій.

Структура та об’єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку літератури зі 116 найменувань. Дисертація викладена на 174 сторінках машинописного тексту і включає 16 таблиць та 31 рисунок.

РОЗДІЛ 1 ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ ТА СКЛАДНОКОНЦЕНТРОВАНІ СПЛАВИ. КОНЦЕПЦІЯ, СФЕРИ ЗАСТОСУВАННЯ, ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

В сучасному матеріалознавстві спостерігається формування нового підходу до створення металевих матеріалів, який базується на використанні багатокомпонентних систем із близькими атомними концентраціями елементів. Такий підхід суттєво відрізняється від традиційних принципів легування і відкриває можливості для отримання матеріалів із принципово новими поєднаннями фізико-механічних властивостей. У цьому контексті високоентропійні та складноконцентровані сплави розглядаються як перспективний матеріалознавчий напрям, але з точки зору технологій одержання таких сплавів залишається багато невирішених проблем.

В розділі узагальнено сучасні наукові уявлення про зазначені класи матеріалів, розглянуто концептуальні засади їх формування, особливості структуро- та фазоутворення, а також властивості і сфери застосування. Окрему увагу приділено аналізу технологічних рішень для одержання таких сплавів та визначенню основних проблем, їх вирішення і тенденцій подальшого розвитку.

1.1 Загальна характеристика високоентропійних сплавів

В підрозділі розглянуто загальні підходи до дизайну високоентропійних сплавів (ВЕС), середньоентропійних сплавів (СЕС) та складноконцентрованих сплавів (СКС), основні ефекти, що характеризують закономірності їх фазоутворення, а також типові системи та їх комплекс властивостей. Крім того, проаналізовано технологічні аспекти одержання ВЕС, СЕС та СКС і їх вплив на формування структурно-фазових параметрів матеріалів.

1.1.1 Ідея створення та основні ефекти

Поява високоентропійних сплавів була закономірним етапом розвитку сучасного матеріалознавства, зумовленим поступовим вичерпанням потенціалу

класичних схем та принципів легування, у межах яких властивості сплавів формуються навколо одного базового компонента з відносно невеликими добавками інших елементів. Такий підхід дав змогу створити широкий спектр конструкційних матеріалів, однак він обмежує дослідження переважно ділянками бінарних, потрійних і квазібінарних діаграм стану. Центральні області багатокомпонентних систем тривалий час залишалися недостатньо вивченими, хоча саме вони становлять найбільший інтерес з погляду формування нових твердих розчинів, упорядкованих станів і комплексних багатофазних структур, до яких також відносяться in-situ композиційні матеріали. Концептуальний злам відбувся тоді, коли багатокомпонентні системи почали розглядати не як граничний випадок складного легування, а як самостійні об’єкти проєктування зі своєю термодинамікою, кінетикою та закономірностями структуроутворення [1, 2].

У цьому контексті ключове значення мали праці J.-W. Yeh та B. Cantor, опубліковані у 2004 році. У роботах Yeh було запропоновано сам термін «high-entropy alloys» і показано, що багатокомпонентні системи з п’ятьма і більше основними елементами в близьких концентраціях можуть формувати відносно прості кристалічні структури, насамперед тверді розчини з ґратками типу ГЦК або ОЦК, замість очікуваного набору інтерметалідних сполук у складі сплавів [1]. Майже одночасно Cantor та співавтори експериментально продемонстрували високий ступінь взаємної розчинності в еквіатомних багатокомпонентних системах перехідних металів і заклали основи для подальшого дослідження так званого «Cantor alloy» як модельного об’єкта нової концепції [2]. Таким чином, ідея створення високоентропійних сплавів полягала не просто у збільшенні кількості легувальних компонентів, а у свідомому переході до багатокомпонентного композиційного простору, де жоден елемент не визначає властивості системи одноосібно, а знаходиться в новій синергетичній парадигмі взаємодії з усіма компонентами сплаву.

Первинне термодинамічне обґрунтування цієї ідеї спиралося на уявлення про конфігураційну ентропію змішування. Для ідеального багатокомпонентного твердого розчину вона визначається співвідношенням $\Delta S_{mix} = -Rx_i \ln x_i$. За

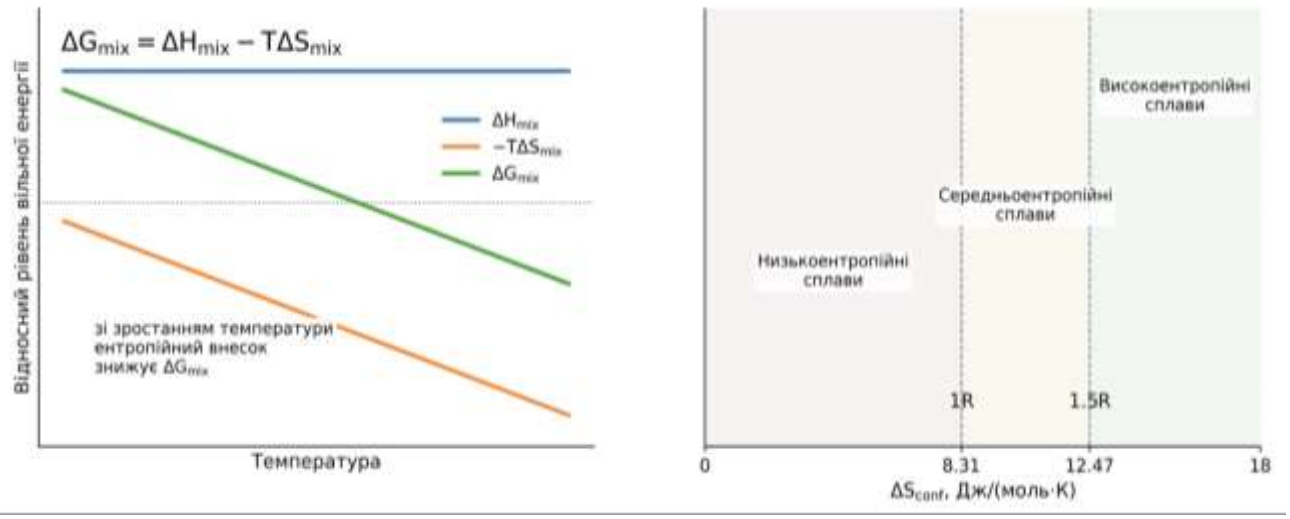
таких умов із зростанням числа елементів ентропійний внесок у вільну енергію Гіббса збільшується, а саме рівняння $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$ вказує, що за достатньо високих температур це може сприяти стабілізації твердого розчину порівняно з багатофазним станом [1]. Саме ця логіка зумовила раннє трактування ВЕС як сплавів, у яких висока ентропія змішування пригнічує утворення інтерметалідних фаз і забезпечує формування структурно простіших твердих розчинів.

Подальший розвиток напряму показав, що таке пояснення є необхідним, але недостатнім. Вже в узагальнюючих роботах було показано, що фазоутворення у високоентропійних системах визначається не лише ентропією змішування, а конкуренцією ентропійних і ентальпійних чинників, а також різницею атомних радіусів, валентною електронною концентрацією, параметрами локального хімічного порядку, температурою кристалізації та способом виготовлення матеріалу [3, 4]. З цієї причини сучасне визначення ВЕС є більш змістовним, ніж популярний формальний критерій «п’ять і більше елементів у концентраціях 5–35 ат. % кожного». Нині такі сплави розглядають як частину ширшого класу багатокомпонентних складноконцентрованих матеріалів, у яких складність композиції є джерелом специфічних термодинамічних, структурних і функціональних ефектів [4].

У класичній літературі, присвяченій ВЕС ці специфічні особливості узагальнювали через концепцію чотирьох основних ефектів: високоентропійного, ефекту спотворення кристалічної ґратки, ефекту уповільненої дифузії та «коктейльного» ефекту. Історично ця схема виявилася надзвичайно продуктивною, оскільки дала зручні пояснення для опису принципово нового класу матеріалів, однак сучасні праці показують, що її слід розуміти як концептуальну рамку, а не як сукупність безумовних і універсальних законів [5]. Тому при аналізі природи ВЕС доцільно розглядати ці ефекти послідовно, але у взаємозв’язку, без надмірного спрощення їхнього фізичного змісту.

Високоентропійний ефект у термодинамічному сенсі означає, що збільшення конфігураційної ентропії за рахунок багатокомпонентності зменшує вільну енергію змішування твердого розчину і тим самим розширює область його стабільності. Термодинамічну суть цього ефекту схематично показано на рис. 1.1, а. Відповідно до співвідношення $\Delta G_{mix}=\Delta H_{mix}-T\Delta S_{mix}$, зі зростанням температури ентропійний внесок $-T\Delta S_{mix}$ стає більш від'ємним, унаслідок чого знижується значення ΔG_{mix}. Це створює термодинамічні передумови для стабілізації багатокомпонентного твердого розчину.

Водночас конфігураційна ентропія є одним із формальних критеріїв класифікації багатокомпонентних сплавів. Як показано на рис. 1.1 б, за величиною ΔS_{conf} сплави умовно поділяють на низькоентропійні, середньоентропійні та високоентропійні. Межі 1R і 1,5R відповідають значенням приблизно 8,31 та 12,47 Дж/(моль·К), де R – універсальна газова стала.



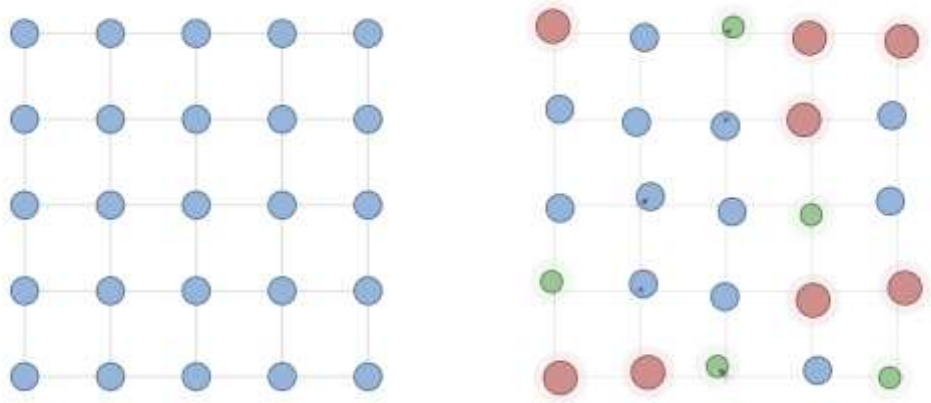
а б

Рис. 1.1 – Схематичне відображення високоентропійного ефекту: а –зменшення вільної енергії змішування ΔG_{mix} за рахунок зростання ентропійного внеску $-T\Delta S_{mix}$ з підвищенням температури; б – класифікація сплавів за величиною конфігураційної ентропії ΔS_{conf}

Саме завдяки зростанню ентропійного внеску у низці систем спостерігається формування ГЦК-, ОЦК- або змішаних твердих розчинів замість

множинних інтерметалідних фаз, які були б очікуваними у межах інтуїтивного екстраполювання даних для бінарних і багатокомпонентних систем [1, 3]. Водночас сучасний аналіз показує, що ентропійна стабілізація не є абсолютною. Її реальний вплив істотно залежить від температури, оскільки складова $-T\Delta S_{mix}$ посилюється саме при нагріванні, а за нижчих температур вирішальне значення може переходити до ентальпії взаємодії та тенденції до локального чи далекого впорядкування [4, 5]. Звідси випливає важливий висновок: сама по собі висока ентропія змішування не гарантує однофазного стану, але створює термодинамічні передумови для його стабілізації за певного балансу всіх інших параметрів системи.

Не менш фундаментальним є ефект спотворення кристалічної ґратки, який пов’язаний із тим, що атоми різних елементів у багатокомпонентному твердому розчині відрізняються за розміром, електронною структурою та характером міжатомної взаємодії. Їх випадкове розміщення у спільній ґратці зумовлює появу локальних зміщень атомів від ідеальних положень рівноваги, що формує неоднорідне поле мікродеформацій і внутрішніх напружень, схематична ілюстрація наведена на рис. 1.2.



а б

Рисунок 1.2 – Схематичне відображення ефекту спотворення кристалічної ґратки у високоентропійному сплаві: а – ідеалізована регулярна ґратка з атомами одного типу; б – спотворена ґратка багатокомпонентного твердого розчину

Такий стан не можна зводити до простої зміни середнього параметра ґратки; йдеться саме про локальне порушення періодичності на атомному рівні, яке фіксується як експериментальними, так і розрахунковими методами [6, 7]. З погляду механіки деформації це означає зростання опору руху дислокацій, посилення твердорозчинного зміцнення та зміну механізмів пластичної деформації. Одночасно спотворення ґратки впливає на електрон-фононне розсіювання, теплопровідність, модуль пружності та характер фазових перетворень [7]. У сучасному трактуванні цей ефект є одним з ключових пояснень того, чому значна частина ВЕС демонструє поєднання високої міцності та задовільної пластичності.

Водночас важливо підкреслити, що ступінь спотворення ґратки не є однаковим для всіх класів високоентропійних сплавів. Для 3d-перехідних систем із ГЦК-структурою він, як правило, менший, ніж для тугоплавких ОЦК-ВЕС, де різниця атомних радіусів і особливості електронної будови можуть зумовлювати набагато сильніші локальні зміщення [6]. Це має принципове значення для інтерпретації властивостей: спотворення ґратки не є універсально однаково «сильним», а його реальний внесок у зміцнення, дифузію чи фазову стабільність слід оцінювати для конкретної системи, виходячи з її складу, типу кристалічної ґратки та умов одержання [7].

Із попереднім ефектом тісно пов’язують ідею уповільненої дифузії. У ранніх роботах з ВЕС її трактували як один із фундаментальних наслідків хімічної складності: вважалося, що багатокомпонентність, випадковий розподіл атомів і широкий спектр локальних енергій взаємодії створюють підвищені енергетичні бар’єри для атомного переміщення і, відповідно, знижують коефіцієнти дифузії порівняно з традиційними сплавами [3]. Таке пояснення добре узгоджувалося з високою термічною стабільністю низки систем, затримкою росту зерен, сповільненням рекристалізації та схильністю до збереження твердих розчинів після кристалізації або термообробки [4].

Однак подальші дослідження показали, що цей ефект не можна вважати універсальним для всіх ВЕС. Було встановлено, що «sluggish diffusion»

проявляється не в кожному сплаві й не для всіх елементів однаково. Його наявність залежить від того, який саме вид дифузії аналізують, з якими матеріалами порівнюють коефіцієнти дифузії, у якому температурному інтервалі проводять дослідження та яку роль окремі елементи відіграють у масопереносі [5, 8].

На рис. 1.3 наведено порівняння оцінених коефіцієнтів дифузії окремих елементів Al, Co, Cr, Fe та Ni у ГЦК-сплавах системи Al–Co–Cr–Fe–Ni з літературними даними для чистих ГЦК-металів і сплавів простішого компонентного складу. По вертикальній осі відкладено десятковий логарифм коефіцієнта дифузії, а по горизонтальній – обернену абсолютну температуру 1/T. Такий спосіб подання дозволяє порівняти, наскільки швидко або повільно переміщуються атоми різних елементів у досліджуваному багатокомпонентному сплаві відносно більш простих металевих систем.

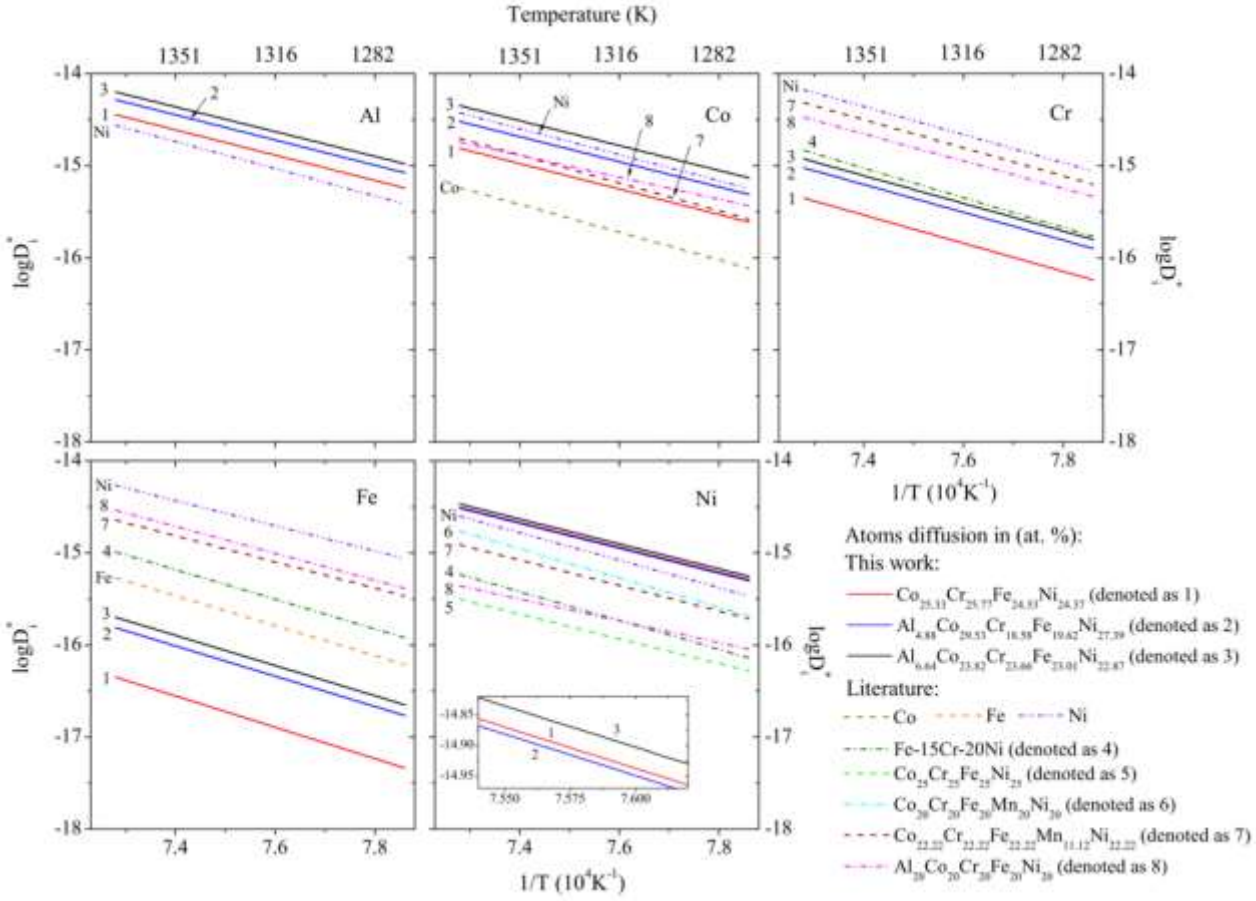


Рис. 1.3 – Порівняння оцінених коефіцієнтів дифузії у ГЦК-сплавах системи Al–Co–Cr–Fe–Ni з літературними даними для чистих ГЦК-металів та сплавів простішого компонентного складу. За даними Qin Li et al [9]

На рисунку видно, що коефіцієнти дифузії в Al–Co–Cr–Fe–Ni не зменшуються однаково для всіх компонентів. За даними Qin Li et al., помітне уповільнення дифузії у досліджених ГЦК-сплавах цієї системи характерне переважно для Cr і Fe. Для Al, Co та Ni такого однозначного зниження коефіцієнтів дифузії порівняно з відповідними чистими металами та простішими сплавами не спостерігається. Це показує, що ефект «уповільненої дифузії» не є однаковим для всіх елементів навіть у межах однієї системи Al–Co–Cr–Fe–Ni, а тому його не можна автоматично вважати універсальною ознакою всіх високоентропійних сплавів.

Отже, коректніше стверджувати не про абсолютне уповільнення дифузії як загальну аксіому, а про специфічну кінетику масопереносу в хімічно складних, складноконцентрованих, твердих розчинах, де різнорідність локальних атомних конфігурацій справді може суттєво впливати на дифузійні процеси. Для практики це означає, що високі показники термостабільності чи стійкості структури у ВЕС не слід автоматично пояснювати лише дифузійним фактором; вони можуть бути результатом сумісної дії дифузійних, термодинамічних і структурних механізмів.

Не менш важливим є так званий «коктейльний» ефект, який відображає синергетичний характер властивостей високоентропійних сплавів. Його сутність полягає в тому, що макроскопічні характеристики багатокомпонентної системи не можуть бути коректно передбачені шляхом простого усереднення властивостей складових елементів. У ВЕС кожен атом має власне локальне оточення, тому електронна структура, енергія міжатомного зв’язку, локальні напруження та схильність до фазових перетворень визначаються не простим внеском окремих елементів, а їхньою спільною взаємодією [3, 5]. Саме цим пояснюється можливість одночасного досягнення комплексу фізико-механічних властивостей, який важко реалізувати в традиційних системах: високої міцності за збереження пластичності, значної зносостійкості при задовільній тріщиностійкості, підвищеної корозійної стійкості поряд із термостабільністю

структури. Власне, «коктейльний» ефект є узагальнюючим вираженням того факту, що хімічна складність сама по собі стає джерелом нової якості матеріалу.

Сучасний стан проблеми свідчить, що класичне уявлення про чотири основні ефекти зберігає методологічну цінність, однак потребує обережного й науково коректного використання. Новітні узагальнюючі праці підкреслюють, що високоентропійний, дифузійний, деформаційний і синергетичний аспекти не функціонують ізольовано, а формують єдиний комплекс взаємопов'язаних явищ, який слід аналізувати з позицій сучасної термодинаміки, фізики твердого тіла та хімії багатокомпонентних систем [5]. Це особливо важливо для коректного трактування експериментальних результатів, коли одна й та сама мікроструктурна ознака може бути наслідком не одного, а кількох одночасно діючих механізмів.

Отже, ідея створення високоентропійних сплавів полягає у переході від парадигми однокомпонентної матриці до парадигми хімічно складного багатокомпонентного матеріалу, в якому сукупний внесок кількох основних елементів визначає як фазову стабільність, так і експлуатаційні властивості. Висока конфігураційна ентропія, локальне спотворення кристалічної ґратки, специфіка дифузійних процесів і колективний характер формування властивостей утворюють теоретичний фундамент цього напряму, але їх слід розглядати не як ізольовані догми, а як взаємопов'язані прояви складної фізико-хімічної природи багатокомпонентних концентрованих сплавів. Саме в такому розумінні концепція ВЕС є науковою основою для подальшого розроблення нових алюмінійвмісних ливарних сплавів зі зниженою густиною та підвищеною корозійною стійкістю.

1.1.2 Закономірності фазоутворення високоентропійних сплавів

Формування фазового складу високоентропійних сплавів є центральною науковою проблемою цього класу матеріалів, оскільки саме тип фаз, їх кристалічна будова, ступінь упорядкування та морфологія визначають комплекс механічних, фізичних і корозійних властивостей. На відміну від традиційних

сплавів, де фазоутворення аналізують відносно матричного елемента та обмеженого числа легувальних добавок, у ВЕС необхідно розглядати багатокомпонентну систему з високою хімічною складністю, у якій стабільність будь-якої фази визначається не окремим елементом, а співвідношенням термодинамічних і кінетичних чинників у всьому композиційному просторі. Як було зазначено раніше, перші праці J.-W. Yeh та B. Cantor засвідчили можливість формування в багатокомпонентних еквіатомних системах простих твердих розчинів з ГЦК або ОЦК ґраткою на ряду з інтерметалідними сполуками.

Термодинамічна основа фазоутворення у ВЕС визначається мінімумом вільної енергії Гіббса, яка для багатокомпонентного твердого розчину включає ентальпійний та ентропійний внески. Зростання конфігураційної ентропії змішування зі збільшенням числа компонентів дійсно знижує вільну енергію розупорядкованого твердого розчину, однак цей внесок не є самодостатнім критерієм однофазності. Критичний аналіз розвитку галузі показав, що реальна фазова стабільність ВЕС не може бути пояснена лише «високоентропійною стабілізацією», а потребує одночасного врахування ентальпії змішування, розміру атомів, електронної структури, локального хімічного порядку та умов формування і охолодження сплаву [4, 5]. Саме тому сучасне прогнозування фазового складу ВЕС базується не на одному універсальному правилі, а на системі взаємопов’язаних критеріїв, кожен з яких відображає окремий фізичний аспект стабільності фази.

Перший рівень аналізу пов’язаний з умовами утворення розупорядкованого твердого розчину як такого. Статистичне узагальнення великого масиву експериментальних даних показало, що формування твердого розчину у багатокомпонентних системах найбільш імовірне за поєднання високої ентропії змішування, обмеженої різниці атомних радіусів і помірної за абсолютним значенням ентальпії змішування, тоді як надто велика від’ємна ентальпія сприяє утворенню інтерметалідних сполук, а надто велика різниця атомних розмірів – аморфізації або фазовому розшаруванню [9, 10]. У цьому контексті фазоутворення у ВЕС доцільно трактувати як результат конкуренції

між стабілізацією розупорядкованого твердого розчину і прагненням системи до хімічного впорядкування або сегрегації, що визначається хімічною спорідненістю окремих пар елементів.

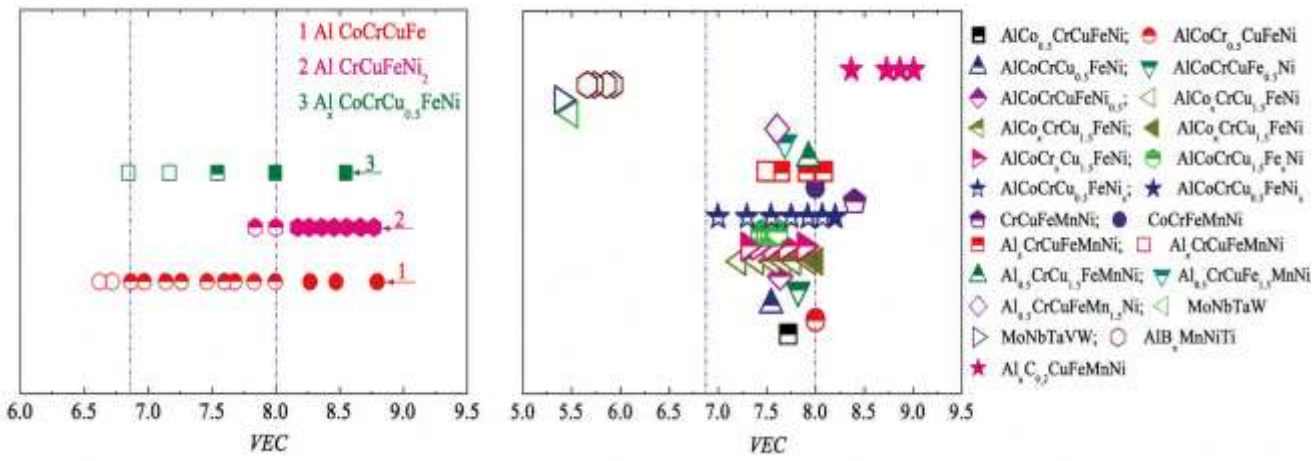
Для практичного прогнозування однофазного твердорозчинного стану запропоновано низку інтегральних параметрів. Найпоширенішим є поєднання параметра Ω, який характеризує співвідношення ентропійного та ентальпійного внесків, і параметра δ, що відображає відмінність атомних радіусів.

Для багатьох еквіатомних ВЕС було показано, що формування твердорозчинних фаз найбільш імовірне за $\Omega \geq 1{,}1$ і $\delta \leq 6{,}6\%$, хоча ці межі мають емпіричний характер і не можуть розглядатися як універсальні для будь-якої багатокомпонентної системи [11, 12]. Отже, параметри Ω і δ слід використовувати як критерії первинного скринінгу композицій, а не як остаточний доказ фазової стабільності, оскільки вони не враховують ані локального хімічного порядку, ані можливого виникнення впорядкованих похідних фаз типу B2, $L1_2$ або σ-фази.

Наступним важливим закономірним чинником є концентрація валентних електронів (VEC, від англ. Valence Electron Concentration – середня кількість валентних електронів, що припадає на один атом сплаву), яка тісно корелює з типом кристалічної гратки твердого розчину. Для значної вибірки ВЕС Sheng Guo та співавтори встановили, що за $VEC \geq 8$ найчастіше стабілізуються ГЦК-фази, за $VEC \leq 6{,}87$ – ОЦК-фази, тоді як у проміжному інтервалі переважає двофазний стан ГЦК+ОЦК [14].

Цю закономірність наочно показано на рис. 1.4. На рисунку наведено дані для Al-вмісних систем $Al_xCoCrCuFeNi$, $Al_xCrCuFeNi_2$ та $Al_xCoCrCu_{0.5}FeNi$, у яких зміна вмісту Al супроводжується зміною середнього значення VEC і, відповідно, зміною фазового стану. У частині б узагальнено результати для ширшого набору ВЕС різного хімічного складу. Заповнені символи відповідають однофазній ГЦК-структурі, порожні – однофазній ОЦК-структурі, а напівзаповнені – змішаному стану ГЦК + ОЦК. З рисунка видно, що зі зменшенням VEC зростає

схильність до формування ОЦК-фази, тоді як за вищих значень VEC стабілізується ГЦК-твердий розчин.



а б

Рисунок 1.4 – Залежність між концентрацією валентних електронів VEC і типом кристалічної структури твердого розчину у високоентропійних сплавах: а – зміна фазового стану в системах AlxCoCrCuFeNi, AlxCrCuFeNi2 та AlxCoCrCu0.5FeNi; б – узагальнення для ширшої вибірки ВЕС. За даними Sheng Guo et al [14]

Це правило набуло широкого застосування завдяки фізичній інтерпретації через заповнення електронних станів та відносну стабільність щільноупакованої і менш щільноупакованої граток. Проте і цей критерій є наближеним. Він добре працює для систем перехідних металів, але втрачає універсальність у разі значного вмісту Al, Ti, Zr, Hf, Si або інших елементів, які одночасно змінюють і валентну електронну концентрацію, і величину міжатомної взаємодії, і схильність до впорядкування.

Особливо показовими у цьому відношенні є Al-вмісні системи. Введення алюмінію, як правило, зміщує фазову рівновагу від ГЦК до ОЦК- або B2-впорядкованого стану завдяки поєднанню кількох факторів: зменшенню середньої VEC, істотному впливу на ентальпію парної взаємодії та високій

хімічній спорідненості до Ni і Co. Для системи $Al_xCrFeCoNi$ сучасний першопринципний аналіз показав, що зі зростанням вмісту алюмінію відбувається послідовна зміна фазової стабільності від ГЦК до змішаного ГЦК/ОЦК стану, а далі до ОЦК/B2-області; при цьому в литому стані область співіснування ГЦК+ОЦК спостерігається приблизно в інтервалі $0{,}45 < x < 0{,}88$, а після гомогенізації при $1100\ ℃$ протягом 24 годин вона розширюється до $0{,}30 < x < 1{,}17$ [15]. Цей результат має принципове значення для алюмінійвмісних ВЕС, оскільки демонструє, що фазовий склад визначається не лише номінальним складом, а й станом локального порядку, умовами охолодження та термічною обробкою сплаву.

Сучасне уявлення про фазоутворення у ВЕС суттєво відрізняється від ранньої моделі твердого розчину, у якій передбачався статистично випадковий розподіл атомів різних елементів у вузлах кристалічної ґратки. За роки досліджень багатьма науковцями накопичено переконливі докази того, що навіть у номінально однофазних системах часто існує локальний хімічний порядок або короткодіючі кореляції між певними атомними парами, які передують виникненню далекого порядку і впливають на напрям подальших фазових перетворень [5]. Так, наприклад, для ВЕС на основі тугоплавких елементів квантовомеханічне моделювання показало, що характер короткодіючого порядку визначається як особливостями електронної структури, так і різницею атомних розмірів. У сплавах NbMoTa та NbMoTaW впорядкування переважно пов’язане з різницею у заповненні валентних d-рівнів і має B2-подібний характер, тоді як у сплавах VNbMoTaW через значну розмірну невідповідність ванадію щодо 4d- і 5d-компонентів очікується B2-подібне локальне впорядкування. Для композицій VNbMoTaW температура впорядкування, за розрахунками, є достатньо високою для експериментального спостереження цього стану [16]. Отже, навіть у межах однофазної області необхідно розрізняти істинно випадковий твердий розчин і розчин із локальним упорядкуванням, оскільки ці стани мають різну термодинамічну стійкість, різні шляхи еволюції

при відпалі та різний вплив на формування комплексу фізико-механічних властивостей.

Ще однією принциповою закономірністю є те, що прогнозований фазовий склад ВЕС є дуже чутливим до умов кристалізації та подальшої термообробки. З кристалографічної точки зору однофазний стан не може вважатися доведеним лише на основі дифрактограм з широкими максимумами. В цьому разі необхідним є врахування можливих прихованих впорядкованих станів, дрібномасштабної сегрегації, метастабільності литої структури та кінетично загальмованого розпаду [17]. Це особливо важливо для литих ВЕС, де дендритна ліквація, неоднорідність охолодження та неповна гомогенізація можуть призводити до суттєвого розходження між фазовим складом литого і більш рівноважного гомогенізованого стану. Тому будь-який аналіз закономірностей фазоутворення повинен розрізняти рівноважний, квазі-рівноважний і метастабільний стани.

Узагальнення мультимасштабних обчислювальних і експериментальних даних підтверджує, що однофазні еквіатомні п’ятикомпонентні ВЕС є значно менш поширеними, ніж це припускали на початковому етапі розвитку напряму. За результатами високопродуктивного скринінгу понад 658000 еквіатомних п’ятикомпонентних сплавів було ідентифіковано 30201 як потенційно однофазний варіант, тобто близько 5 % від усього розглянутого композиційного простору, причому приблизно 75 % таких систем мають переважно ОЦК-тип гратки [18].

Цю закономірність ілюструє рис. 1.5, на якому показано кількість прогнозованих стабільних п’ятикомпонентних твердих розчинів залежно від наявності певного елемента у складі сплаву. Елементи згруповано за їхньою кристалічною структурою у стабільному стані, а сірими стовпчиками на зовнішній частині діаграми показано температури плавлення елементів. Із рисунка видно, що значна частина прогнозованих однофазних ВЕС пов’язана з елементами, які мають високу температуру плавлення, зокрема тугоплавкими

ОЦК-металами. Це пояснює, чому серед потенційно однофазних еквіатомних п’ятикомпонентних ВЕС переважають системи з ОЦК-структурою.

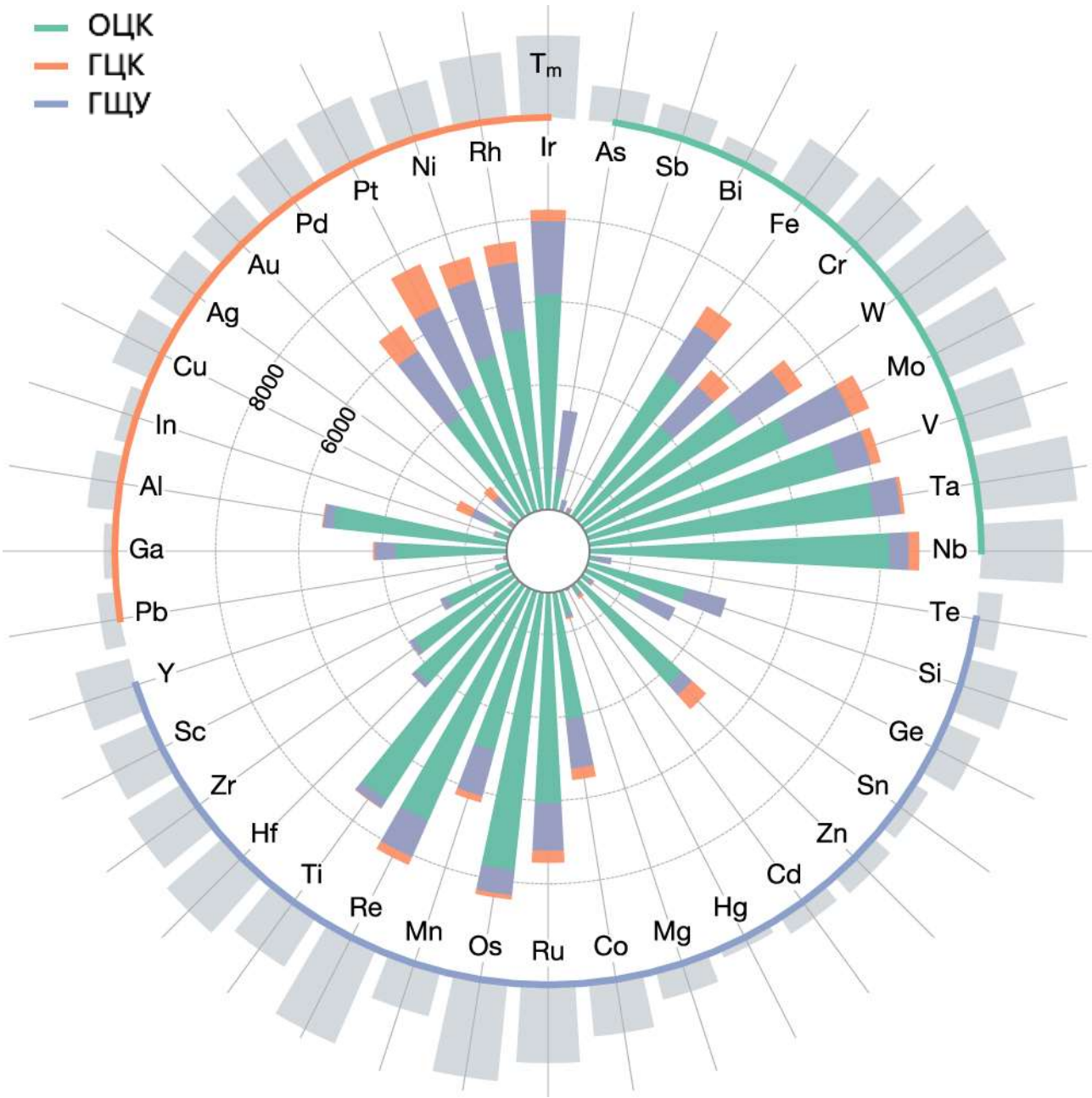


Рис. 1.5 – Кількість прогнозованих стабільних еквіатомних п’ятикомпонентних твердих розчинів залежно від наявності певного елемента у складі сплаву; елементи згруповано за кристалічною структурою, а сірі стовпчики відображають температуру плавлення елементів [18].

Ці результати принципово важливі для розуміння фазоутворення, оскільки вони показують, що однофазність у ВЕС є не типовим, а селективним станом,

реалізація якого потребує вузько збалансованого поєднання температури плавлення, ентальпії змішування та термодинамічної конкуренції з утворенням інтерметалідних фаз. Таким чином, саме багатофазність, а не однофазність, є статистично більш типовою для більшості композиційно складних сплавів.

Поряд із термодинамічними критеріями дедалі більшого значення набувають CALPHAD-розрахунки та методи машинного навчання, які дозволяють оцінювати стабільність фаз на основі великих масивів даних. Для 2436 експериментально досліджених композицій серед п’ятикомпонентних сплавів, сформованих з таких елементів як Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn і Ni, було показано, що комплекс CALPHAD досить надійно передбачає формування фаз ОЦК/B2 та ГЦК для твердорозчинних композицій, а машинне навчання дає точність до 96,9 % при класифікації фазових станів у розширеному наборі даних. Кореляційний та статистичний аналізи цієї вибірки показали, що VEC є найбільш інформативним параметром для прогнозування утворення структурно-фазових складових ОЦК/B2, ОЦК/B2 + ГЦК та ГЦК, а зі зростанням розмірного розкиду атомів частка ОЦК/B2-сплавів збільшується [19]. Водночас ці результати не усувають потреби у фізичній верифікації моделей, а навпаки підкреслюють, що сучасне прогнозування фазового складу ВЕС має бути комплексним: емпіричні критерії, CALPHAD-розрахунки, квантовомеханічне моделювання та експериментальне структурне підтвердження повинні застосовуватися в сукупності.

На окрему увагу заслуговує формування впорядкованих фаз у сплавах, які номінально вважаються твердими розчинами. Для багатьох ОЦК-ВЕС спостерігається схильність до виникнення B2-похідної фази, тоді як у ГЦК-системах можливе формування $L1_2$-, $D0_{22}$- та інших впорядкованих структур, зумовлених хімічною взаємодією окремих пар елементів. У сучасних дослідженнях ВЕС системи $Al_xCrFeCoNi$ показано, що на ГЦК-матриці при низькому вмісті Al можуть виникати $L1_2$- або $D0_{22}$-типи впорядкування, тоді як для ОЦК-області B2-впорядкування термодинамічно настільки вигідне, що може формуватися безпосередньо з розплаву [15]. Це має безпосереднє значення для

інтерпретації властивостей алюмінійвмісних ВЕС, оскільки впорядкована B2-фаза, з одного боку, підвищує твердість і жароміцність, а з іншого – може знижувати пластичність і посилювати електрохімічну неоднорідність сплаву.

Таким чином, закономірності формування фазового складу ВЕС визначаються багаторівневою системою факторів. На першому рівні діє конкуренція ентропійної стабілізації розупорядкованого твердого розчину та ентальпійного прагнення до впорядкування або фазового розшарування. На другому рівні фазовий вибір залежить від електронної концентрації, атомного розмірного розкиду, середньої температури плавлення та специфіки парних міжатомних взаємодій. На третьому рівні вирішальне значення мають локальний хімічний порядок, кінетика кристалізації, дифузійні обмеження та термообробка, які визначають, чи буде реалізовано рівноважний, метастабільний чи частково впорядкований стан. Саме тому сучасний аналіз фазоутворення у високоентропійних сплавах повинен спиратися на поєднання термодинамічних критеріїв, електронної теорії, кристалохімічного підходу та експериментальної фазової ідентифікації. Для алюмінійвмісних ВЕС це положення є особливо важливим, оскільки навіть незначна зміна вмісту Al або режиму термообробки може якісно змінити співвідношення між ГЦК-, ОЦК-, B2- та іншими похідними фазами, а отже – і весь комплекс експлуатаційних властивостей.

1.1.3 Типові системи ВЕС, їх фізико-механічні властивості та сфери застосування

Після розгляду термодинамічних і структурних закономірностей фазоутворення доцільно перейти до аналізу тих систем, на яких фактично сформувалося сучасне уявлення про високоентропійні сплави як про окремий клас матеріалів. У науковому й прикладному аспектах до типових систем відносять не будь-які багатокомпонентні композиції, а насамперед ті, для яких експериментально встановлено відтворюваний зв’язок між хімічним складом, фазовим станом, механізмами деформації та комплексом експлуатаційних властивостей. До таких систем зазвичай відносять однофазні ГЦК-сплави на

основі перехідних металів, Al-вмісні сплави з ОЦК/B2-складовими, евтектичні високоентропійні сплави, тугоплавкі ОЦК-системи [4,20], а також покриття на основі ВЕС [21].

У сучасній літературі поряд із терміном «високоентропійні сплави» дедалі частіше використовують також поняття «середньоентропійні сплави» (СЕС) [22,23] а також англомовні терміни compositionally complex alloys або complex concentrated alloys (CCA) [4], яким в українській термінології відповідає поняття «складноконцентровані сплави» (СКС). Для таких сплавів вирішальне значення мають не формальні ентропійні критерії, а багатокомпонентний характер системи та пов'язана з ним специфіка фазоутворення і комплекс властивостей. Саме наведені групи найчастіше розглядаються як реперні під час порівняння структуроутворення, механічної поведінки та потенційних сфер застосування.

Принципово важливо враховувати, що механічні та корозійні характеристики ВЕС визначаються не лише хімічним складом, а й структурним станом матеріалу – литим, деформованим, рекристалізованим, термообробленим або сформованим адитивними технологіями [19, 20]. Для СЕС та СКС на сьогоднішній день майже відсутні дані, що дозволяють комплексно оцінити ступінь їх схожості з високоентропійними сплавами.

Канонічною моделлю серед однофазних ГЦК-високоентропійних сплавів є еквіатомний CrMnFeCoNi, відомий як сплав Кантора. Для нього характерне формування однофазного гранецентрованого твердого розчину без переважання крихких інтерметалідних фаз, що й зумовило його роль як базової модельної системи для фундаментальних досліджень [2]. Найважливіше значення цього сплаву полягає в тому, що саме на ньому було переконливо показано можливість поєднання високої пластичності, ефективного деформаційного зміцнення та дуже високої тріщиностійкості, зокрема за кріогенних температур [22]. За цих умов у сплаві CrMnFeCoNi зберігається значна пластичність при одночасному зростанні міцності. Провідними механізмами деформації є ковзання дислокацій, площинне ковзання і деформаційне двійникування [22,26], а в окремих структурних станах та умовах деформування описано також локальні ГЩУ-

перетворення [27]. Саме поєднання цих механізмів зумовлює високу стійкість матеріалу до пошкодження за кріогенних температур. При цьому наведені властивості слід інтерпретувати з урахуванням конкретного стану сплаву, оскільки рівень міцності, пластичності та тріщиностійкості істотно змінюється залежно від технології одержання сплаву та можливої попередньої термічної чи деформаційної обробки [19, 21]. У зв’язку з цим сплав Кантора та споріднені ГЦК-системи розглядаються як перспективні матеріали для кріогенного машинобудування і конструкцій, де критичними є в’язкість руйнування, тріщиностійкість і стабільність пластичної деформації.

Подальший розвиток цієї групи сплавів привів до композиційно спрощених систем типу Cr-Co-Ni, які формально належать до середньоентропійних сплавів, але методологічно тісно пов’язані з класом ВЕС. Їх дослідження показало, що визначальними для механічної поведінки є не лише кількість компонентів, а й електронна будова та локальний хімічний порядок. Для еквіатомного сплаву CrCoNi встановлено винятково високі значення тріщиностійкості та збереження пластичності за 77 К і навіть нижчих температур, що підтвердило можливість цілеспрямованої оптимізації багатокомпонентних ГЦК-сплавів через керування енергією дефектів пакування та механізмами деформації. Як і для CrMnFeCoNi-композицій, кількісні значення механічних характеристик CrCoNi істотно залежать від зеренної структури, ступеня деформації та режимів термічної обробки, тому ці сплави доцільно розглядати не як систему з єдиним «набором властивостей», а як клас матеріалів із керованою дефектно-структурною архітектурою [22, 23]. Тому саме системи CrMnFeCoNi і CrCoNi доцільно розглядати як еталонні для аналізу зв’язку між однофазною ГЦК-структурою, кріогенною міцністю, пластичністю та високим опором руйнуванню.

У ширшому матеріалознавчому контексті підвищення вмісту Al є одним із перспективних підходів до створення легших конструкційних металевих матеріалів із керованим фазовим складом і комплексом механічних властивостей. Зокрема, для легких сталей системи Fe–Mn–Al–C показано, що

алюміній відіграє важливу роль у зниженні густини, зміні фазової стабільності, формуванні карбідних фаз і забезпеченні балансу між міцністю, пластичністю та технологічністю. Хоча такі сталі не належать до високоентропійних сплавів, досвід їх розроблення підтверджує актуальність використання Al як ефективного легувального елемента для проєктування багатокомпонентних матеріалів зі зниженою густиною та контрольованою структурою [29]. У цьому ж напрямі фундаментально важливий клас утворюють Al-вмісні високоентропійні системи, зокрема $Al_xCoCrFeNi$ та $Al_xCoCrCuFeNi$. Для них характерно, що зі збільшенням вмісту Al рівновага між фазами, як правило, зміщується від ГЦК-стану в бік ОЦК-будови ґратки і впорядкованих B2-складових, однак конкретне співвідношення фаз не визначається вмістом Al однозначно і суттєво залежить також від присутності та кількості Cu, умов кристалізації, швидкості охолодження та подальшої термічної обробки [30]. На відміну від сплаву Кантора, у цих системах істотну роль відіграє сильна хімічна взаємодія алюмінію з перехідними елементами, що сприяє впорядкуванню за типом B2 і, як правило, веде до підвищення твердості та межі текучості, але часто супроводжується зменшенням пластичності. Саме тому Al-вмісні ВЕС зазвичай розглядають як високоміцні системи, перспективні для умов, де важливими є твердість, зносостійкість і зниження густини. Водночас для литих станів таких сплавів суттєвими залишаються проблеми дендритної та міждендритної хімічної неоднорідності, особливо за наявності Cu [31], а також пов’язана з нею локальна анізотропія корозійних властивостей, тому оцінювати їх слід одночасно за міцністю, структурною стабільністю та електрохімічною поведінкою.

Окрему групу утворюють евтектичні високоентропійні сплави з характерною регулярною двофазною пластинчастою мікроструктурою або близькою до неї будовою. Найбільш відомим прикладом є система сплавів $AlCoCrFeNi_{2.1}$, для якої показано, що в литому стані евтектична ламелярна мікроструктура, утворена впорядкованими $L1_2$- і B2-фазами, може забезпечувати корисний баланс між міцністю та пластичністю [25, 26]. Цінність таких сплавів полягає в тому, що вони утворюють багатокомпонентну композитоподібну

систему, у якій міцність забезпечують жорсткіші складові, тоді як пластичніші області компенсують деформаційні напруження. Це дає змогу застосовувати їх в широких сферах призначення та робить евтектичні ВЕС перспективними для ливарних технологій одержання і подальшого термодефомаційного керування структурою. Разом з тим для них залишаються актуальними питання фазової стабільності при тривалому нагріванні, контролю міжпластинчатої відстані та корозійної поведінки на міжфазних межах.

Тугоплавкі високоентропійні сплави формують самостійну групу матеріалів, орієнтованих насамперед на роботу за високих температур [20] та в якості біоінертних матеріалів [34]. До типових систем цього класу належать композиції TaNbHfZrTi, NbMoTaW, VNbMoTaW та споріднені сплави на основі Nb, Mo, Ta, W, V, Ti, Zr і Hf, для яких у багатьох випадках характерна переважно ОЦК-структура та високий рівень твердорозчинного зміцнення [27, 28]. Висока міцність за підвищених температур у цих системах пояснюється особливостями дислокаційного руху в ОЦК-гратці, значною хімічною та розмірною невпорядкованістю, а також підвищеним опором дифузійно-контрольованим процесам. Саме тому тугоплавкі ВЕС розглядаються як перспективний клас матеріалів для високотемпературного застосування – елементів енергетичного обладнання та вузлів, що працюють за умов високих теплових навантажень, у тому числі в помірних агресивних середовищах. Тим не менш, їх практичне впровадження стримується не лише високою густиною значної частини відомих складів і схильністю окремих систем до крихкого руйнування за кімнатної температури, а й недостатньою окалиностійкістю за високих температур без додаткового легування або застосування захисних покриттів; саме окиснення є однією з ключових перешкод для реального високотемпературного застосування багатьох тугоплавких ВЕС у повітряному середовищі [20, 29].

У контексті розроблення легких конструкційних матеріалів класу ВЕС особливий інтерес становлять багатокомпонентні системи зі зниженою густиною на основі Al, Ti, V, Cr, Mg та інших елементів з низькою густиною [38–40]. Для цього напряму характерна орієнтація не лише на абсолютну міцність, а

насамперед на її високі питомі характеристики. Опубліковані огляди та новітні дослідження показують, що високо- та середньоентропійні сплави зі зниженою густиною є класом матеріалів, який активно розвивається, але ще не є повністю сформованим. Для них перспективними є поєднання малої густини з достатньою жорсткістю і міцністю, однак дуже часто це супроводжується появою впорядкованих або крихких фаз, а також підвищеною чутливістю до способу кристалізації та термічної обробки [30, 31]. Тому на сучасному етапі «легкі» ВЕС доцільно розглядати передусім як перспективний та інтенсивно досліджуваний напрям, особливо релевантний для розроблення Al-вмісних сплавів із підвищеним питомим рівнем механічних та спеціальних властивостей.

Окремий прикладний сегмент становлять покриття на основі високоентропійних сплавів [21, 42, 43]. У цьому разі багатокомпонентність використовується не для створення масивного конструкційного матеріалу, а для формування поверхневого шару з підвищеними службовими характеристиками. Для таких покриттів, отриманих методами лазерного наплавлення, термічного напилення або фізичного осадження з парової фази, найчастіше повідомляють про підвищення мікротвердості, зносостійкості, корозійної стійкості й термостійкості порівняно з непокритою підкладкою або традиційними покриттями подібного призначення, хоча конкретний ефект головним чином визначається хімічним складом і технологією осадження [44]. Перевага такого підходу полягає також у можливості локального зміцнення робочих поверхонь за помірної витрати легувальних елементів. Це зумовлює інтерес до покриттів на основі ВЕС для деталей тертя, інструменту, елементів хімічного та енергетичного обладнання [42, 43].

Отже, типові системи високоентропійних сплавів доцільно класифікувати не лише за хімічним складом, а й за домінуючим структурним станом і функціональним призначенням. Однофазні ГЦК-системи на основі CrMnFeCoNi та споріднені з ними CrCoNi-сплави є еталонними з точки зору поєднання пластичності, інтенсивного деформаційного зміцнення та високої тріщиностійкості, особливо за низьких температур. Al-вмісні ОЦК/B2-системи

характеризуються підвищеними твердістю та міцністю, але, як правило, поступаються ГЦК-системам за пластичністю. Евтектичні ВЕС поєднують переваги литої двофазної мікроструктури з ефектами, притаманними композитним матеріалам. Тугоплавкі ОЦК-системи є перспективними для високотемпературної експлуатації, а покриття на основі ВЕС – для підвищення зносо- і корозійної стійкості поверхні. Водночас для всіх зазначених класів визначальним залишається структурний стан матеріалу, який істотно впливає на фазовий склад, механізми деформації, корозійну поведінку та підсумковий рівень експлуатаційних властивостей.

1.1.4 Технологічні особливості одержання високоентропійних сплавів

Технологія одержання високоентропійних сплавів у багатокомпонентних системах є визначальним структуроутворювальним чинником, оскільки саме вона, поряд із номінальною композицією, зумовлює реальний фазовий склад, масштаб хімічної неоднорідності, ступінь упорядкування та дефектний стан матеріалу. Саме тому для ВЕС технологічний маршрут необхідно розглядати як частину матеріалознавчого дизайну, а не лише як спосіб переведення розрахованого складу у готовий виріб. Такий підхід послідовно відображений у класичних і сучасних оглядах з високоентропійних та складноконцентрованих сплавів, де показано, що одна й та сама система за різних умов одержання може реалізувати принципово відмінні структурно-фазові стани [1, 4, 27].

Для одержання об’ємних ВЕС найбільш поширеними залишаються рідкофазні методи, передусім – вакуумно-дугове (ВДП) та індукційне (ВІП) плавлення з подальшим литтям. Їх домінування пояснюється технологічною відносною простотою, можливістю працювати з тугоплавкими компонентами, а також високою технологічною гнучкістю при лабораторному відпрацюванні приготування нових композицій. У вакуумно-дуговому плавленні поєднуються низький рівень газового забруднення, локально висока щільність теплового потоку та можливість багаторазового переплаву зливка, що використовується для підвищення макроскопічної хімічної однорідності. Оглядові узагальнення

2024 року підтверджують, що саме цей метод залишається основним для синтезу значної частини класичних ВЕС, особливо тугоплавких та високоміцних систем [45]. Одержання зливка саме по собі ще не гарантує формування однорідного твердого розчину, оскільки в процесі кристалізації багатокомпонентних систем може розвиватися дендритна ліквація та виникати фазове розшарування, особливо за істотних відмінностей у температурах плавлення, густині та парціального тиску пари компонентів [4, 34].

Індукційне плавлення, зокрема вакуумно-індукційне, має перевагу більш рівномірного об’ємного нагрівання розплаву і кращої масштабованості порівняно з дуговим переплавом, що робить його придатним для отримання більшої маси металу та для технологічно ближчих до промисловості схем лиття. Разом з тим цей маршрут є чутливим до взаємодії розплаву з тиглем, до окиснення при недостатньому захисті атмосфери та до втрат елементів із високою леткістю [47–50]. Порівняльні дослідження ВДП та ВІП для багатокомпонентних сплавів показують, що різниця у способі підведення тепла та в гідродинаміці ванни безпосередньо позначається на ступені макро- і мікронеоднорідності, а отже – на відтворюваності фазового складу [47]. Для Al-, Mn-, Zn- та Cu-вмісних систем таке питання є особливо критичним, оскільки саме ці елементи найчастіше демонструють підвищену схильність до втрат при перегріві, окисненні або локальному перерозподілі під час кристалізації, що в підсумку змінює не лише середній склад, а й локальну хімію дендритних та міждендритних ділянок. У зв’язку з цим ключового значення набувають температура перегріву над ліквідусом, тривалість витримки розплаву, склад захисного середовища, матеріал тигля, кратність переплаву та умови тепловідведення.

Етап кристалізації у технологіях одержання ВЕС має важливе значення з погляду структуроутворення, оскільки швидкість охолодження розплаву контролює морфологію та розмір зерен, характер сегрегації, розвиток лікваційних процесів і можливість фіксації метастабільних фаз. Технології, які передбачають повільне формування зливка, не завжди дозволяють гнучко

керувати цими параметрами. Натомість лиття у мідні або сталеві форми завдяки інтенсивнішому тепловідведенню може частково зменшувати масштаб ліквації, хоча після затвердіння у матеріалі все одно можуть зберігатися макро- та мікрохімічні градієнти. Надалі вони визначають перебіг гомогенізації, розпаду пересичених твердих розчинів і виділення впорядкованих фаз. Це особливо показово для евтектичних та Al-вмісних ВЕС, де морфологія мікроструктури і співвідношення між фазовими складовими істотно залежать від швидкості охолодження [51, 52].

У роботі [52], присвяченій дослідженню ролі швидкості кристалізації сплаву $AlCoCrFeNi_{2.1}$ на його структурно-фазові параметри, встановлено, що підвищення швидкості охолодження розплаву у формі супроводжується зменшенням міжламельної відстані від 2,1 мкм у повільнозакристалізованому стані до 348 нм у швидкокристалізованому, а також формуванням тоншої та більш нерівноважної структури. Отже, форма виливка, розміри його перерізу, характер тепловідведення та умови спрямованого затвердіння є не другорядними технологічними параметрами, а визначальними чинниками формування структурно-фазових параметрів ВЕС.

За необхідності мінімізувати мікросегрегації, збільшити вміст твердорозчинної складової, сформувати нанокристалічний або аморфізований стан, важливого значення набувають твердофазні методи синтезу, насамперед механічне легування з подальшим пресуванням і спіканням. На відміну від рідкофазних методів одержання, механічне легування дає змогу обійти проблему значної різниці температур плавлення компонентів, частково усунути труднощі змішування тугоплавких і легкоплавких складових, а також забезпечити надзвичайно високий ступінь деформаційного подрібнення порошкової суміші вже на стадії синтезу. В огляді Vaidya та співавторів [53] зазначено, що механічне легування з подальшою консолідацією, зокрема методом електроіскрового спікання (spark plasma sintering (SPS)), є одним із найпоширеніших підходів до одержання нанокристалічних високоентропійних сплавів, у тому числі композицій, для яких формування однорідної структури традиційними

ливарними методами є утрудненим або практично неможливим. Найновіший огляд 2026 року [38] засвідчує, що механічне легування й надалі зберігає актуальність як один з найбільш ефективних порошкових методів синтезу високоентропійних сплавів, зокрема для хімічно складних систем, для яких важливими є структурна однорідність і формування нерівноважного стану матеріалу.

Разом із тим механічне легування не можна вважати універсально кращою альтернативою ливарним методам. Попри такі його переваги, як ефективне перемішування компонентів у порошковому стані, формування нерівноважних твердих розчинів та подрібнення структури до ультрадисперсного або нанокристалічного рівня, цьому методу притаманні й певні обмеження, зокрема ризик забруднення порошку матеріалом мелючих тіл, накопичення кисню, внесення органічних поверхнево-активних речовин, а також необхідність подальшої консолідації без суттєвої втрати досягнутого рівня дисперсності. Саме тому після механічного легування, як правило, застосовують SPS-метод, гаряче пресування, гаряче ізостатичне пресування, тощо. Для цих процесів визначальне значення мають температура, тривалість витримки, тиск і швидкість нагрівання, оскільки надмірний тепловий вплив здатний спричинити ріст зерен, релаксацію дефектної структури та формування рівноважних інтерметалідних фаз, тоді як недостатній ступінь консолідації призводить до збереження залишкової пористості та зниження міжчастинкової когезії [37, 39].

Останніми роками адитивне виробництво стало одним із найперспективніших напрямів одержання високоентропійних сплавів, оскільки поєднує високі локальні швидкості плавлення й кристалізації з можливістю формування виробів складної геометрії. Для високоентропійних сплавів найактивніше досліджують селективне лазерне сплавлення в порошковому шарі, електронно-променеве сплавлення в порошковому шарі, спрямоване енергетичне осадження, струминне нанесення зв’язувальної речовини та інші адитивні процеси, кожен з яких характеризується специфічним поєднанням температурних градієнтів, швидкостей охолодження та особливостей перенесення

речовини. За даними сучасних оглядів, такі технології забезпечують формування дрібнозернистих або ультрадрібнозернистих, нерідко нерівноважних структур із високою густиною дислокацій і вираженою текстурою, що в низці випадків сприяє поєднанню підвищеної міцності з достатнім рівнем пластичності [56–58]. Водночас зазначені переваги не усувають притаманних адитивному виробництву дефектів, серед яких пористість через неповне сплавлення, пористість, пов’язана з утворенням парогазового каналу, гарячі тріщини, залишкові напруження та втрати компонентів унаслідок їх випаровування.

Для багатьох практичних застосувань економічно й технологічно доцільнішим є не виготовлення суцільної деталі з високоентропійного сплаву, а формування на її поверхні шару з необхідним комплексом властивостей. Тому особливого значення набувають технології нанесення покриттів, у яких високоентропійна композиція виконує функцію шару з підвищеною зносостійкістю, жаростійкістю, корозійною стійкістю або бар’єрними дифузійними властивостями.

Серед методів формування покриттів із високоентропійних сплавів найбільшою мірою опрацьовані лазерне наплавлення, плазмове напилення, високошвидкісне газополуменеве напилення (HVOF, High Velocity Oxygen Fuel), електроіскрове легування та магнетронне розпилення. Перевагою лазерного наплавлення є формування металургійного зв’язку з підкладкою та висока швидкість локального затвердіння, що сприяє подрібненню структури й забезпечує покриттям вищі трибологічні та корозійні властивості порівняно з литим сплавом того самого складу [59]. Водночас для цього методу визначальними є ступінь розбавлення підкладкою, неоднорідність теплового циклу за товщиною шару та повторний термічний вплив на раніше сформовані шари, особливо за багатопрохідного нанесення. Для тонких плівок і функціональних поверхневих шарів особливий інтерес становить магнетронне розпилення, оскільки воно дозволяє формувати щільні покриття з малою шорсткістю, високим ступенем пересичення твердого розчину та, за потреби, переходити до нітридних, карбідних чи оксидних високоентропійних систем.

Оглядові праці останніх років засвідчують, що магнетронне розпилення є одним із найефективніших методів одержання тонких плівок і покриттів на основі високоентропійних сплавів, зокрема тугоплавких високоентропійних плівок, у випадках, коли необхідно поєднати високу твердість, стійкість до окиснення, корозійну стійкість і бар'єрні властивості [44, 45]. Однак склад покриття не завжди точно відповідає складу мішені, оскільки елементи розпилюються з різною швидкістю. Крім того, енергія іонного бомбардування, тиск робочого газу, потенціал зміщення та температура підкладки істотно впливають на текстуру, щільність шару і рівень залишкових напружень [60, 61]. Тому для багатокомпонентних систем не менш важливим, ніж контроль номінального складу мішені є точний добір технологічних параметрів нанесення покриття.

Незалежно від способу одержання, для більшості високоентропійних сплавів подальша термічна або термомеханічна обробка є невід'ємною складовою технологічного циклу, а не лише засобом поліпшення властивостей [4, 5, 62, 63]. Гомогенізація після лиття використовується для зменшення дендритної сегрегації, однак у багатокомпонентних системах вона часто потребує високих температур і тривалих витримок через повільну дифузійну кінетику. Водночас саме при гомогенізації можуть активуватися механізми впорядкування, виділення вторинних фаз або фазовий розпад, якщо локальні склади потрапляють у відповідні області термодинамічної стабільності [8, 9, 63]. Для порошкових і адитивно одержаних високоентропійних сплавів гаряче ізостатичне пресування, гомогенізаційна термічна обробка, старіння, відпал для релаксації напружень і гаряча деформація не лише усувають технологічно зумовлені дефекти, а й забезпечують керування фазовим складом і дислокаційною субструктурою. Тому характеристика способу одержання високоентропійних сплавів є неповною без урахування термічної історії матеріалу.

Для Al-вмісних високоентропійних і складноконцентрованих сплавів технологічні вимоги одержання та нанесення, як правило, є жорсткішими, ніж для класичних композицій типу CrMnFeCoNi, оскільки введення алюмінію істотно впливає на фазову рівновагу в матеріалі, підвищує схильність до

формування ОЦК- та B2-складових і може посилювати хімічну неоднорідність, зокрема – сегрегаційні явища. Тому технологію одержання таких сплавів слід розглядати не лише як засіб досягнення заданого середнього складу, а і як інструмент керування фазовим станом, локальною хімічною однорідністю та ступенем упорядкування структури [64].

Отже, технологічні особливості одержання високоентропійних сплавів визначаються не лише різноманіттям доступних методів, а насамперед взаємозв'язком між способом синтезу, еволюцією структури та кінцевими властивостями матеріалу. Порошкові технології дають змогу одержувати хімічно складні та дрібнодисперсні системи, проте потребують жорсткого контролю контамінації, окиснення й консолідації. Адитивне виробництво відкриває широкі можливості для формування складної геометрії та нерівноважних структурних станів, однак супроводжується ризиком пороутворення, залишкових напружень і локальної хімічної неоднорідності. Методи формування покриттів дають змогу реалізувати переваги високоентропійного підходу у поверхневій інженерії за менших матеріальних витрат і з орієнтацією на функціональні властивості поверхневого шару. Водночас ливарні методи, зокрема вакуумно-дугове та індукційне плавлення, залишаються базовими підходами до одержання масивних високоентропійних сплавів, хоча потребують ретельного контролю сегрегаційних процесів, втрат елементів і умов кристалізації. Отже, вибір способу одержання високоентропійних сплавів має визначатися цільовим фазовим станом, допустимим рівнем хімічної неоднорідності, вимогами до форми виробу та умовами його подальшої експлуатації.

1.2 Складноконцентровані сплави як проміжний клас багатокомпонентних матеріалів між конвенційними та високоентропійними сплавами

У сучасній металургії та матеріалознавстві поняття високоентропійних сплавів (HEC) і складноконцентрованих сплавів (СКС) розглядаються як частини

одного широкого напряму – багатокомпонентного легування з кількома основними елементами, вміст яких в композиції сплаву знаходиться на рівні не менше 5-10 % ат. Якщо первинні визначення ВЕС спиралися на конфігураційну ентропію, тобто на уявлення, що матеріали з приблизно еквіатомними концентраціями п’яти і більше елементів стабілізують твердий розчин завдяки високій ентропії змішування, то подальші дослідження показали, що на фазову стабільність у таких системах істотніше впливають ентальпія змішування, різниця атомних радіусів компонентів, характер ближнього атомного впорядкування та кінетика кристалізації, а не лише величина конфігураційної ентропії, яка залежить від числа компонентів лише логарифмічно [65]. Згодом врахування цих факторів дало змогу оцінити особливості фазоутворення в «розбавлених» високоентропійних сплавах, що дало початок створення нових підходів у дизайні матеріалів, які знаходяться між ВЕС та конвенціними сплавами.

Термін «complex concentrated alloys» (складноконцентровані сплави) було запроваджено для позначення ширшого класу багатокомпонентних сплавів з високими концентраціями кількох елементів незалежно від того, чи є вони еквіатомними [66]. Нова концепція акцентує увагу на багатокомпонентності, локальній хімічній неоднорідності, ближньому впорядкуванню та конкуренції ентальпійних і ентропійних чинників, що визначають кристалізацію та еволюцію мікроструктури [4, 48]. У цьому контексті розгляд СКС є необхідним для цілісного розуміння еволюції багатокомпонентних металевих систем, зокрема Al-вмісних композицій, де регулювання густини, фазового складу й корозійної стійкості часто вимагає відходу від жорсткого еквіатомного критерію [49, 50].

1.2.1 Типові системи складноконцентрованих сплавів, їх експлуатаційні властивості та сфери застосування

Сучасне поняття складноконцентрованих сплавів охоплює широкий спектр багатокомпонентних металевих систем, у яких жоден з елементів не є лише допоміжною складовою, однак концентраційний розподіл компонентів

може істотно відхилятися від еквіатомного. Такий підхід дає змогу цілеспрямовано керувати типом кристалічної ґратки, схильністю до утворення впорядкованих фаз, параметрами ближнього порядку та співвідношенням між міцністю, пластичністю, густиною, жаростійкістю і корозійною стійкістю. Саме тому СКС доцільно розглядати як ширший клас матеріалів, до якого належать як окремі середньоентропійні системи, так і нееквіатомні похідні ВЕС з вищою структурною керованістю та кращою технологічною адаптивністю [3, 49].

Однією з найважливіших груп СКС є сплави на основі систем Cr–Co–Fe–Ni- та Cr–Mn–Fe–Co–Ni, у яких за рахунок відхилення від еквіатомності реалізують метастабільний або гетерофазний стан із високою здатністю до деформаційного зміцнення. Для цих сплавів характерні значні резерви пластичності, виражене зміцнення від наклепу та висока тріщиностійкість, що пов’язано з активацією ковзання, двійникування та, в окремих випадках – деформаційно індукованих фазових перетворень у метастабільній ГЦК-матриці [69].

Показовим прикладом є метастабільний складноконцентрований сплав $Co_{33}Cr_{25}Fe_{25}Ni_{17}$. У роботі [69] цей склад було обрано не за еквіатомним принципом, а за результатами аналізу карт «склад – фазова стабільність – механічні властивості». Автори показали, що саме зміна вмісту Co і Ni є ключовим чинником для керування деформаційною поведінкою таких сплавів, оскільки вона знижує енергію дефектів пакування та посилює твердорозчинне зміцнення. Метастабільність у цьому випадку полягає в тому, що під час деформації в матеріалі активуються не лише ковзання дислокацій, а й механічне двійникування та фазове перетворення. Поєднання цих механізмів сприяє деформаційному зміцненню і затримує локалізацію пластичної деформації. Саме тому для сплаву $Co_{33}Cr_{25}Fe_{25}Ni_{17}$ було отримано поєднання границі плинності 234 МПа, тимчасового опору розриву 720 МПа та відносного подовження до руйнування 80 % [69]. Такі матеріали є перспективними для кріогенних конструкцій, ударно навантажених елементів і відповідальних деталей, де потрібні висока в’язкість руйнування та стійкість до локалізації деформації.

Другу важливу групу СКС становлять тугоплавкі складноконцентровані сплави на основі Nb, Ti, Zr, Ta, Mo, V, Hf і W. В англомовній літературі їх позначають терміном refractory complex concentrated alloys, або RCCA, що можна перекласти як «тугоплавкі складноконцентровані сплави». На відміну від нікелевих жароміцних сплавів, для яких робочий температурний інтервал значною мірою обмежується температурою плавлення γ/γ′-матриці, тугоплавкі СКС демонструють потенціал для експлуатації за вищих температур завдяки ОЦК- або ОЦК+B2-будові, високій температурі плавлення основних компонентів а також зміцненням за рахунок спотворення кристалічної ґратки, різниці атомних розмірів і наявності стабільних фазових складових [25, 70].

Порівняльний аналіз залежності границі плинності від температури для тугоплавких складноконцентрованих сплавів, ОЦК-тугоплавких елементів і малолегованих тугоплавких сплавів показав, що тугоплавкі СКС загалом мають вищий рівень міцності в широкому температурному інтервалі [71]. За даними Miracle та співавторів, це пов’язано з високою концентрацією кількох основних елементів, різницею їх атомних розмірів, особливостями модуля зсуву, складом основних компонентів, можливою появою вторинних фаз і загальним мікроструктурним станом матеріалу. Водночас для практичного застосування таких сплавів важливими залишаються не лише висока міцність за підвищених температур, а й достатня пластичність, жаростійкість та стабільність структури під час тривалої експлуатації. Тому тугоплавкі СКС розглядають як перспективні матеріали для високотемпературних вузлів енергетичного й авіакосмічного призначення, однак їх подальше впровадження потребує одночасного покращення міцності, пластичності та стійкості до окиснення.

Окремий інтерес становлять СКС із низькою густиною, які орієнтовані на зниження питомої маси конструкційних матеріалів при збереженні високої питомої міцності. Саме в цій групі особливу роль виконують Al-, Mg-, Li- та Ti-вмісні композиції, для яких ентропійний підхід поєднується з класичними принципами конструювання легких сплавів. У 2019 році Jia та співавтори запропонували серію ультралегких СКС системи Al–Li–Mg–Si–Ca–Y/Al–Li–Mg–

Ca–Si з густиною 1,46–1,70 г/см³. Найміцнішим серед них був сплав $Al1_{9,9}Li_{30}Mg_{35}Si_{10}Ca_5Y_{0,1}$, для якого отримано границю плинності 556 ± 20 МПа і міцність при руйнуванні 710 ± 26 МПа, але лише незначну пластичність. Водночас сплави $Al_{15}L_{i38}Mg_{45}Ca_{0,5}Si_{1,5}$ і $Al_{15}Li_{39}Mg_{45}Ca_{0,5}Si_{0,5}$ мали нижчу густину – 1,50 ± 0,05 і 1,46 ± 0,05 г/см³ та значно кращу стискальну пластичність, понад 45 і 60 % відповідно [71]. Це показало, що для низькогустинних СКС важливим є не лише досягнення максимальної міцності, а й підбір складу, який забезпечує прийнятний баланс між міцністю, густиною і пластичністю.[72].

Подальший розвиток цієї ідеї привів до створення легкого однофазного Al-вмісного СКС $Al_{55}Mg_{35}Li_5Zn_5$, одержаного методом високотемпературно-високотискової обробки. У литому стані цей сплав мав багатофазну структуру з інтерметалідними сполуками Al_3Mg_2, $LiMgAl_2$ і $Mg_{32}(AlZn)_{49}$, тоді як після обробки при 15 ГПа і 1500 К у ньому було сформовано однофазну ГЦК-структуру з параметром ґратки a=4,203 Å [68]. Для такого стану автори отримали густину 2,40 г/см³, границю плинності при стиску 825 МПа і питому границю плинності 344×10³ Н·м/кг, що перевищує типовий рівень для традиційних Al-сплавів. Підвищення міцності пояснено твердорозчинним зміцненням, наявністю значної кількості дислокацій і наномасштабними хімічними флуктуаціями, які перешкоджають руху дислокацій. Отже, ця робота показала, що легкі СКС можуть бути не лише багатофазними литими системами, а й однофазними концентрованими твердими розчинами, якщо для їх синтезу застосувати умови, здатні пригнічувати утворення інтерметалідних фаз.

До типових СКС також належать композиції, орієнтовані на функціональні та спеціальні застосування. Зокрема, сплави системи Ti–Zr–Nb–Mo–Fe–Cr активно досліджуються як біомедичні СКС, оскільки вони поєднують знижену густину, корозійну стійкість у фізіологічних середовищах, придатні трибологічні характеристики та задовільну цитосумісність [73]. Для сплаву $Ti_{35}Zr_{35}Nb_{15}Mo_5Fe_5Cr_5$ показано формування комплексу властивостей, що включає прийнятну густину 6,37 г/см³, підвищену стійкість до корозії та зношування і перспективність для імплантаційних застосувань. Тобто, концепція

СКС тут працює не лише як інструмент механічного зміцнення, а і як спосіб узгодження біомеханічних та електрохімічних параметрів матеріалу.

Практична цінність СКС визначається не лише самим складом, а й можливістю їх інтеграції у вже існуючі технологічні ланцюги виробництва. Наявність проміжного положення між конвенційними сплавами та класичними ВЕС означає, що СКС часто легше адаптувати до конкретних вимог галузі: у кріогенній техніці – шляхом контролю метастабільності та двійникування; у високотемпературних вузлах – через розроблення тугоплавких складноконцентрованих сплавів; у біомедичних імплантах – шляхом регулювання модуля пружності, корозійної поведінки та біосумісності; у легких конструкціях – за рахунок використання Al-, Mg- та Li-вмісних композицій [48, 49, 55].

1.2.2 Закономірності структуро- та фазоутворення у складноконцентрованих сплавах

Структуро- та фазоутворення у складноконцентрованих сплавах визначається сукупною дією термодинамічних і кінетичних факторів. На відміну від класичних еквіатомних ВЕС, у СКС відхилення від рівномольного складу часто є не другорядною особливістю, а основним інструментом керування фазовою стабільністю, типом кристалічної структури та подальшою еволюцією мікроструктури. Зміна співвідношення компонентів впливає на ентропію змішування, середню концентрацію валентних електронів, параметр невідповідності атомних розмірів, ефективну ентальпію взаємодії та схильність до ближнього хімічного впорядкування. У результаті змінюється стабільність ГЦК-, ОЦК-, ГЩУ-, B2- та $L1_2$-структур, а також імовірність сегрегації та фазового розшарування [3, 4, 48].

Важливою особливістю СКС є те, що середній хімічний склад не завжди адекватно описує локальну термодинаміку системи. У багатьох випадках навіть за формально сприятливих інтегральних параметрів – помірно негативній ентальпії змішування, відносно невеликого значення δ і прийнятного Ω –

реальний фазовий стан виявляється гетерогенним через наявність ближнього хімічного впорядкування, дендритної ліквації, локальних концентраційних флуктуацій або нерівноважного затвердіння [47, 49]. Саме тому сучасні підходи до аналізу складноконцентрованих систем поєднують CALPHAD-моделювання, першопринципні розрахунки, статистичне термодинамічне моделювання та локальні методи структурного аналізу, що дає змогу описувати не лише фазову стабільність і рівноважний фазовий склад, а й параметри ближнього порядку та прояви наномасштабної хімічної неоднорідності [14, 56–59].

У нееквіатомних складноконцентрованих сплавах на основі систем Cr–Co–Fe–Ni та Cr–Mn–Fe–Co–Ni деформаційна поведінка визначається ступенем метастабільності ГЦК-матриці. Зміна співвідношення компонентів, зокрема Co, Ni та Mn, впливає на енергію дефектів пакування, а отже – на схильність сплаву до механічного двійникування та деформаційно-індукованого мартенситного перетворення. Унаслідок цього мікроструктура таких сплавів є не статичною, а здатною до перебудови під навантаженням, що забезпечує поєднання високої пластичності зі значним деформаційним зміцненням [51, 60, 61].

У тугоплавких складноконцентрованих сплавах фазоутворення зазвичай відбувається з переважанням ОЦК-матриці, проте навіть у межах цього класу реалізуються різні структурні стани – від однофазного ОЦК до двофазних ОЦК+B2 структур, а в литому стані також можливе формування хімічно неоднорідних міждендритних областей. Визначальний вплив на це мають відмінності температур плавлення компонентів, ентальпія їх змішування та схильність окремих підсистем до впорядкування, зокрема в Al- і Hf-вмісних композиціях [20, 62].

Для Al-вмісних складноконцентрованих систем структуро- та фазоутворення визначаються сильним впливом Al на міжатомні взаємодії та на відносну стабільність ГЦК-, ОЦК- і B2-станів. Із підвищенням вмісту Al у системах типу $Al_xCrFeCoNi$ зменшується перевага ГЦК-структури над ОЦК, а за вищих концентрацій алюмінію зростає схильність до формування ОЦК/B2-структур і хімічного впорядкування. У литому стані це нерідко супроводжується

дендритною та міждендритною хімічною неоднорідністю. Навіть якщо рентгенофазовий аналіз вказує лише на усереднену просту кристалічну структуру, у матеріалі можуть бути наявні локальне хімічне впорядкування та наномасштабна неоднорідність складу, які істотно впливають на реальний структурний стан, морфологію фазових складових і розподіл елементів між дендритними та міждендритними ділянками [15, 63, 64].

Суттєвою особливістю складноконцентрованих сплавів є тісний зв’язок між фазовою стабільністю, фазоутворенням і ближнім порядком розташування атомів. Навіть за відсутності дальнього порядку в таких багатокомпонентних сплавах можуть виникати енергетично вигідні локальні атомні конфігурації, які впливають на дефекти кристалічної ґратки, відносну стабільність фаз і характер структурних перетворень. У нееквіатомних системах значення цього чинника зростає, оскільки відхилення від еквіатомного складу підсилює хімічну асиметрію локального оточення. Унаслідок цього сплави з однаковим номінальним складом можуть формувати різні структурні стани залежно від умов кристалізації, тривалості термічної витримки та попередньої деформації [15, 65, 66].

Отже, закономірності структуро- і фазоутворення у складноконцентрованих системах доцільно розглядати як багаторівневий процес, у якому інтегральні термодинамічні параметри лише окреслюють область імовірних структурних станів, тоді як конкретний фазовий склад, морфологія фаз і локальна хімічна неоднорідність формуються під впливом нерівноважної кристалізації, дифузійних факторів, короткодального порядку та локального впорядкування. Для Al-вмісних систем це особливо важливо, оскільки підвищення вмісту алюмінію змінює відносну стабільність ГЦК- та ОЦК/B2-станів, посилює хімічне розшарування, а також може істотно змінювати корозійну поведінку через фазове розділення та появу гальванічно неоднорідної мікроструктури [15, 63, 67].

1.2.3 Технологічні особливості одержання, обробки та застосування складноконцентрованих сплавів

Технологічні підходи до одержання складноконцентрованих сплавів загалом відповідають способам синтезу, характерним для високоентропійних і мультикомпонентних сплавів, однак у випадку СКС вибір способу синтезу ще більшою мірою визначається конкретною композицією, оскільки саме відхилення від еквіатомності часто використовують як інструмент цілеспрямованого керування фазоутворенням.

Для підвищення хімічної однорідності та розширення можливостей композиційного дизайну одержання СКС, подібно до ВЕС, застосовують методи порошкової металургії, зокрема механічне легування, подальше спікання, гаряче пресування, гаряче ізостатичне пресування та інші способи ущільнення порошкових матеріалів. Такі підходи особливо ефективні для систем із великою різницею температур плавлення компонентів, оскільки дають змогу зменшити масштаб концентраційних градієнтів, одержувати дрібнозернисті структури та легше комбінувати елементи, сумісність яких у рідкому стані є обмеженою [54].

Окремий напрям одержання складноконцентрованих сплавів становлять адитивні технології, насамперед селективне лазерне плавлення порошкового шару та лазерне наплавлення з подаванням порошку або дроту. Ці методи забезпечують високі швидкості тверднення, можливість виготовлення деталей складної форми та локального керування мікроструктурою через зміну параметрів процесу. Водночас для адитивного виробництва СКС характерні власні технологічні обмеження, зокрема пористість, залишкові напруження, текстурованість і анізотропія властивостей, що зумовлює необхідність оптимізації режимів друку та подальшої термічної або термомеханічної обробки [86].

Для прискореного добору складів і технологічних маршрутів дедалі активніше використовують комбінаторні та високопродуктивні підходи, інтегровані з CALPHAD-розрахунками, першопринципним моделюванням і методами машинного навчання. Такі стратегії дають змогу швидше

досліджувати широкі області нееквіатомних композицій, пов’язуючи склад, технологію синтезу та очікуваний структурний стан матеріалу [69, 70].

Для тугоплавких СКС додатково застосовують методи плавлення з високою концентрацією енергії, зокрема електронно-променеву плавку та дугову плавку в захисній атмосфері або вакуумі. Це дає змогу працювати з тугоплавкими елементами, однак потребує ретельного контролю однорідності хімічного складу зливка, умов кристалізації та можливих втрат окремих компонентів під час плавлення [70].

Найпоширенішим способом одержання об’ємних СКС залишається плавлення з подальшим литтям, передусім вакуумно-дугове або індукційне. Такі методи забезпечують достатнє перемішування багатокомпонентного розплаву, дозволяють варіювати умови процесу переплаву, тип форми та швидкість охолодження розплаву. У лабораторній практиці їх використовують для отримання експериментальних зливків, подальшого аналізу фазового складу, мікроструктури й властивостей, а також для наступної гомогенізації або деформаційної обробки за потреби.

Водночас для литого стану багатьох СКС характерна дендритна кристалізація та дендритна ліквація, тобто нерівномірний розподіл компонентів між дендритними і міждендритними ділянками. Це ускладнює отримання однорідного фазово-структурного стану без подальшої гомогенізаційної обробки. Найбільш помітно такі явища проявляються в системах із великою різницею температур плавлення компонентів, різною хімічною спорідненістю елементів і схильністю окремих підсистем до впорядкування [24, 62].

Для зменшення масштабів ліквації та поліпшення структурної однорідності в СКС широко застосовують гомогенізаційний відпал, гарячу пластичну деформацію та подальшу термообробку, спрямовану на стабілізацію потрібного фазового складу, контроль упорядкування та перерозподіл компонентів між структурними складовими. У цьому сенсі технологія синтезуа безпосередньо визначає кінцеву мікроструктуру і, відповідно, функціональні властивості матеріалу.

Отже, під час розроблення СКС необхідно узгоджувати хімічний склад із конкретними умовами одержання й обробки, оскільки саме це визначає фазовий склад, морфологію мікроструктури, масштаб ліквації та експлуатаційні характеристики сплаву.

1.3 Перспективні напрями розвитку та актуальні науково-практичні задачі у сфері високоентропійних і складноконцентрованих сплавів

Сучасний етап розвитку високоентропійних і складноконцентрованих сплавів характеризується переходом від загальної демонстрації ефектів багатокомпонентного легування до цілеспрямованого проєктування сплавів під конкретні експлуатаційні вимоги. Якщо на ранньому етапі основна увага зосереджувалась на підтвердженні можливості утворення твердих розчинів із простими кристалічними ґратками, то нині пріоритет зміщено у бік керування фазовим складом, локальним хімічним порядком, морфологією фаз і технологічною відтворюваністю властивостей. У провідних оглядових роботах підкреслено, що подальший прогрес у цій галузі пов’язаний не з розширенням числа досліджених композицій як таким, а з виявленням фізично обґрунтованих закономірностей «склад – структура – властивості – технологія» [4, 24, 62]

Однією з найвиразніших сучасних тенденцій є інтенсивний розвиток напрямку низькогустинних ВЕС і СКС із низькою густиною [38, 39, 89]. Це зумовлено потребою у конструкційних матеріалах, які поєднують високу питому міцність, корозійну стійкість і термічну стабільність [40, 41, 68, 72]. У сучасних оглядах низькогустинні багатокомпонентні сплави розглядаються як окремий підклас, у якому головну роль відіграють такі легуючі елементи як Al, Mg, Li і Ti. Водночас Cr, V, Nb, Zr та інші перехідні елементи можуть додатково вводитися для керування фазовим складом, зміцненням, термічною стабільністю або корозійною стійкістю. При цьому ключовою проблемою залишається досягнення прийнятного балансу між зниженням густини, фазовим складом, міцністю та пластичністю [39, 89]. Теоретичне проєктування таких систем уже дедалі активніше спирається не лише на емпіричні критерії, а й на

першопринципні розрахунки, які дозволяють прогнозувати схильність до утворення твердих розчинів, упорядкованих фаз і ближнього хімічного впорядкування ще до постановки натурного експерименту [90].

Іншим принципово важливим трендом є перехід від ідеї «обов'язково однофазного» ВЕС до концепції керованої багатофазності у СЕС та СКС. Сучасні дослідження показують, що саме контрольоване співіснування ГЦК-, ОЦК- та впорядкованих B2- або $L1_2$-подібних фаз часто забезпечує вигідніше поєднання міцності, пластичності та функціональних характеристик, ніж повністю однофазний стан. [91].

Окремий перспективний напрям пов'язаний із евтектичними та близькими до евтектичних складноконцентрованими сплавами, оскільки саме вони є одними з найбільш технологічно і економічно привабливих для рідкофазних методів одержання. Для таких систем важливими є не лише механічні характеристики, а й відтворюваність структури при кристалізації, схильність до дендритної будови та ліквацій [24, 63]. У роботі Chen, Shang, Liu та Yang 2024 року показано, що пошук евтектичних композицій для створення ВЕС, СЕС та СКС активно ведеться і для його суттєвого прискорюватися залучають генеративне машинне навчання [92]. Для розроблення ливарних сплавів даного типу це має особливе значення та високу актуальність.

Серед важливих науково-практичних задач у сфері розроблення ливарних ВЕС і СКС центральне місце посідає встановлення закономірностей кристалізації та структуроутворення у литому стані [93]. Для ВЕС і СКС, особливо алюмінійвмісних, саме формування первинної структури під час лиття значною мірою визначає подальші механічні й корозійні характеристики [94]. Сучасні експериментальні роботи показують, що для таких сплавів необхідно враховувати дендритну ліквацію та розподіл елементів між дендритними і міждендритними ділянками, зокрема в системах Al–Co–Cr–Fe–Ni, отриманих індукційним плавленням [95]. В Al-вмісних ВЕС також можливе формування міждендритних ОЦК/B2-складових [94], а швидкість охолодження істотно впливає на масштаб структурних елементів евтектичних композицій типу

$AlCoCrFeNi_{2.1}$ [52]. Крім того, литий структурний стан може суттєво змінюватися під дією подальшої термічної і деформаційної обробки [63]

Не менш актуальною є задача кореляції між структурно-фазовим станом і корозійною стійкістю ВЕС та СКС. Корозійна поведінка визначається складом і будовою пасивуючої плівки, ступенем хімічної та фазової неоднорідності, наявністю мікрогальванічних пар між фазами і середовищем випробування [96,97]. У сучасному критичному огляді водної корозії ВЕС показано, що оптимізація корозійної стійкості повинна здійснюватися через керування складом і структурою, а не лише через збільшення ентропії змішування [97]. Для Al-вмісних систем це підтверджено експериментально на прикладі сплавів $Al_xCoCrFeNi$. Встановлено, що зміна вмісту алюмінію істотно впливає на склад, товщину та захисну здатність пасивної плівки в кислотних середовищах, причому в сульфатному середовищі підвищення вмісту Al сприяє поліпшенню корозійної стійкості, тоді як у хлор-вмісному кислому середовищі такий вплив не є однозначно позитивним. Це вказує на те, що введення алюмінію до складу ВЕС та СКС доцільно розглядати як параметр цілеспрямованого та одночасного зниження густини матеріалів тапідвищення їх корозійних властивостей [98].

Так, для литого сплаву $Al_{0.75}CoCr_{1.25}FeNi$ у середовищі розбавленої сірчаної кислоти встановлено, що його корозійна поведінка суттєво зумовлена дендритно-міждендритною неоднорідністю мікроструктури, співіснуванням FCC-, BCC- і B2-фаз, а також пов’язаною з цим мікрогальванічною взаємодією між ділянками, збагаченими різними елементами. Це вказує на важливість правильного проектування хімічного складу ливарних сплавів та формування в них сприятливих структурно-фазових характеристик [99]. Показано, що термічна обробка литих Al-вмісних багатокомпонентних сплавів та СКС є чинником, який визначає не лише особливості їх структурно-фазового стану, а й параметри електрохімічної поведінки в корозійному середовищі, включаючи характеристики пасивування, що зумовлює необхідність комплексного аналізу системи «склад – литий стан – термічна обробка – корозія» [100, 101]. Це додатково підтверджує, що одним із найактуальніших науково-практичних

завдань цього напрямку є створення експериментально верифікованих маршрутів проєктування ВЕС і СКС, у яких комп'ютерне прогнозування не замінює експеримент, а підвищує його ефективність та продуктивність [90, 92].

Отже, сучасні дослідження у сфері високоентропійних і складноконцентрованих сплавів свідчать, що найбільш перспективним є дизайн нових композицій, де одночасно враховуються густина, структурно-фазовий стан, корозійна стійкість, механічні властивості й технологічність одержання матеріалів. З огляду на це особливо перспективним видається розроблення саме ливарних ВЕС і СКС з додаванням Al, оскільки алюміній одночасно знижує густину, активно впливає на процеси фазоутворення і може підвищувати здатність до формування захисних поверхневих плівок. Показово, що навіть новітні дослідження (2025–2026 років) демонструють реальну можливість одержання алюмінійвмісних низькогустинних СКС із застосуванням індукцної плавки [89, 102].

1.4 Узагальнення результатів аналізу літератури та постановка задач дослідження

Узагальнення результатів аналізу літературних джерел свідчить, що високоентропійні та складноконцентровані сплави, до яких можна також віднести середньоентропійні, є перспективним класом матеріалів завдяки можливості поєднання в них високих механічних трибологічних та корозійних властивостей. Водночас сучасні підходи до їх одержання здебільшого орієнтовані на системи з високореакційними і тугоплавкими компонентами та часто потребують застосування спеціального технологічного обладнання або особливих технологічних умов.

У зв'язку з цим актуальним науково-практичним завданням є розроблення алюмінійвмісних високоентропійних і середньоентропійних ливарних сплавів зі зниженою густиною, придатних для одержання відносно простими ливарними способами, зокрема у печах опору та індукційних печах. Перспективними для цього є системи легування, які не потребують надвисоких температур плавлення

і не схильні до інтенсивного утворення тугоплавких або крихких інтерметалідних фаз. Тому задачі цього дослідження спрямовані на обґрунтування вибору Al-вмісних систем, перевірку можливості їх одержання у звичайних ливарних умовах та встановлення зв’язку між хімічним складом, структурно-фазовим станом, технологічними характеристиками і властивостями розроблених сплавів.

1.5 Висновки до розділу 1

Узагальнення літературних даних свідчить, що високоентропійні та складноконцентровані сплави є перспективним і водночас недостатньо дослідженим класом матеріалів сучасного матеріалознавства. Встановлено, що більшість відомих систем орієнтована на використання тугоплавких компонентів і складних технологічних умов одержання, що суттєво обмежує можливості їх практичного застосування у ливарному виробництві. У зв’язку з цим обґрунтованим і перспективним напрямом є розроблення нових Al-вмісних ВЕС і СЕС, склад яких забезпечуватиме можливість виплавлення традиційними ливарними способами, зокрема в печах опору та індукційних печах, із подальшим одержанням литих виробів. Саме такий підхід слід розглядати як науково і технологічно доцільну основу для подальших досліджень, спрямованих на створення багатокомпонентних сплавів зі зниженою густиною, технологічною доступністю одержання та високим комплексом експлуатаційних властивостей.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

В розділі описано методику розрахунку термодинамічних та фізико-хімічних параметрів експериментальних сплавів, на базі чого було створено програмний алгоритм, інтегрований в середовище MS Excel, наведено характеристику шихтових матеріалів, використаного технологічного та дослідницького обладнання, описано послідовність проведення експериментів, описано методики, застосовані для приготування зразків та проведення дослідженнь структурно-фазового стану, технологічних, механічних і корозійних властивостей розроблених сплавів.

2.1. Вибір систем легування та планування експериментальних складів

Планування експериментів у межах дисертаційної роботи здійснювали поетапно – від попередньо відібраних складноконцентрованих систем на основі алюмінію з відносно низькою температурою плавлення до більш складних в одержанні високоентропійних і середньоентропійних композицій. Такий підхід був зумовлений необхідністю одночасного врахування термодинамічних критеріїв багатокомпонентного легування, фактичної розчинності компонентів у розплаві, технологічних особливостей приготування розплавів, схильності сплавів до утворення високотемпературних інтерметалідних фаз і ефективності лиття розробленої композиції відносно обраного способу одержання розплаву.

Відповідно до цього, розроблення складів здійснювали не як одноразовий підбір формально ентропійних комбінацій елементів, а як послідовний цикл композиційного скринінгу, експериментальної виплавки, аналізу структури та подальшого коригування складу. На першому етапі оцінювали можливість введення значної кількості різнорідних компонентів в алюмінійвмісний розплав, на другому – технологічну засвоюваність і стабільність складу після плавлення, а на третьому – зв’язок між номінальним складом, фактичним складом після

плавки та реальною литою мікроструктурою. Такий підхід відповідає сучасній логіці проєктування ВЕС/СКС-систем, де емпіричні параметри використовують як інструмент попереднього відбору, але не як остаточний доказ фазової стабільності [21]

Спочатку досліджували систему Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu, яку використано для встановлення того, які саме компоненти доцільно вводити в алюмінійвмісний розплав і якою мірою вони можуть засвоюватися та взаємно розчинятися за реальних умов плавлення [103]. На цьому етапі вирішувалося не завдання створення кінцевого цільового сплаву, а завдання первинного композиційного відбору: оцінювали можливість введення значної кількості різнорідних елементів у систему на основі алюмінію, роль послідовності введення шихти, а також доцільність використання чистих компонентів і концентрованих лігатур для запобігання утворенню тугоплавких інтерметалідних сполук. Саме цей етап сформував технологічну основу для подальшого переходу до більш складних багатокомпонентних систем.

Паралельно були здійснені перші спроби одержання багатокомпонентних алюмінійвмісних сплавів у системі Al–Cr–Fe–Ni–Cu із застосуванням електронно-променевої та дугової плавки [104]. Ці досліди мали значення як етап первинного технологічного пошуку для більш тугоплавких композицій, однак надалі від такого підходу відмовилися. Подальше розроблення сплавів було переорієнтовано на плавку в печі опору та індукційну плавку, причому саме індукційна піч стала основним агрегатом для проведення більшості експериментів. Такий перехід був обґрунтований тим, що зазначені способи краще відповідали завданню створення саме ливарних сплавів і давали змогу оцінювати не лише фазоутворення, а й технологічність приготування розплаву та лиття в умовах, ближчих до реальної металургійної практики.

Подальшими дослідженнями стали експериментальні багатокомпонентні сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn, які розглядали як модель для дослідження алюмінійвмісних композицій з підвищеною хімічною складністю, придатних до виплавлення за порівняно невисоких температур [105]. У межах цієї системи

головну увагу приділяли загальним закономірностям впливу вмісту алюмінію на температурно-технологічні параметри, характер литої структури та співвідношення структурних складових. Отримані результати мали переважно методичне значення, оскільки показали, що під час планування складу необхідно враховувати не лише рівень ентропії змішування, а й ентальпійні взаємодії між компонентами, їхню хімічну сумісність і схильність до локальної сегрегації у литому стані.

Після відпрацювання пошукових систем із відносно низькою температурою плавлення основну увагу було зосереджено на розробленні алюмінійвмісних багатокомпонентних сплавів на основі систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu. Експерименти в цій частині роботи планували шляхом керованого варіювання вмісту алюмінію та окремих легувальних компонентів для визначення їх впливу на засвоєння шихти, формування литої структури, мікросегрегацію та структурну неоднорідність. Це означало перехід від пошукового етапу до цілеспрямованого конструювання експериментальних високоентропійних і середньоентропійних сплавів, які стали основою подальших досліджень.

Методичною основою попереднього відбору складів був розрахунок комплексу параметрів, які широко застосовують для оцінювання схильності багатокомпонентних сплавів до формування твердих розчинів або багатофазних структур: конфігураційної ентропії змішування ΔS_{mix}, ентальпії змішування ΔH_{mix}, параметра атомної розмірної невідповідності δ, невідповідності електронегативності $\Delta\chi$, середньої концентрації валентних електронів VEC_{avg}, середньої температури плавлення T_m, густини за правилом сумішей ρ_{mix} та термодинамічного параметра Ω. Критерії ΔS_{mix}, ΔH_{mix}, δ та Ω застосовують для первинної оцінки ймовірності твердорозчинного стану [106], а VEC_{avg} – для прогнозування переважного типу кристалічної ґратки твердого розчину [14].

Для перерахунку складів із атомних часток у масові та для визначення маси кожного компонента шихти використовували співвідношення (1)-(3):

$$\bar{M} = \sum(c_i \cdot M_i) \quad (1)$$

$$w_i = (c_i \cdot M_i) / \sum(c_j \cdot M_j) \quad (2)$$

$$m_i = w_i \cdot m_\Sigma \quad (3),$$

де $\bar{M}$ – середня молярна маса сплаву, г·моль$^{-1}$; c_i – атомна частка і-го елемента; M_i – молярна маса і-го елемента, г·моль$^{-1}$; w_i – масова частка і-го компонента; m_i – маса і-го компонента шихти, г; m_Σ – задана сумарна маса плавки, г.

Середню температуру плавлення, густину суміші та середню концентрацію валентних електронів визначали за правилом адитивності відповідних параметрів компонентів (4)–(6). Для густини використано масові частки, оскільки саме вони безпосередньо пов’язані з масою і питомим об’ємом компонентів. Для VEC_{avg} використано атомні частки, що відповідає фізичному змісту цього параметра як середньої кількості валентних електронів на атом:

$$T_m = \sum(c_i \cdot T_{mi}) \quad (4)$$

$$\rho_{mix} = 1 / \sum(w_i / \rho_i) \quad (5)$$

$$VEC_{avg} = \sum(c_i \cdot VEC_i) \quad (6),$$

де Tm – середня температура плавлення сплаву, К; c_i – атомна частка і-го компонента; T_{mi} – температура плавлення і-го компонента, К; ρ_{mix} – розрахункова густина сплаву за правилом сумішей, г·см$^{-3}$; w_i – масова частка і-го компонента; ρ_i – густина і-го компонента, г·см$_{-3}$; VEC_{avg} – середня концентрація валентних електронів сплаву; VEC_i – концентрація валентних електронів і-го компонента.

Конфігураційну ентропію змішування розраховували за формулою (7). Для еквіатомного n-компонентного сплаву ця величина набуває максимального значення R ln n, що є одним із вихідних положень концепції високоентропійних сплавів [1]. Ентальпію змішування розраховували як суму парних внесків (8), де

ΔH_{ij} – бінарна ентальпія змішування для пари елементів i–j. Значення бінарних ентальпій змішування брали з узагальнених даних, отриманих на основі моделі Міедеми [107].

$$\Delta S_{mix} = -R \cdot \sum(c_i \cdot \ln c_i) \quad (7)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_i \sum_{j>i} 4 \cdot \Delta H_{ij} \cdot c_i \cdot c_j \quad (8),$$

де ΔS_{mix} – конфігураційна ентропія змішування, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; R – універсальна газова стала, 8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; c_i – атомна частка i-го елемента; ΔH_{mix} – ентальпія змішування багатокомпонентного сплаву, кДж·моль$^{-1}$; ΔH_{ij} – ентальпія змішування відповідної бінарної пари елементів i–j, кДж·моль$^{-1}$; i та j – індекси компонентів сплаву, причому підсумовування у формулі (8) здійснюється лише для унікальних пар елементів за умови j > i.

Параметр атомної розмірної невідповідності δ, невідповідність електронегативності $\Delta\chi$ та термодинамічний параметр Ω обчислювали за формулами (9)–(11). Параметр δ характеризує ступінь локального спотворення кристалічної ґратки, $\Delta\chi$ – хімічну неоднорідність за електронегативністю, а Ω описує співвідношення ентропійного та ентальпійного внесків з урахуванням середньої температури плавлення.

$$\delta = 100 \cdot [\sum c_i \cdot (1 - r_i/\bar{r})^2]^{1/2} \quad (9)$$

$$\Delta\chi = [\sum c_i \cdot (\chi_i - \bar{\chi})^2]^{1/2} \quad (10)$$

$$\Omega = (T_m \cdot \Delta S_{mix}) / |\Delta H_{mix}| \quad (11),$$

де δ – параметр атомної розмірної невідповідності, %; c_i – атомна частка i-го елемента; r_i – атомний радіус i-го елемента, пм.; $\bar{r}$ – середній атомний радіус сплаву, пм, який визначається як $\bar{r} = \sum(c_i \cdot r_i)$; $\Delta\chi$ – параметр невідповідності електронегативності; χ_i – електронегативність i-го елемента; $\bar{\chi}$ – середня електронегативність сплаву, яка визначається як $\bar{\chi} = \sum(c_i \cdot \chi_i)$; Ω –

термодинамічний параметр стабільності твердого розчину; T_m – середня температура плавлення сплаву, К; ΔS_{mix} – конфігураційна ентропія змішування, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$; ΔH_{mix} – ентальпія змішування багатокомпонентного сплаву, Дж·моль$^{-1}$.

Практичне використання таких критеріїв має скринінговий характер, оскільки вони добре відображають середній склад системи, але не враховують повною мірою локальну сегрегацію, короткодіючий порядок і нерівноважну кристалізацію [108].

З огляду на широке композиційне поле багатокомпонентних сплавів і значну кількість потенційно можливих варіантів складу, на етапі планування експериментів було розроблено власний інтегрований в MS Excel алгоритм розрахунків. Його призначенням був оперативний первинний скринінг композицій перед їх практичною виплавкою. Структура файлу побудована за модульним принципом і включає робочий аркуш з панеллю введення складу, автоматично сформованою таблицею властивостей компонентів, матрицею бінарних ентальпій змішування, розрахунково-прогнозним блоком та допоміжними аркушами з довідковими даними.

Після введення символів елементів, їх атомних часток і сумарної маси шихти алгоритм автоматично визначає масові частки компонентів, масу кожної складової шихти, середню температуру плавлення, розрахункову густину та середню концентрацію валентних електронів. Додатково обчислюються ΔS_{mix}, ΔH_{mix}, δ, $\Delta\chi$ та Ω. На підставі сукупності цих показників формується попередня оцінка схильності системи до утворення твердого розчину, можливого типу кристалічної структури, ризику сегрегації або формування інтерметалідних фаз. Усі ці результати розглядалися як інструмент для зменшення кількості невиправданих плавок, а не як заміна експериментального підтвердження структури.

У межах даної роботи інтегрований в MS Excel алгоритм розрахунків застосовували ітераційно. Спочатку задавали перелік потенційних компонентів і

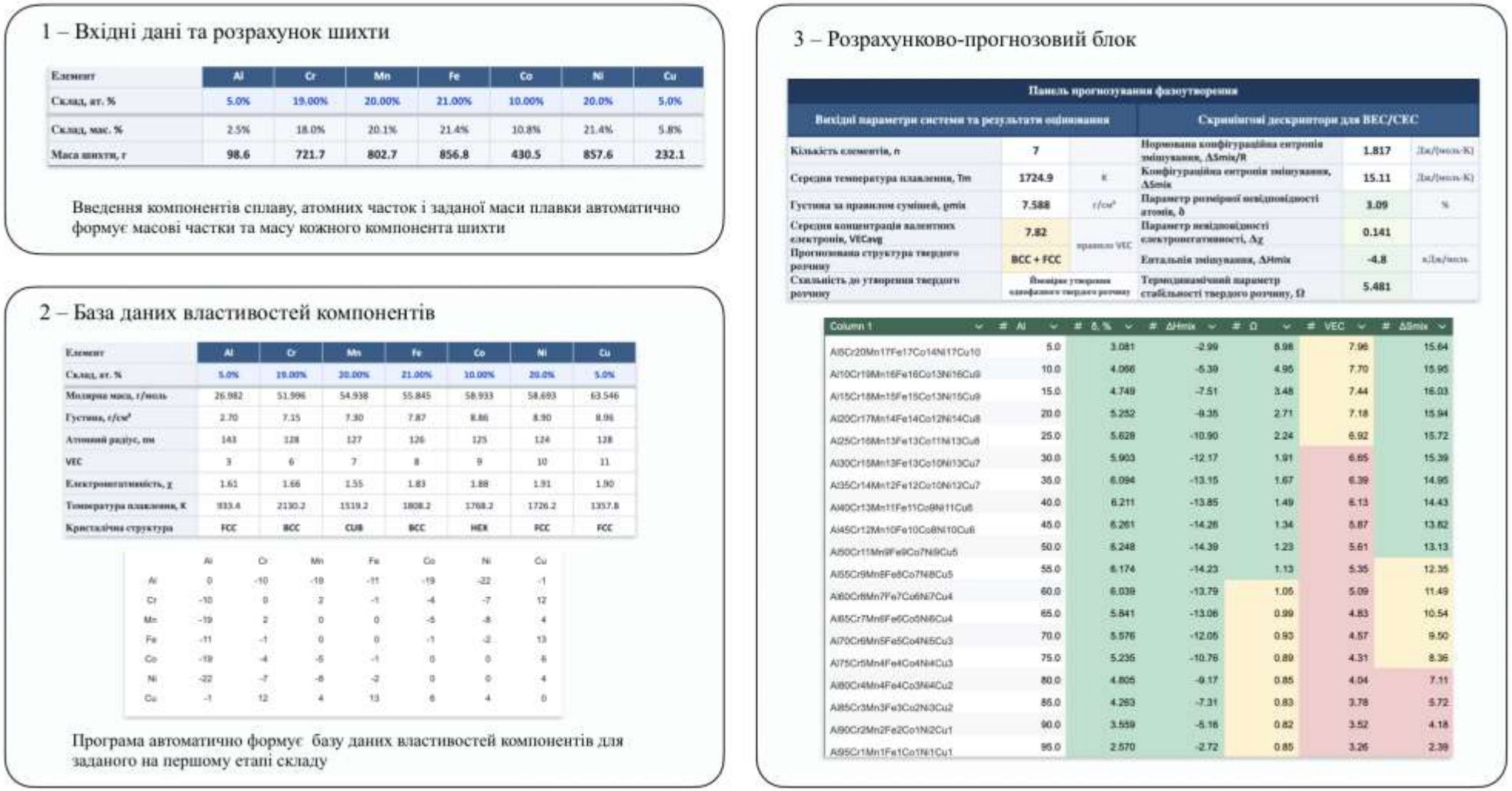
діапазони їх атомних часток, після чого за результатами розрахунків відсікали композиції з надто високою температурою плавлення, несприятливими значеннями ΔH_{mix}, надмірною розмірною невідповідністю або підвищеним ризиком утворення проміжних сполук ще на стадії плавлення. Окремо оцінювали можливість практичного введення елементів у шихту та доцільність використання чистих компонентів або лігатур. Після цього відбирали склади для експериментальної виплавки, а результати металографічних і фазових досліджень використовували для корекції наступного циклу проєктування.

Окремим елементом програмної реалізації став модуль прогнозування варіацій складів. У ньому можна вибрати один компонент системи та задати діапазон його зміни, після чого атомні частки інших елементів перераховуються таким чином, щоб сумарна концентрація залишалася рівною 100 ат. %. Для кожного варіанта автоматично формуються значення δ, ΔH_{mix}, Ω, VEC_{avg} та ΔS_{mix}. Це дає змогу не лише розрахувати один заданий склад, а й побачити, як зміна вибраного компонента зміщує систему від однієї області фазоутворення до іншої.

На рисунку 2.1 наведено загальну структуру та робочий інтерфейс інтегрованого в MS Excel алгоритму розрахунків, який використовували на етапі попереднього планування експериментальних складів. Схема відображає послідовність переходу від заданого атомного складу до розрахунку шихти, автоматичного підбору довідкових параметрів компонентів і прогнозного оцінювання системи за основними критеріями BEC/CEC. У блоці 1 після введення символів елементів, їх атомних часток і сумарної маси плавки автоматично формується таблиця масових часток та мас кожного компонента шихти. Блок 2 виконує функцію внутрішньої бази даних: для вибраних елементів підтягуються молярна маса, густина, атомний радіус, VEC, електронегативність, температура плавлення, тип кристалічної ґратки, а також матриця бінарних ентальпій змішування, необхідна для подальших розрахунків. У блоці 3 узагальнюються розрахункові показники конкретної композиції та одночасно реалізовано прогнозний модуль варіювання складу. Його робота полягає в тому,

що один вибраний компонент задається як змінний, наприклад Al, а його вміст послідовно збільшується з певним кроком. При цьому частки всіх інших компонентів автоматично зменшуються пропорційно до їх вихідного співвідношення, щоб сумарна атомна частка всіх елементів у кожному варіанті залишалася рівною 100 %. Наприклад, якщо вміст Al підвищується, то концентрації Cr, Mn, Fe, Co, Ni та Cu не задаються вручну окремо, а перераховуються алгоритмом відповідно до їх початкового співвідношення у базовій композиції. Для кожного такого варіанта автоматично обчислюються δ, ΔHmix, Ω, VEC та ΔSmix, після чого формується таблиця можливих складів і відповідних розрахункових дескрипторів. Такий підхід дає змогу попередньо простежити напрям зміни параметрів при збільшенні або зменшенні вмісту обраного легувального компонента, що є зручним для вибору концентраційного інтервалу перед експериментальною виплавкою.

Отже, планування експериментів у роботі ґрунтувалося на поєднанні трьох взаємопов’язаних принципів: поетапного переходу від пошукових до цільових систем, орієнтації на реальні ливарні способи одержання та використання інтегрованого в MS Excel алгоритму розрахунків для попереднього композиційного відбору. Такий підхід дав змогу перевести розроблення сплавів із суто емпіричного підбору у керований процес, у якому вибір кожної наступної композиції спирався на результати попереднього технологічного, термодинамічного і структурного аналізу.



Елемент	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Склад, ат. %	5.0%	19.00%	20.00%	21.00%	10.00%	20.0%	5.0%
Склад, мас. %	2.5%	18.0%	20.1%	21.4%	10.8%	21.4%	5.8%
Маса шихти, г	98.6	721.7	802.7	856.8	430.5	857.6	232.1

Елемент	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Склад, ат. %	5.0%	19.00%	20.00%	21.00%	10.00%	20.0%	5.0%
Молярна маса, г/моль	26.982	51.996	54.938	55.845	58.933	58.693	63.546
Густина, г/см³	2.70	7.15	7.30	7.87	8.86	8.90	8.96
Атомний радіус, пм	143	128	127	126	125	124	128
VEC	3	6	7	8	9	10	11
Електронегативність, χ	1.61	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90
Температура плавлення, K	933.6	2130.2	1519.2	1808.2	1768.2	1726.2	1357.8
Кристалічна структура	FCC	BCC	CUB	BCC	HCB	FCC	FCC

	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Al	0	-10	-19	-11	-19	-22	-1
Cr	-10	0	2	-1	-4	-7	12
Mn	-19	2	0	0	-5	-8	4
Fe	-11	-1	0	0	-1	-2	13
Co	-19	-4	-5	-1	0	0	6
Ni	-22	-7	-8	-2	0	0	4
Cu	-1	12	4	13	6	4	0

Панель прогнозування фазоутворення					
Вихідні параметри системи та результати оцінювання			Скринінгові дескриптори для BEC/CEC		
Кількість елементів, n	7		Нормована конфігураційна ентропія змішування, ΔSmix/R	1.817	Дж/(моль·K)
Середня температура плавлення, Tm	1724.9	K	Конфігураційна ентропія змішування, ΔSmix	15.11	Дж/(моль·K)
Густина за правилом сумішей, ρmix	7.588	г/см³	Параметр розмірної невідповідності атомів, δ	3.09	%
Середня концентрація валентних електронів, VECavg	7.82	правило VEC	Параметр невідповідності електронегативності, Δχ	0.141	
Прогнозована структура твердого розчину	BCC + FCC		Ентальпія змішування, ΔHmix	-4.8	кДж/моль
Схильність до утворення твердого розчину	Імовірне утворення однофазного твердого розчину		Термодинамічний параметр стабільності твердого розчину, Ω	5.481	

Column 1	# Al	# δ, %	# ΔHmix	# Ω	# VEC	# ΔSmix
Al5Cr20Mn17Fe17Co14Ni17Cu10	5.0	3.081	-2.99	8.98	7.96	15.64
Al10Cr19Mn16Fe16Co13Ni16Cu9	10.0	4.056	-5.39	4.95	7.70	15.95
Al15Cr18Mn15Fe15Co13Ni15Cu9	15.0	4.749	-7.51	3.48	7.44	16.03
Al20Cr17Mn14Fe14Co12Ni14Cu8	20.0	5.252	-9.35	2.71	7.18	15.94
Al25Cr16Mn13Fe13Co11Ni13Cu8	25.0	5.628	-10.90	2.24	6.92	15.72
Al30Cr15Mn13Fe13Co10Ni13Cu7	30.0	5.903	-12.17	1.91	6.65	15.39
Al35Cr14Mn12Fe12Co10Ni12Cu7	35.0	6.094	-13.15	1.67	6.39	14.95
Al40Cr13Mn11Fe11Co9Ni11Cu8	40.0	6.211	-13.85	1.49	6.13	14.43
Al45Cr12Mn10Fe10Co8Ni10Cu6	45.0	6.261	-14.26	1.34	5.87	13.82
Al50Cr11Mn9Fe9Co7Ni9Cu5	50.0	6.248	-14.39	1.23	5.61	13.13
Al55Cr9Mn8Fe8Co7Ni8Cu5	55.0	6.174	-14.23	1.13	5.35	12.35
Al60Cr8Mn7Fe7Co6Ni7Cu4	60.0	6.039	-13.79	1.05	5.09	11.49
Al65Cr7Mn6Fe6Co6Ni6Cu4	65.0	5.841	-13.06	0.99	4.83	10.54
Al70Cr6Mn5Fe5Co4Ni5Cu3	70.0	5.576	-12.05	0.93	4.57	9.50
Al75Cr5Mn4Fe4Co4Ni4Cu3	75.0	5.235	-10.76	0.89	4.31	8.36
Al80Cr4Mn4Fe4Co3Ni4Cu2	80.0	4.805	-9.17	0.85	4.04	7.11
Al85Cr3Mn3Fe3Co2Ni3Cu2	85.0	4.263	-7.31	0.83	3.78	5.72
Al90Cr2Mn2Fe2Co1Ni2Cu1	90.0	3.559	-5.16	0.82	3.52	4.18
Al95Cr1Mn1Fe1Co1Ni1Cu1	95.0	2.570	-2.72	0.85	3.26	2.39

Рисунок 2.1 – Структура інтегрованого в MS Excel алгоритму розрахунків для попереднього скринінгу багатокомпонентних сплавів

Для конкретизації роботи модуля прогнозування варіацій складів було побудовано серію параметричних карт для трьох експериментальних систем, у яких вміст Al послідовно змінювали в межах від 5 до 95 ат. %. Частки інших компонентів при цьому зменшували пропорційно до їхнього вихідного співвідношення, що дало змогу оцінити не окремі ізольовані композиції, а напрям зміни розрахункових дескрипторів у межах кожного композиційного ряду. Для аналізу використовували взаємозв'язки Ω–δ, δ–VEC, Δχ–ΔHmix та ΔHmix–ΔSmix, які відображають відповідно термодинамічну й розмірну передумови формування твердого розчину, очікуваний тип кристалічної ґратки, хімічну неоднорідність системи та її ентропійно-ентальпійний стан.

Під час інтерпретації результатів орієнтувалися на критерії $\Omega \geq 1{,}1$ і $\delta \leq 6{,}6$ як умови підвищеної ймовірності утворення багатокомпонентного твердого розчину, межі VEC = 6,87 і VEC = 8,00 для попереднього прогнозування переважного типу кристалічної ґратки, а також на ентропійні межі 1R і 1,5R для розмежування низько-, середньо- та високоентропійних складів. Таке подання результатів було використано не як остаточний прогноз фазового складу, а як інструмент порівняльного відбору концентраційних інтервалів перед експериментальною виплавкою.

Для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn за вихідну композицію було прийнято сплав $Al_5Si_{24}Ni_{24}Cu_{24}Zn_{24}$. У наступних розрахункових варіантах вміст Al підвищували з кроком 5 ат. %, а вміст Si, Ni, Cu та Zn пропорційно зменшували зі збереженням початкового співвідношення між цими компонентами; кінцевою точкою ряду був склад $Al_{95}Si_1Ni_1Cu_1Zn_1$. Результати розрахунків для цієї системи наведено на рисунку 2.2.

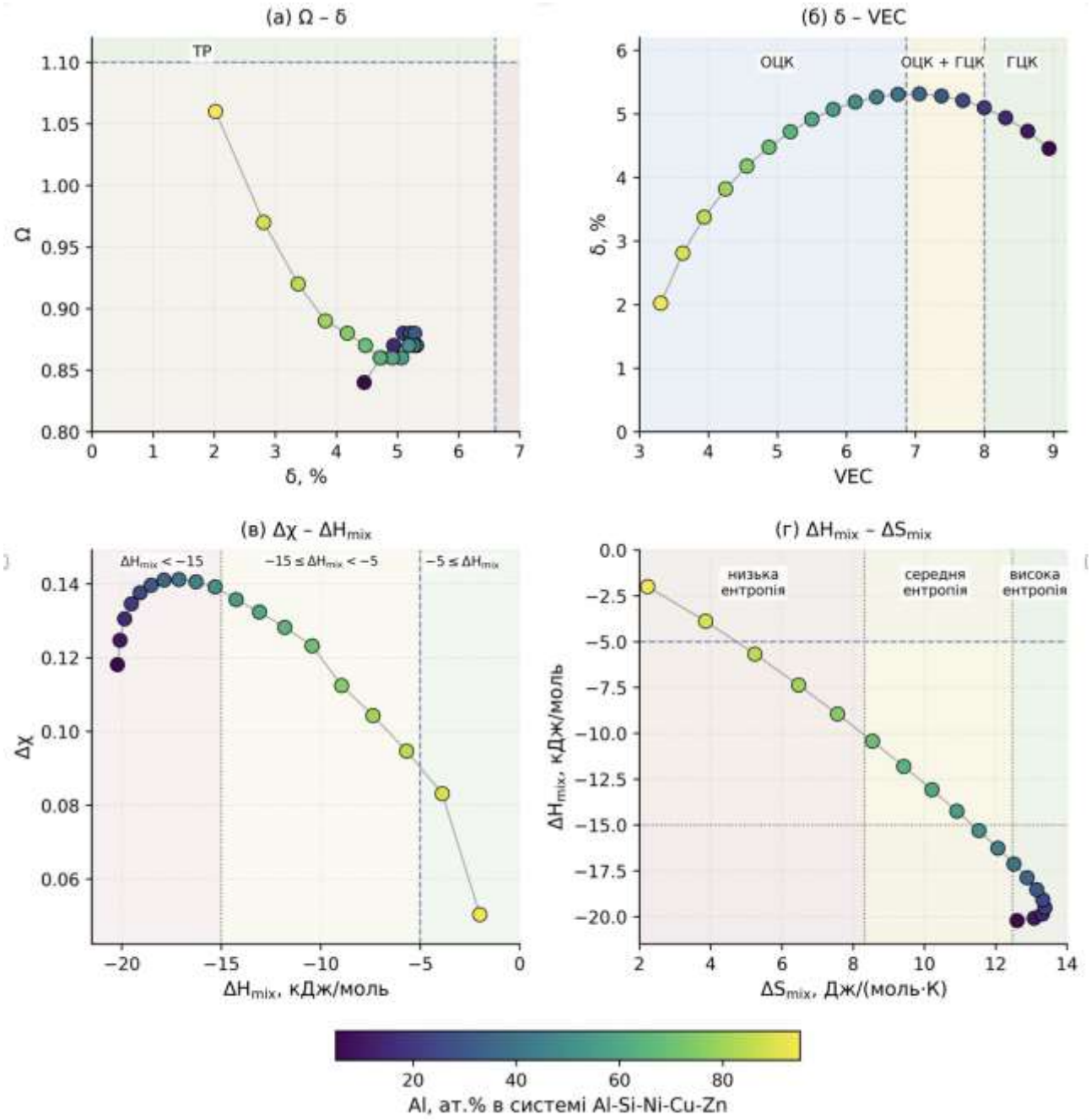


Рисунок 2.2 – Вплив зміни вмісту алюмінію на розрахункові параметри сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn

З аналізу рисунка 2.2 видно, що всі розглянуті склади системи Al–Si–Cu–Ni–Zn розміщуються в області $\delta < 6{,}6$, однак значення Ω у всьому дослідженому інтервалі не досягають порогового рівня 1,1. Це свідчить про обмежену ймовірність формування високоентропійно стабілізованого однофазного твердого розчину для цієї системи. Зі зростанням вмісту Al значення VEC

послідовно зменшується від 8,94 до 3,31, що відповідає переходу від області переважно ГЦК-структури через проміжну область ГЦК+ОЦК до області ОЦК. Одночасно ентальпія змішування змінюється від -20,22 до -2,00 кДж/моль, а невідповідність електронегативності зменшується, що вказує на послаблення хімічної розбіжності системи при переході до Al-багатих складів.

Максимальне значення конфігураційної ентропії змішування для цієї системи становить 13,38 Дж/(моль·К) і відповідає еквіатомному сплаву Al20Si20Ni20Cu20Zn20. Межа між високо- та середньоентропійною областями проходить між складами Al40Si15Ni15Cu15Zn15 і Al45Si14Ni14Cu14Zn14, тоді як перехід від середньо- до низькоентропійної області відбувається між складами Al70Si8Ni8Cu8Zn8 та Al75Si6Ni6Cu6Zn6. Отже, система Al–Si–Cu–Ni–Zn є методично важливою для оцінювання впливу вмісту Al на ентропійний стан і зміну електронної концентрації, однак за сукупністю параметрів вона менш сприятлива для формування однофазного твердорозчинного стану.

Для системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu вихідним складом було обрано Al5Cr20Mn20Fe20Ni20Cu15. У розрахунковому ряді вміст Al послідовно збільшували до 95 ат. %, тоді як частки Cr, Mn, Fe, Ni та Cu пропорційно зменшували відповідно до їхнього базового співвідношення. Результати розрахункового оцінювання цього композиційного ряду наведено на рисунку 2.3.

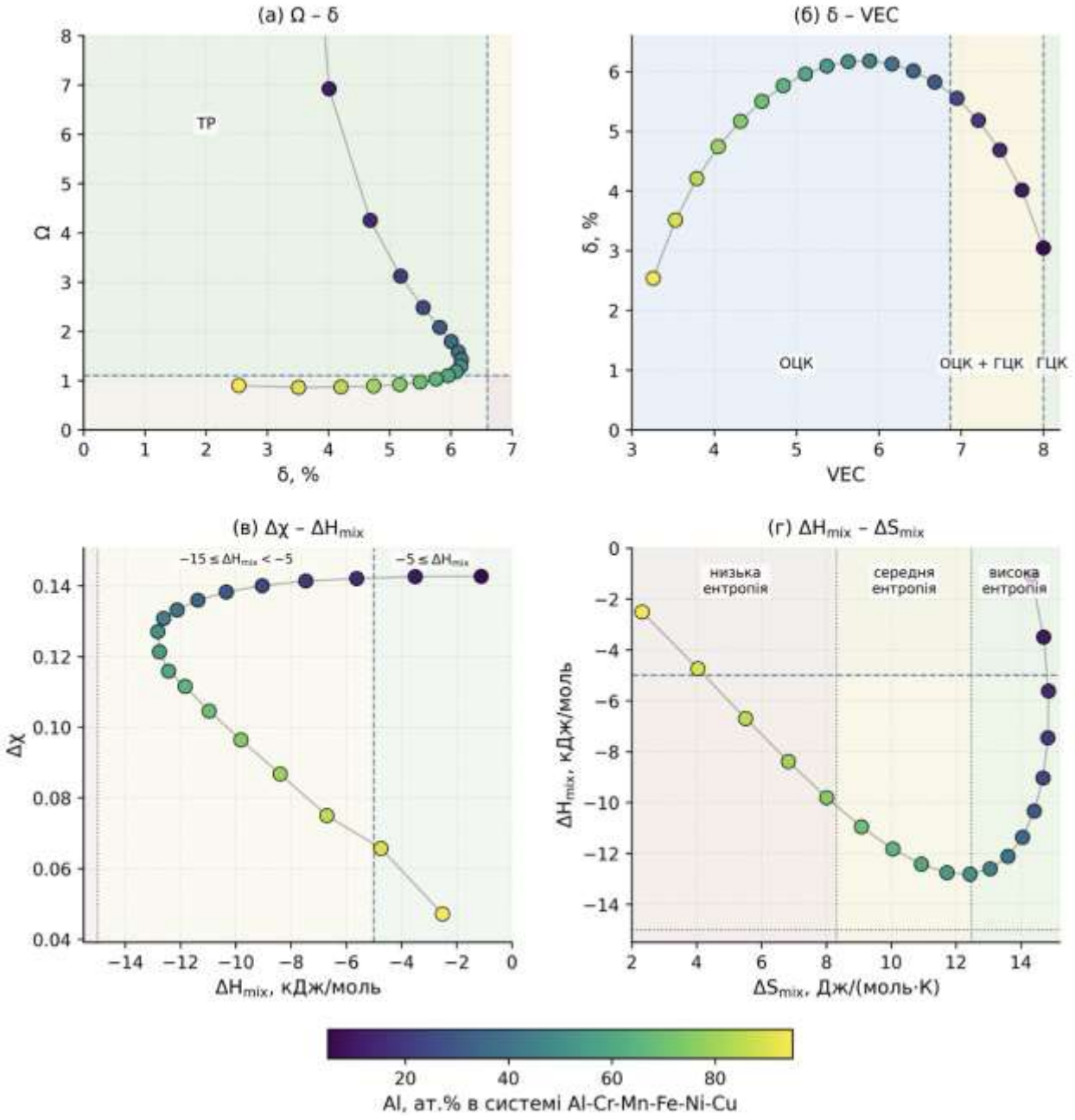


Рисунок 2.3 – Вплив зміни вмісту Al на розрахункові параметри сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu

На відміну від системи Al–Si–Cu–Ni–Zn, більшість складів системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu розміщується в області $\delta < 6{,}6$ та $\Omega > 1{,}1$, тобто в інтервалі, сприятливому для утворення твердорозчинного стану. Лише при вмісті Al на рівні 65 ат. % і вище параметр Ω наближається до граничного значення або стає нижчим за нього, що свідчить про звуження області термодинамічної

стабільності твердого розчину в Al-багатій частині ряду. Значення VEC зі збільшенням вмісту Al зменшується від 8,00 до 3,26, що відповідає переходу від прикордонної області ГЦК/ГЦК+ОЦК до області ОЦК-структур.

Ентальпія змішування у цій системі змінюється від -1,11 до -12,82 кДж/моль, а параметр Δχ зростає до середини композиційного ряду з подальшим зменшенням при переході до Al-багатих складів. Це відображає зміну ступеня хімічної неоднорідності внаслідок перебудови співвідношення між алюмінієм і перехідними металами. Максимальне значення ΔSmix дорівнює 14,85 Дж/(моль·К) і відповідає складу Al15Cr18Mn18Fe18Ni18Cu13. Межа між високо- та середньоентропійними складами проходить між Al45Cr12Mn12Fe12Ni12Cu9 і Al50Cr11Mn11Fe11Ni11Cu8, а межа між середньо- та низькоентропійними складами – між Al70Cr6Mn6Fe6Ni6Cu5 і Al75Cr5Mn5Fe5Ni5Cu4. Таким чином, система Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu є більш перспективною для подальшого експериментального дослідження як основа алюмінійвмісних ВЕС/СЕС, особливо в інтервалі помірного вмісту алюмінію.

Для системи Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu вихідною композицією було прийнято сплав Al5Cr20Mn17Fe17Co14Ni17Cu10. Подальше варіювання здійснювали аналогічно: вміст Al збільшували від 5 до 95 ат. %, а частки Cr, Mn, Fe, Co, Ni та Cu автоматично зменшували пропорційно до їхнього початкового співвідношення. Результати розрахунків для цієї системи наведено на рисунку 2.4.

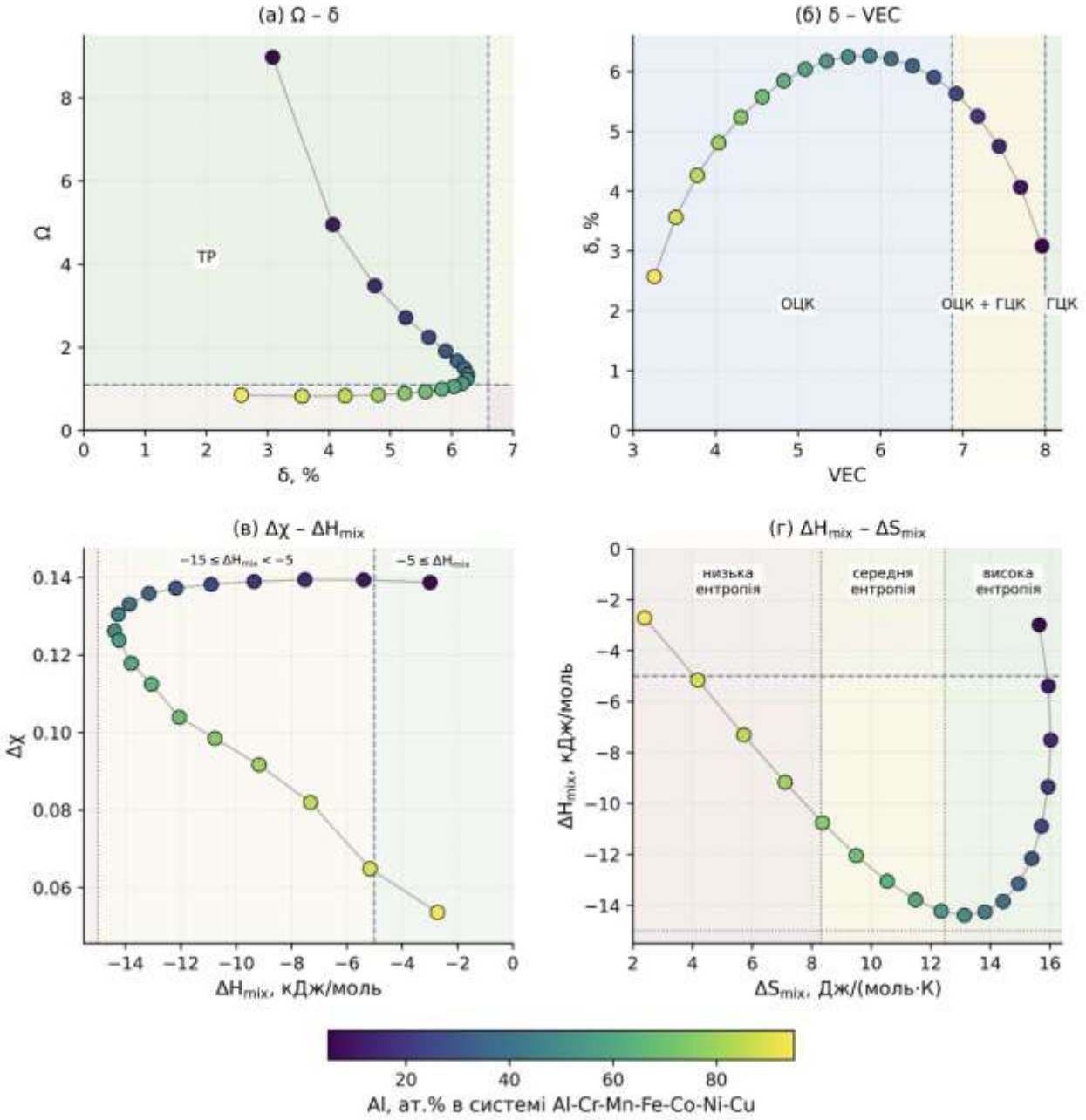


Рисунок 2.4 – Вплив зміни вмісту Al на розрахункові параметри сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu

Для системи Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu усі досліджені склади характеризуються значеннями δ нижче 6,6, однак параметр Ω перевищує 1,1 лише для складів із вмістом Al приблизно до 55 ат. %. Починаючи з Al60, Ω зменшується нижче граничного значення, що вказує на зниження ймовірності стабілізації однофазного твердого розчину в Al-багатій області. Значення VEC зі

збільшенням концентрації Al зменшується від 7,96 до 3,26, тому для цього композиційного ряду прогнозується перехід від області ГЦК+ОЦК до області ОЦК без виходу в область стабільної однофазної ГЦК-структури.

Ентальпія змішування в цій системі стає більш негативною до середини композиційного ряду, досягаючи мінімального значення близько -14,39 кДж/моль, після чого її зміна стає менш інтенсивною. Параметр $\Delta\chi$ змінюється у відносно обмеженому інтервалі, що свідчить про збереження близького рівня хімічної невідповідності в межах більшої частини ряду. Максимальне значення ΔS_{mix} становить 16,03 Дж/(моль·К) і відповідає складу $Al_{15}Cr_{18}Mn_{15}Fe_{15}Co_{13}Ni_{15}Cu_9$. Межа між високо- та середньоентропійною областями проходить між $Al_{50}Cr_{11}Mn_9Fe_9Co_7Ni_9Cu_5$ і $Al_{55}Cr_9Mn_8Fe_8Co_7Ni_8Cu_5$, а межа між середньо- та низькоентропійною областями – між $Al_{75}Cr_5Mn_4Fe_4Co_4Ni_4Cu_3$ та $Al_{80}Cr_4Mn_4Fe_4Co_3Ni_4Cu_2$.

Узагальнення побудованих параметричних карт показує, що три розглянуті системи мають різну розрахункову схильність до твердорозчинного структуроутворення. Система Al–Si–Cu–Ni–Zn, незважаючи на прийнятні значення δ, не досягає необхідного рівня Ω, тому для неї більш імовірним є формування багатофазного литого стану. Системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu мають ширші області, у яких одночасно виконуються умови $\delta < 6{,}6$ та $\Omega > 1{,}1$, однак ця перевага зберігається лише до певного вмісту Al. Подальше зростання концентрації Al супроводжується зменшенням VEC, переходом у напрямі ОЦК- або ОЦК/B2-структур і підвищенням ризику багатофазного структуроутворення.

Отже, розрахунковий аналіз варіацій складів підтвердив доцільність використання систем Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu як основних об’єктів подальших експериментальних досліджень, тоді як система Al–Si–Cu–Ni–Zn має переважно порівняльне та методичне значення. Одержані параметричні карти було використано для вибору концентраційних інтервалів перед виплавкою та для подальшого зіставлення розрахункових прогнозів із фактичними структурно-фазовими характеристиками литих сплавів.

2.2 Вибір та характеристика шихтових матеріалів

Для приготування експериментальних сплавів використовували шихтові матеріали переважно у вигляді чистих металів, а також висококонцентровані алюмінієві лігатури. Вибір шихти визначався необхідністю забезпечення максимально контрольованого хімічного складу, мінімального вмісту сторонніх домішок та можливості введення як тугоплавких, так і легкоплавких компонентів у заданих концентраціях. Основу шихти становили технічно чисті Mg, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu та Zn, марки і нормативні документи для яких наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

Найменування шихтових матеріалів

Основний компонент	Марка	Стандарт	Хімічний склад (мас. %)
Mg	МГ90	ДСТУ 2187-93	Mg ≥ 99,9; домішки ≤ 0,1
Al	А85	ДСТУ ГОСТ 11069-2003	Al ≥ 99,85; домішки ≤ 0,25
Si	Кр0	ГОСТ 2169-69	Si ≥ 98,8; домішки ≤ 1,2
V	ВНМ-1	ТУ 48-4-272-73	V ≥ 99,9; домішки ≤ 0,1
Cr	Х99	ГОСТ 5905-2004	Cr ≥ 99,0; домішки ≤ 1,0
Mn	Мн95	ГОСТ 6008-90	Mn ≥ 95,0; домішки ≤ 5,0
Fe	Ст2кп	ГОСТ 380-2005	Fe ≥ 98,0; домішки ≤ 2,0
Ni	Н-1У	ГОСТ 849-97	Ni ≥ 99,95; домішки ≤ 0,05
Cu	М3	ДСТУ ГОСТ 859:2003	Cu ≥ 99,5; домішки ≤ 0,5
Zn	Ц2	ТУ 6-09-5294-86	Zn ≥ 99,95; домішки ≤ 0,05

Для введення окремих компонентів у більш засвоюваній формі додатково застосовували висококонцентровані лігатури AlCu50, AlCu33, AlSi40 та AlMn20, склад яких подано в таблиці 2.2. У частині плавок, поряд із чистими компонентами та лігатурами, використовували також залишки попередньо отриманих сплавів відповідного складу. Загальний вигляд шихтових матеріалів наведено на рис. 2.5.

Рис.2.5 – Загальний вигляд шихти для приготування сплавів

Таблиця 2.2.

Хімічний склад використаних лігатур (% мас.)

Лігатура	Al	Cu	Si	Mn	Домішки*
AlCu50	50	50	–	–	≤ 0,5
AlCu33	67	33	–	–	≤ 0,5
AlSi40	60	–	40	–	≤ 0,5
AlMn20	80	–	–	20	≤ 0,5

* сумарний вміст домішок (Fe, Zn, Mg тощо) у межах допустимих концентрацій для технічних лігатур.

2.3 Технологічне обладнання, приготування сплавів та одержання литих зразків

Для виготовлення експериментальних сплавів на різних етапах роботи використовували електронно-променеву ливарну установку ЕПЛУ-4, дугову піч, лабораторну піч опору та індукційну піч. Електронно-променеву та дугову плавку застосовували переважно на ранньому етапі досліджень для пошукових експериментів. У подальшому від цих способів відмовилися через значні втрати легкоплавких компонентів, що ускладнювало забезпечення заданого хімічного складу сплавів. Основні сплави, результати дослідження яких наведено в дисертації, одержували індукційною плавкою. Лабораторну піч опору використовували переважно для виплавлення експериментальних сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn.

Плавлення здійснювали в алундових і графітових тиглях залежно від складу сплаву та способу нагрівання. Для систем, що становлять основний зміст роботи, використовували алундові тиглі. Підготовка шихти включала зважування компонентів відповідно до розрахованого складу та їх завантаження в тигель. Плавлення проводили до повного розплавлення компонентів без додаткового механічного перемішування. Робоча температура в печі опору становила близько 950 °C, а в індукційній печі – близько 1500 °C. За наявності магнію або цинку, використовували флюс для зменшення окиснення та втрат компонентів.

Розплавлений метал заливали у металеві форми двох типів. Для одержання зразків на розтягування використовували багатогніздові кокільні форми типу «пальці», а для визначення рідкотекучості – стандартну спіральну форму. Перед заливанням форми підігрівали до температури 150-200 °C. Загальний вигляд індукційної печі та використаних металевих форм наведено на рис. 2.6.

а

б

Рисунок 2.6 – Індукційна піч (а) та металеві форми, використані для одержання литих зразків (б)

Частину плавок додатково залишали кристалізуватися безпосередньо в тиглі, що давало змогу порівняти характер формування литої структури в різних умовах охолодження розплаву. Повторні плавки проводили у випадках недостатнього засвоєння окремих компонентів, їх часткового вигорання або потреби в коригуванні хімічного складу.

2.4 Дослідження технологічних властивостей, структурно-фазових характеристик, механічних властивостей та корозійної стійкості експериментальних сплавів

Оцінювання характеристик експериментальних сплавів здійснювали комплексом взаємодоповнювальних методів, що охоплювали визначення ливарних технологічних властивостей, встановлення хімічного складу, дослідження макро- та мікроструктури, фазового складу, механічних характеристик і корозійної стійкості.

Технологічні властивості литих сплавів визначали на зразках, одержаних у стандартній спіральній пробі для оцінки рідкотекучості. Визначення здійснювали за результатами заповнення ливарної форми розплавом, що дозволяло порівняти поведінку сплавів різного хімічного складу в умовах лиття та встановити їх відносну придатність до формування тонкостінних виливків. У тих випадках, коли це було необхідно, при аналізі також враховували зовнішній вигляд виливків, повноту заповнення форми та наявність характерних литих дефектів, що могли бути пов’язані з особливостями кристалізації або недостатньою рідкоплинністю.

Для подальших досліджень використовували зразки, вирізані з литих виливків, одержаних у кокільних формах типу «пальці» та у спіральній пробі. Основну частину темплетів для структурних, фазових і механічних досліджень відбирали з виливків, придатних для механічної обробки та отримання репрезентативних шліфів. Зразки для корозійних випробувань переважно вирізали зі спіральної проби, що забезпечувало достатню площу робочої поверхні та зручність подальшої підготовки. Перед дослідженнями зразки піддавали механічній обробці, різанню, шліфуванню та поліруванню.

Визначення загального хімічного складу експериментальних сплавів здійснювали методом рентгенофлуоресцентного аналізу на приборі «Expert 3L» з діапазоном вимірювання хімічних елементів від магнію до урану. Цей метод використовували для контролю відповідності фактичного складу прогнозованому, а також для оцінювання ступеня засвоєння легуючих

компонентів після плавки та лиття. Отримані дані застосовували як вихідні при подальшому аналізі структури й властивостей експериментальних сплавів. Для уточнення локального розподілу елементів у структурних складових використовували електронну мікроскопію з локальним енергодисперсійним хімічним аналізом, що дозволяло оцінювати хімічну неоднорідність литої структури, характер мікросегрегації, склад окремих фазових або міжфазних ділянок та загальний характер розподілу елементів.

Макро- і мікроструктурні дослідження проводили з використанням оптичної металографії та електронної мікроскопії. Первинну оцінку мікроструктури і якість шліфів проводили методом оптичної металографії на мікроскопі МІМ-7, а більш детальні дослідження мікроструктури виконувались на скануючому електронному мікроскопі Tescan Vega 3. Локальний хімічний склад фаз та EDX-mapping (елементний розподіл на досліджуваному полі) проводили завдяки оснащенню мікроскопа детектором Bruker.

Фазовий стан експериментальних сплавів оцінювали методом рентгенівської дифрактометрії на приладі Rigaku Ultima IV. Рентгенофазовий аналіз використовували для встановлення типу кристалічних ґраток основних фаз, встановлення кількості основних фаз, а також для верифікування наявності твердих розчинів, або інтерметалідних складових. Інтерпретацію дифрактограм проводили у поєднанні з даними металографічного та електронномікроскопічного аналізу, що дозволяло зіставляти дифракційні ознаки фаз із реальною морфологією структурних компонентів у литому стані. Такий комплексний підхід є необхідним для коректного аналізу багатокомпонентних литих систем, у яких окремі фази можуть мати близькі дифракційні характеристики, але різко відрізнятися за морфологією, локальним складом і впливом на властивості.

Механічні властивості досліджуваних сплавів визначали методами мікродюрометрії на приладі LHVS 1000 та випробувань на тимчасовий опір руйнуванню на розривній машині УТМ-100. Випробування на механічні властивості проводили на зразках гантелевидного типу у вихідному литому стані

та після термічної обробки. Значну частину зразків було неможливо піддавати механічній обробці через високу крихкість.

Зовнішній вигляд переліченого аналітичного та випробувального обладнання наведено на рис. 2.7.

а б

в г

Рисунок 2.7 – Аналітичне обладнання:
а – рентгенофлуорисцентний аналізатор; б – дифрактометр; в – скануючий електронний мікроскоп; г – мікротвердомір

Корозійну стійкість експериментальних алюмінійвмісних ВЕС і СЕС оцінювали як складову загального комплексу їх властивостей, оскільки для багатокомпонентних литих систем із наявністю алюмінію, перехідних металів і можливих структурно-хімічних неоднорідностей корозійна поведінка істотно залежить від фазового складу, характеру сегрегації та стабільності поверхневих оксидних плівок. Методичний вибір корозійних середовищ здійснювали з урахуванням загальноприйнятих підходів до оцінювання корозії високоентропійних сплавів, для яких хлоридні розчини розглядаються як базове середовище для виявлення схильності до локальної корозії та порушення пасивного стану, кислі середовища – як індикатор стійкості до активного розчинення й репасивації, а лужні – як засіб оцінювання стабільності поверхневих оксидно-гідроксидних шарів [31, 109–111].

Підготовку зразків до корозійних досліджень здійснювали шляхом шліфування двох протилежних поверхонь до отримання рівномірного стану без виражених слідів попередньої механічної обробки. Такий підхід забезпечував відтворюваність умов дослідження та коректність порівняльної оцінки корозійної поведінки сплавів.

Підготовлені зразки розміщували в окремих пронумерованих комірках полімерних контейнерів, що забезпечувало їх роздільне витримування в заданих корозійних середовищах і виключало змішування продуктів корозії між різними зразками. Перед початком випробувань кожен зразок зважували на електронних вагах з фіксацією початкової маси. Після цього зразки занурювали у відповідні розчини та витримували протягом установленого часу. Для порівняльного оцінювання корозійної поведінки використовували розчини NaCl, NaCl + H_2O_2, H_2SO_4, NaOH та $FeCl_3$, що дозволяло моделювати хлоридне, окиснювальне, кисле та лужне середовища. Загальний вигляд підготовлених зразків під час зважування та витримування у корозійних середовищах наведено на рис. 2.8.

а б

Рис. 2.8 – Загальний вигляд зразків під час проведення корозійних випробувань: а – зважування зразка на електронних вагах; б – витримування зразків у корозійних середовищах

Хлоридне середовище використовували для моделювання умов, у яких найбільш виражено проявляється схильність багатокомпонентних сплавів до локального корозійного ураження, насамперед унаслідок дії іонів Cl^- на дефекти пасивної плівки. Саме такий підхід є одним із найпоширеніших у дослідженнях корозії ВЕС, особливо для систем із Cr-, Fe-, Ni-, Cu- та Al-вмісними фазами [31, 110]. Кисле середовище застосовували для оцінки поведінки сплавів в умовах підвищеної розчинювальної здатності електроліту та для аналізу стабільності захисного поверхневого шару при депасивації. Доцільність такого підходу підтверджується роботами, у яких кислотні та хлоридно-кислотні середовища використовуються для дослідження електрохімічної поведінки і механізмів руйнування пасивних плівок на ВЕС [112–114]. Лужне середовище включали до програми досліджень з огляду на необхідність оцінки стійкості алюмінійвмісних сплавів у середовищах, де суттєво змінюється рівновага між розчиненням і формуванням оксидно-гідроксидних шарів. Для Al-вмісних багатокомпонентних систем такий підхід є методично виправданим з огляду на низьку стійкість алюмінію до розчинів лугів [109, 111].

Таким чином, застосований у роботі комплекс методів дозволяв послідовно охарактеризувати експериментальні сплави з позицій їх ливарної

технологічності, хімічної однорідності, структурно-фазового стану, механічних характеристик і корозійної стійкості. Поєднання методів макро- і мікроструктурного аналізу, рентгенофлуоресцентного та локального енергодисперсійного аналізу, рентгенівської дифрактометрії, дюрометрії, мікродюрометрії, механічних випробувань і корозійних досліджень забезпечило необхідну методичну основу для подальшого встановлення взаємозв'язку між хімічним складом, умовами одержання, структурою та властивостями розроблених алюмінійвмісних ВЕС і СЕС.

2.5 Висновки до розділу 2.

У розділі наведено матеріали, технологічне обладнання, технологічні й методичні підходи, використані для проведення експериментальних досліджень алюмінійвмісних високоентропійних сплавів. Визначено підхід до планування експериментів і вибору складів, охарактеризовано шихтові матеріали, а також наведено способи приготування сплавів і одержання литих зразків. Показано, що на різних етапах дослідження використовували різні способи виплавки, однак основні сплави, результати дослідження яких розглядаються в дисертації, одержували переважно індукційною плавкою, тоді як інші способи застосовувалися на попередніх етапах технологічного пошуку або для окремих експериментальних систем.

Використано комплекс методів дослідженнь, який включає визначення ливарних технологічних властивостей, хімічного складу, структурно-фазових характеристик, механічних властивостей і корозійної стійкості експериментальних сплавів. Для цього обрано рентгенофлуоресцентний аналіз, оптичну металографію, електронну мікроскопію, рентгенівську дифрактометрію, мікродюрометрію, механічні випробування та корозійні дослідження. Такий набір методів є достатнім для подальшого аналізу впливу хімічного складу й умов одержання сплавів на структурно-фазові та механічні характеристики розроблених сплавів.

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ МОЖЛИВОСТЕЙ ПРИГОТУВАННЯ АЛЮМІНІЙВМІСНИХ ВЕС ТА СКС РІЗНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЛИВАРНИМИ СПОСОБАМИ

3.1. Розташування експериментальних сплавів на параметричних картах прогнозування фазоутворення

Перед аналізом результатів плавки, засвоєння компонентів і структурно-фазового стану експериментальних сплавів доцільно розглянути їх положення у координатах найбільш уживаних параметрів прогнозування фазоутворення. Такий підхід не замінює експериментального дослідження литої структури, однак дозволяє ще на етапі попередньої інтерпретації оцінити, які композиції є ближчими до області формування невпорядкованих твердих розчинів, а для яких більш імовірними є хімічне впорядкування, багатофазність або підвищена структурна неоднорідність. Для алюмінійвмісних систем це особливо важливо, оскільки зміна вмісту Al одночасно впливає на валентну електронну концентрацію, ентальпію змішування, електронегативнісну неоднорідність та величину розмірного розузгодження, тобто одразу на кілька чинників, що визначають напрям структуроутворення.

На рис. 3.1 наведено узагальнену карту розташування досліджених алюмінійвмісних ВЕС і СКС у координатах Ω–δ, δ–VEC, δ–ΔHmix та ΔHmix–Δχ. Обраний спосіб подання є виправданим тим, що кожна з наведених діаграм характеризує окремий аспект фазоутворення. Карта Ω–δ відображає співвідношення ентропійного та ентальпійного внесків за наявності розмірного фактора; діаграма δ–VEC дає змогу оцінити найімовірніший тип кристалічної ґратки; поєднання δ–ΔHmix характеризує баланс між розмірним спотворенням і хімічною взаємодією компонентів; а карта ΔHmix–Δχ є корисною для якісної оцінки схильності системи до хімічного впорядкування й утворення інтерметалідних складових. Межі, нанесені на рисунку, відповідають емпіричним критеріям, які найчастіше використовують для первинного скринінгу багатокомпонентних сплавів: для діаграми Ω–δ: $\Omega \geq 1{,}1$ і $\delta \leq 6{,}6$ %

[115]; для діаграми δ–VEC: області VEC < 6,87, 6,87 ≤ VEC < 8,0 та VEC ≥ 8,0 [14]; для карти δ–ΔHmix: межі δ ≤ 6,6 % та ΔHmix у характерному інтервалі твердорозчинного стану [11]; для карти ΔHmix–Δχ: орієнтовне граничне значення Δχ ≈ 0,133, вище якого зростає схильність до TCP-подібних та інших інтерметалідних фаз [116].

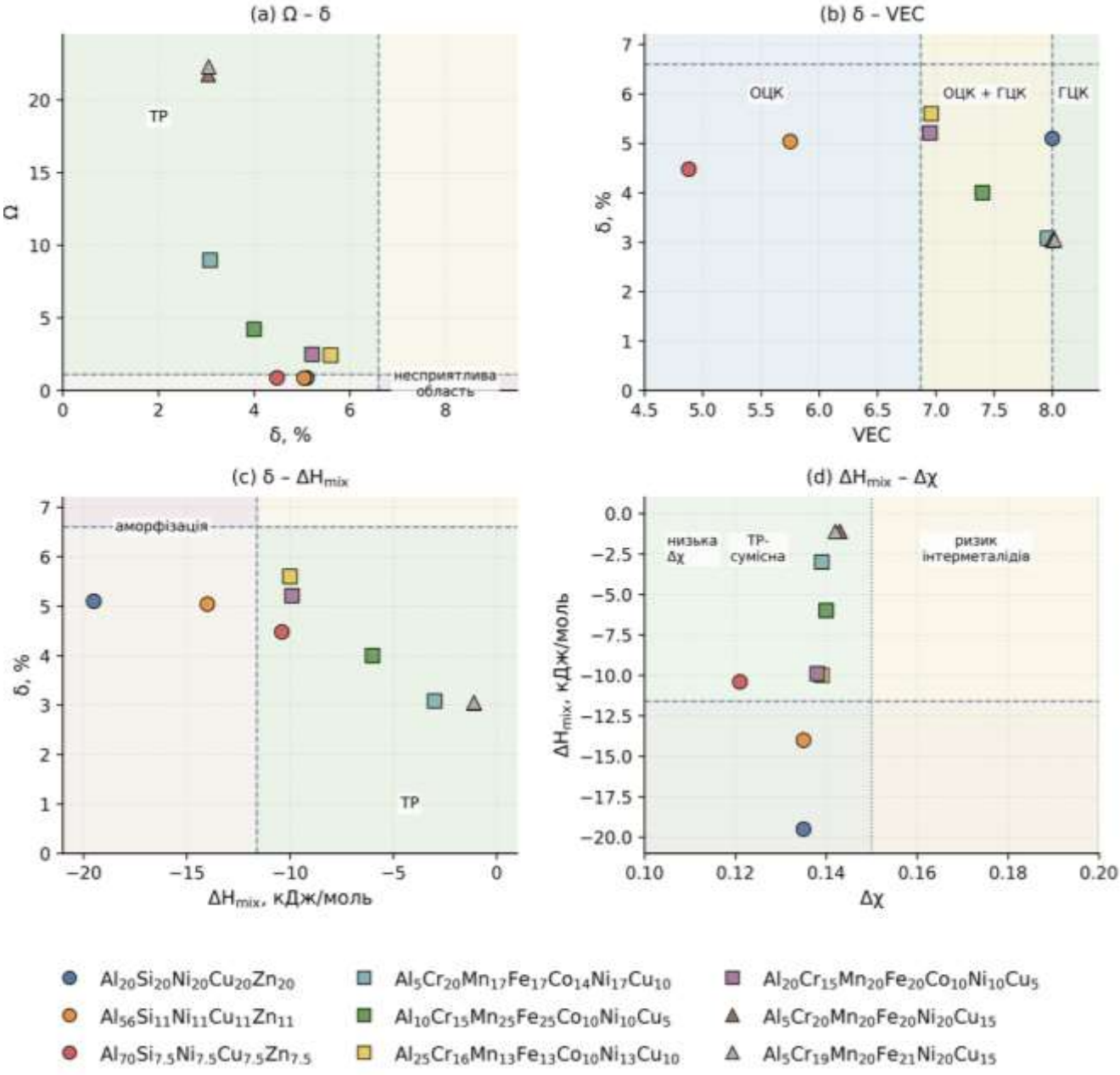


Рис. 3.1 – Розташування експериментальних алюмінійвмісних ВЕС і СКС у координатах основних критеріїв прогнозування фазоутворення: а – Ω–δ; б – δ–VEC; в – δ–ΔHmix; г – ΔHmix–Δχ

Аналіз діаграми Ω–δ показує, що досліджені сплави чітко поділяються на дві групи. Сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn ($Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$, $Al_{56}Si_{11}Ni_{11}Cu_{11}Zn_{11}$, $Al_{70}Si_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{7.5}Zn_{7.5}$) характеризуються низькими значеннями Ω – 0,863–0,877 за порівняно високих значень δ = 4,48–5,10 %. Усі вони розташовані нижче порогового значення Ω = 1,1, тобто поза областю, яка вважається сприятливою для ентропійно стабілізованого твердого розчину. Це означає, що для даної системи навіть за прийнятного рівня атомного розузгодження ентропійний внесок не компенсує достатньою мірою хімічну неоднорідність, що вже на стадії параметричного аналізу вказує на високу ймовірність багатофазного стану. Натомість сплави систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu перебувають у межах або поблизу області твердорозчинної стабілізації. Особливо показовими є сплави $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$ і $Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$, для яких Ω становить відповідно 21,76 і 22,28 за δ ≈ 3,0 %, тобто вони займають найбільш сприятливе положення на цій карті. Сплав $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$ (Ω = 8,98; δ = 3,08 %) також потрапляє в цю область. Водночас склади $Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$ і $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ мають значення Ω лише 2,43–2,48 при δ понад 5,2 %, тобто хоча вони формально залишаються в межах твердорозчинної області, їх положення помітно ближче до граничної зони, а отже їх фазовий стан має бути чутливішим до локального впорядкування і умов кристалізації.

Діаграма δ–VEC дає більш предметне уявлення про ймовірний тип кристалічної ґратки. Усі три сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn розміщені в області VEC < 6,87, тобто у зоні, де за класичним правилом Guo більш імовірним є формування ОЦК-орієнтованого фазового стану. Причому зі зростанням вмісту Al від $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ до $Al_{70}Si_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{7.5}Zn_{7.5}$ спостерігається закономірне зниження VEC від 8,0 до 4,88, що відображає посилення впливу Al як елемента, який зменшує середню валентну електронну концентрацію системи. У другій групі сплавів ситуація інша: $Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$, $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ і $Al_{10}Cr_{15}Mn_{25}Fe_{25}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ зосереджені в інтервалі 6,95–7,40, тобто в перехідній зоні ОЦК + ГЦК, тоді як

$Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$, $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$ і $Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$ мають VEC ≈ 7,96–8,02 і займають положення безпосередньо на межі або в області переваги ГЦК-фази. Карта δ–VEC найчіткіше показує різницю між двома дослідженими класами сплавів: система Al–Si–Cu–Ni–Zn за електронним фактором тяжіє до не-ГЦК або ОЦК-подібного стану, тоді як системи на основі Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu локалізуються у перехідній або ГЦК-сумісній області.

Не менш показовою є діаграма δ–ΔHmix. За величиною δ усі досліджені сплави залишаються нижче межі 6,6 %, тобто не виходять у зону, яка зазвичай пов'язується з аморфізацією через надмірне атомне розузгодження. Однак за ентальпією змішування вони істотно різняться. Сплави Al–Si–Cu–Ni–Zn характеризуються найвід'ємнішими значеннями ΔH_{mix}: від -10,4 до -19,5 кДж/моль, причому $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ має найнижче значення у всій вибірці. Це вказує на сильну хімічну взаємодію між компонентами і, відповідно, на підвищену схильність до формування хімічно неоднорідного або багатофазного стану. У системах Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu спостерігається ширший діапазон: від -1,1 кДж/моль для сплавів без Co до -10,0 кДж/моль для $Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$ і $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$. Саме це положення є принциповим: сплави $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$, $Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$ і $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$ поєднують помірні значення δ з відносно невеликою за модулем від'ємною ентальпією змішування, тобто мають найсприятливіші передумови для формування твердорозчинних складових. Натомість $Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$, $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ і частково $Al_{10}Cr_{15}Mn_{25}Fe_{25}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ зміщуються в бік більш від'ємних значень ΔHmix, що означає посилення ролі хімічного фактора і, як наслідок, зростання ймовірності локального впорядкування або сегрегації в литому стані.

Карта ΔHmix–Δχ уточнює цей висновок. Майже всі сплави систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu зосереджені в дуже вузькому інтервалі Δχ=0,138–0,143, тобто безпосередньо поблизу або дещо вище порогового значення 0,133. Це означає, що для даних систем

електронегативнісна неоднорідність сама по собі вже є достатньо значною, щоб підвищувати схильність до впорядкування або формування інтерметалідних складових, а реальний структурний результат визначатиметься тим, наскільки цей ефект посилюється ентальпією змішування. Саме тому сплави $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$ і $Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$, незважаючи на найвищі значення Ω, не можуть автоматично вважатися гарантовано однофазними: їх $\Delta\chi$ становить 0,142–0,143, тобто вони вже розташовані в зоні підвищеного ризику інтерметалідоутворення, хоча помірні значення ΔHmix роблять цей ризик нижчим, ніж у системах з більш негативною ентальпією змішування. Для сплавів Al–Si–Cu–Ni–Zn ситуація відрізняється. $Al_{70}Si_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{7.5}Zn_{7.5}$ має найменше значення $\Delta\chi = 0{,}121$, тобто найбільшу електронегативнісну однорідність, але при цьому низьке Ω і досить від'ємне ΔHmix. $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ та $Al_{56}Si_{11}Ni_{11}Cu_{11}Zn_{11}$ мають $\Delta\chi = 0{,}135$, тобто вже розташовані правіше від межі 0,133, а у поєднанні з дуже від'ємними значеннями ΔH_{mix} це вказує на значну ймовірність хімічно керованої багатофазності.

У цілому рис. 3.1 показує, що параметричні карти не лише відокремлюють систему Al–Si–Cu–Ni–Zn від систем на основі Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu, але й дозволяють ранжувати сплави всередині кожної групи за очікуваним характером структуроутворення. Найменш сприятливими до формування ентропійно стабілізованого твердого розчину є $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$, $Al_{56}Si_{11}Ni_{11}Cu_{11}Zn_{11}$ та $Al_{70}Si_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{7.5}Zn_{7.5}$, причому для $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ критичним є поєднання дуже низького Ω і найвід'ємнішого ΔHmix. У групі Cr–Mn–Fe–Co/Ni–Cu сплавів найбільш збалансоване положення мають $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$, $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$ і $Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$, тоді як $Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$, $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ і $Al_{10}Cr_{15}Mn_{25}Fe_{25}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ демонструють зміщення у бік перехідної області, де зростає роль хімічної взаємодії і фазової неоднорідності. Отже, вже на підставі аналізу рис. 3.1 можна очікувати, що експериментально встановлений структурно-фазовий стан досліджених литих сплавів буде визначатися не одним домінуючим критерієм, а конкуренцією кількох факторів – насамперед VEC,

ΔH_{mix}, $\Delta\chi$ та δ. Саме тому подальший виклад у цьому розділі присвячено аналізу того, наскільки фактичний хімічний склад, спосіб приготування, умови кристалізації та мікроструктурні спостереження підтверджують або уточнюють висновки, що випливають із наведених критеріїв прогнозування фазоутворення.

3.2. Обґрунтування вибору пошукового сплаву Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu для перевірки технологічних можливостей плавки

Після попереднього параметричного аналізу положення експериментальних сплавів на картах прогнозування фазоутворення необхідним етапом роботи була практична перевірка того, наскільки ливарна технологія взагалі дозволяє вводити у розплав підвищену кількість різнорідних компонентів і забезпечувати їх засвоєння в алюмінійвмісній основі. З цією метою було розроблено пошуковий високолегований середньоентропійний сплав системи Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu [103]. Його призначення полягало не у безпосередньому отриманні оптимального конструкційного матеріалу, а у встановленні технологічних меж плавки багатокомпонентної системи за відносно простих умов приготування.

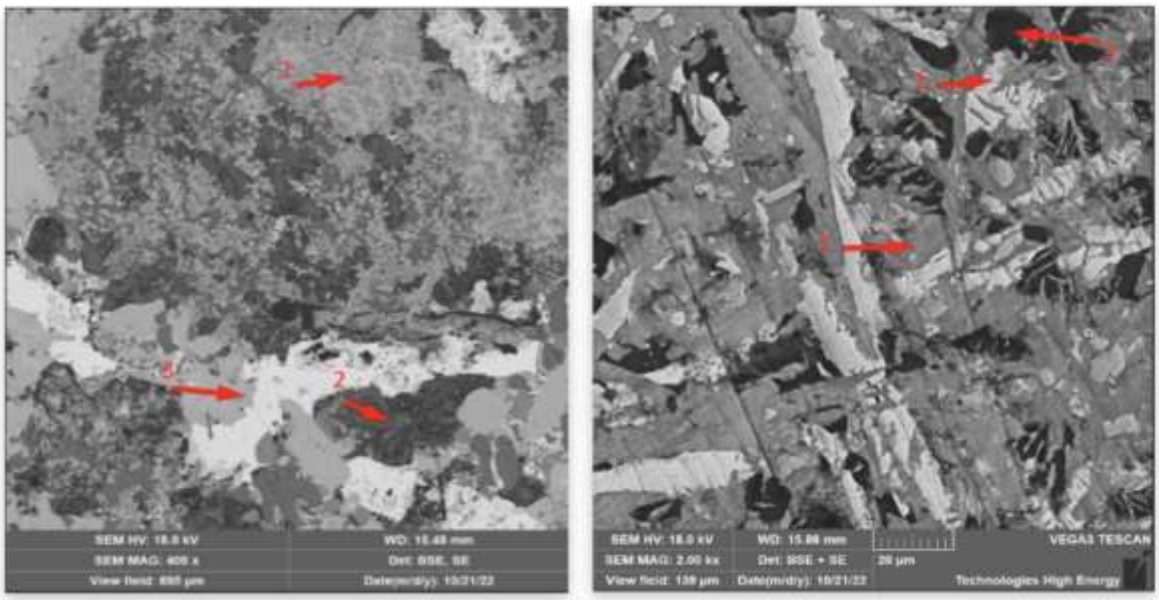
Вибір такого складу був зумовлений потребою поєднати низьку температуру плавлення, доступність шихтових матеріалів і можливість поступового розчинення компонентів у розплаві на основі алюмінію. Алюміній, магній і кремній виконували роль легкоплавкої бази, яка знижувала загальну температуру приготування сплаву і забезпечувала технологічну придатність процесу. Водночас введення V, Cr, Mn, Fe, Ni та Cu дозволяло штучно ускладнити хімічний склад і перевірити, які з цих елементів можуть бути засвоєні розплавом, у якій кількості та за яких умов вони переходять у стійкі структурні складові литого металу.

Номінальний склад пошукового сплаву становив 60Al–10Mg–10Si–2,5V–2,5Cr–2,5Mn–2,5Fe–5Ni–5Cu, ат. %. Більшість легувальних компонентів вводили у відносно невеликих кількостях, проте саме збільшення числа елементів мало забезпечити підвищення конфігураційної ентропії змішування до рівня,

близького до середньоентропійних систем. Тому цей сплав доцільно розглядати як технологічну модель, за допомогою якої оцінювали можливість переходу від традиційного легування алюмінієвих сплавів до багатокомпонентного підходу із залученням елементів, що істотно відрізняються за температурою плавлення, розчинністю, густиною та хімічною спорідненістю.

Плавку проводили у лабораторній печі опору в алундовому тиглі. Для підвищення повноти засвоєння компонентів використовували не одночасне завантаження всієї шихти, а поетапне введення чистих металів і концентрованих лігатур малими порціями. Такий прийом був важливим, оскільки безпосереднє введення тугоплавких елементів у легкоплавку Al–Mg–Si-основу може призводити до їх неповного розчинення або до раннього утворення тугоплавких інтерметалідних включень. Поступове підвищення температури до 950–1000 °C, перемішування розплаву та витримка при максимальній температурі були спрямовані на те, щоб з’ясувати реальну здатність системи засвоювати V, Cr, Mn, Fe, Ni та Cu у межах обраного технологічного режиму.

Окремим завданням було порівняння впливу швидкості кристалізації на структуру цього пошукового складу. Частину розплаву охолоджували разом із піччю зі швидкістю близько 0,5 °C/c, а іншу частину відбирали керамічним пробовідбірником і переносили у мідну циліндричну форму, що забезпечувало швидку кристалізацію приблизно 50 °C/c. Таке зіставлення дозволило оцінити, чи може прискорене охолодження не лише подрібнювати структуру, а й суттєво змінювати фазовий склад багатокомпонентного Al-вмісного сплаву.



а б

Рисунок 3.2 – Мікроструктура експериментального сплаву системи Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu: а – після повільного охолодження разом із піччю; б – після швидкої кристалізації у мідній формі

За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що незалежно від швидкості кристалізації сплав не формує однофазного твердого розчину, а переходить у багатофазний структурний стан. За повільного охолодження структура є виразно неоднорідною і складається переважно з трьох фазових складових: інтерметаліду типу Al_6Me на основі Al_6Mn із розчиненими Fe, Ni, Cr та V; інтерметалідної фази системи Al–Ni–Cu, яку за стехіометрією можна наближено описати як $(Al,Ni)_2Cu$; а також фази Mg_2Si. Це свідчить про те, що введення великої кількості компонентів у Al-вмісну основу не гарантує утворення простого твердого розчину, а за наявності сильних хімічних взаємодій сприяє формуванню інтерметалідних і евтектичних складових.

Швидка кристалізація спричиняла подрібнення структурних складових і підвищення загальної однорідності литого металу, проте не змінювала принципово його фазовий склад. У швидкоохолодженому зразку зберігалася багатофазна будова, а в інтерметаліді типу Al_6Me більш помітною ставала роль високотемпературної сполуки $Al_{23}V_4$. Крім того, Mg_2Si фіксувався у складі

евтектичної суміші Mg_2Si + Si. Отже, збільшення швидкості охолодження у дослідженому діапазоні було ефективним переважно для диспергування структури, але не для пригнічення інтерметалідоутворення.

Таким чином, пошуковий сплав Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu виконував у роботі функцію технологічного тесту. Він показав, що у печі опору за температур близько 1000 °C можна одержати багатокомпонентний Al-вмісний розплав із частковим засвоєнням тугоплавких та перехідних елементів, однак межі їх розчинення є обмеженими фазовими взаємодіями. Отримані результати дали змогу визначити, які елементи доцільно вводити у подальші експериментальні системи, які концентраційні діапазони є технологічно реалістичними, а також чому наступні склади необхідно оцінювати не лише за ентропійними критеріями, а й за фактичною здатністю компонентів розчинятися, засвоюватися та формувати керовану литу структуру.

3.3. Особливості засвоєння компонентів та зміни хімічного складу сплавів залежно від системи легування і способу приготування.

Засвоєння компонентів у багатокомпонентних алюмінійвмісних сплавах істотно залежало від поєднання двох груп чинників: хімічної природи самої системи легування та способу приготування розплаву. Для досліджених систем визначальними виявилися температура плавлення й тривалість перебування розплаву в рідкому стані, леткість окремих елементів, їх схильність до окиснення, розчинність у рідкому алюмінії та схильність до утворення тугоплавких проміжних сполук. У зв’язку з цим зміна усередненого хімічного складу після плавки не може розглядатися лише як прямий наслідок випаровування чи вигоряння компонентів. У багатьох випадках вона є результатом сумарної дії термохімічних втрат, сегрегаційного перерозподілу елементів під час кристалізації та особливостей інтегрального SEM-EDS-усереднення у хімічно неоднорідному литому матеріалі.

Найбільш наочно вплив технології на відтворення хімічного складу простежується на прикладі сплаву AlCuNiFeCr, одержаного тигельними дуговим

та електронно-променевим способами. Саме ці досліди показали, що для алюмінійвмісних багатокомпонентних систем ранні високотемпературні технології супроводжуються помітними й технологічно специфічними втратами окремих елементів [104]. Як видно з табл. 3.1, при дуговому переплаві найбільше відхилення спостерігалося для Fe, вміст якого зменшився на 4,02 ат. %, тоді як Cu, навпаки, відносно зростав на 5,41 ат. %. За електронно-променевої плавки картина була іншою: найістотніше зменшувався вміст Cu і Cr відповідно на 7,58 і 5,96 ат. %, а відносний вміст Al зростав до 32,89 ат. %. Такі зміни добре узгоджуються з висновком про високу чутливість складу до способу нагрівання і тривалості переплаву та пояснюють, чому електронно-променева й дугова плавка не стали основними технологіями для подальшої розробки сплавів цієї роботи.

Таблиця 3.1.

Зміна концентрації компонентів еквіатомного сплаву AlCuNiFeCr залежно від способу плавки (ат. %)

Спосіб одержання	ΔAl	ΔCu	ΔNi	ΔFe	ΔCr	Характерна особливість
Дугова плавка	-0,92	+5,41	+0,08	-4,02	-0,54	найбільший дефіцит Fe, двофазна структура
Електронно-променева плавка	+12,89	-7,58	+0,85	-0,20	-5,96	найбільші відносні втрати Cu і Cr, майже однофазний стан

Інший характер засвоєння компонентів було встановлено для сплавів, що виплавлялися в печі опору. У пошуковій системі Al-Mg-Si-V-Cr-Mn-Fe-Ni-Cu повне засвоєння всіх компонентів досягалося лише за поетапного введення чистих металів і концентрованих лігатур та поступового підвищення температури до інтервалу 950–980 °C [103]. Навіть за таких умов система залишалася технологічно складною через велику кількість елементів, введених у малих концентраціях, обмежену розчинність окремих компонентів у розплаві та

схильність до утворення проміжних сполук. Для неї визначальними були не стільки значні абсолютні втрати окремих елементів, скільки сама складність досягнення повного розчинення і стабілізації всіх компонентів у розплаві, що й обмежило її подальше використання як основи для цільових композицій.

Для системи Al-Si-Cu-Ni-Zn, навпаки, піч опору виявилася технологічно значно придатнішою. Ці сплави цілеспрямовано проєктувалися для виплавки без захисної атмосфери при температурах до 1000 °C, а варіювання вмісту Al дозволяло одночасно знижувати температуру плавлення і підвищувати технологічність розплаву [105]. Як видно з табл. 3.2, для цієї системи найбільш стійко відтворювався вміст Al, тоді як найбільших відносних змін зазнавали Ni, Zn і частково Si. Для майже еквіатомного варіанта найбільше зменшення спостерігалося для Ni (на 5,86 ат. %) і Zn (на 2,01 ат. %), тоді як при переході до Al-збагачених композицій абсолютні відхилення для більшості компонентів зменшувалися. Це вказує, що підвищення частки Al у цій системі не тільки змінює структуроутворення, але й поліпшує технологічну керованість процесу виплавки.

Таблиця 3.2.

Зміна концентрації компонентів у сплавах системи Al-Si-Cu-Ni-Zn, одержаних у печі опору, ат. %

Сплав	ΔAl	ΔSi	ΔNi	ΔCu	ΔZn
$Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$	+2,82	+5,26	-5,86	-0,31	-2,01
$Al_{56}Si_{11}Ni_{11}Cu_{11}Zn_{11}$	+0,02	+5,70	-3,00	-0,51	-2,22
$Al_{70}Si_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{7.5}Zn_{7.5}$	+2,38	+0,32	-1,59	+0,14	-1,25

Для сплавів, одержаних індукційною плавкою, порівняння номінального складу шихти з фактичним усередненим складом після плавки доцільно використовувати для оцінки загальної зміни вмісту компонентів у різних системах легування. Таке зіставлення дозволяє простежити, які елементи зберігалися ближче до розрахункового рівня, а для яких спостерігалися

помітніші відхилення залежно від хімічного складу сплаву. Зведені дані щодо зміни усередненого атомного складу наведено в табл. 3.3.

Для Co-вмісних сплавів системи Al-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu встановлено, що зі зміною номінального вмісту Al змінювався і характер відхилень фактичного усередненого складу після плавки. Для складу $Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$ найбільш помітним є зниження вмісту Cr за відносно незначної зміни вмісту Al і помірного зменшення Cu. Для складу $Al_{10}Cr_{15}Mn_{25}Fe_{25}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ спостерігається зниження вмісту Al, Mn і Ni, тоді як вміст Fe, Cr, Co і Cu є дещо вищим за номінальний. У сплаві складу $Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$ найбільш виражене відхилення встановлено для Al, тоді як для інших компонентів зміни є менш значними. Для складу $Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$ усереднений вміст Al після плавки не зменшується, а відхилення за іншими елементами залишаються помірними.

У Co-вільній системі Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu склад після плавки в цілому виявився близьким до розрахункового. Для сплаву складу $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$ найбільше зменшення спостерігається для Al, тоді як Cr, Mn і Cu залишаються близькими до заданого рівня, а Fe і Ni демонструють лише невелике відносне зростання. Після додаткового розбавлення розплаву алюмінієм для складу $Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$ відхилення за Al, Mn і Cu є мінімальними, тоді як для Cr, Fe і Ni зберігаються лише помірні різниці між номінальним і складом після плавки.

Таблиця 3.3.

Зміна вмісту компонентів у високоентропійних експериментальних сплавах систем Al-Cr-Mn-Fe-(Co)-Ni-Cu, ат. % індукційної виплавки

Сплав	ΔAl	ΔCr	ΔMn	ΔFe	ΔCo	ΔNi	ΔCu
$Al_5Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$	+0,57	-5,04	+1,30	+2,48	+0,89	+1,00	-1,20
$Al_{10}Cr_{15}Mn_{25}Fe_{25}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$	-0,86	+1,01	-1,85	+2,07	+0,70	-1,31	+0,24
$Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$	-8,24	-0,61	+4,23	+0,80	+1,60	+2,86	-0,64
$Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_5$	+1,33	-1,55	+1,10	-0,68	-0,65	-0,32	+0,77
$Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$	-1,37	-0,55	-0,14	+1,73	–	+0,60	-0,26
$Al_5Cr_{19}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{20}Cu_{15}$	0,00	+0,79	+0,22	-0,36	–	-0,76	+0,09

Таким чином, порівняння різних способів приготування розплавів ВЕС показує, що характер зміни усередненого хімічного складу істотно залежав як від системи легування, так і від технології плавки. Для дугової та електронно-променевої плавки відхилення складу були більш вираженими, насамперед через нестабільне поводження окремих компонентів у високотемпературних умовах. Піч опору виявилася придатною для систем зі зниженою температурою плавлення, зокрема Al-Si-Cu-Ni-Zn, а також дала можливість одержати пошуковий багатокомпонентний сплав системи Al-Mg-Si-V-Cr-Mn-Fe-Ni-Cu. Для індукційно виплавлених сплавів систем Al-Cr-Mn-Fe-(Co)-Ni-Cu зміни усередненого складу виявилися більш помірними, однак і в цьому випадку вони формувалися під спільним впливом термохімічних втрат, кристалізаційної мікросегрегації та особливостей локального аналітичного усереднення.

У табл. 3.4 наведено шихтові склади експериментальних сплавів та їх фактичні хімічні склади після плавки. Шихтовий склад відповідає розрахунковому складу завантаження компонентів, тоді як фактичний склад характеризує хімічний склад литих зразків після одержання.

Таблиця 3.4.

Склади шихти та фактичні хімічні склади сплавів основних досліджуваних систем

Шихтовий склад, ат. %	Фактичний хімічний склад після плавки, ат. %
$Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$	$Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$
$Al_{56}Si_{11}Ni_{11}Cu_{11}Zn_{11}$	$Al_{56}Si_{17}Ni_{8}Cu_{10}Zn_{9}$
$Al_{72}Si_{8}Ni_{8}Cu_{7}Zn_{5}$	$Al_{72}Si_{8}Ni_{6}Cu_{8}Zn_{6}$
$Al_{5}Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Ni_{20}Cu_{15}$	$Al_{5}Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$
$Al_{5}Cr_{20}Mn_{17}Fe_{17}Co_{14}Ni_{17}Cu_{10}$	$Al_{6}Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_{9}$
$Al_{10}Cr_{15}Mn_{25}Fe_{25}Co_{10}Ni_{10}Cu_{5}$	$Al_{9}Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_{9}Cu_{5}$
$Al_{20}Cr_{15}Mn_{20}Fe_{20}Co_{10}Ni_{10}Cu_{5}$	$Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_{9}Ni_{10}Cu_{7}$
$Al_{25}Cr_{16}Mn_{13}Fe_{13}Co_{10}Ni_{13}Cu_{10}$	$Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_{9}$

Примітка. Фактичний хімічний склад наведено за результатами хімічного аналізу литих зразків після плавки з округленням до цілих атомних відсотків.

3.4. Дослідження структурно-фазових характеристик експериментальних ВЕС/СЕС-сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn

Експериментальні сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn досліджували як групу багатокомпонентних високолегованих алюмінійвмісних композицій із поступовим збільшенням частки Al та переходом від майже еквіатомного до виразно Al-збагаченого складу. За сукупністю даних металографічного аналізу, локального EDS-аналізу та мікротвердості встановлено, що у всіх досліджених варіантах формується багатофазний литий стан, а зміна вмісту алюмінію суттєво впливає на морфологію структурних складових, їх дисперсність і співвідношення між інтерметалідними та твердорозчинними компонентами. Основні результати для цієї системи було описано у публікації [105].

Вибір системи Al–Si–Cu–Ni–Zn був зумовлений необхідністю перевірити можливість одержання багатокомпонентних високолегованих сплавів у відносно простих ливарних умовах, тобто у печі опору без захисної атмосфери та без використання надвисоких температур перегріву розплаву. Компоненти цієї системи мають низку технологічно важливих особливостей: Al забезпечує зниження густини та температури плавлення; Si, Cu, Ni та Zn утворюють з Al і між собою евтектичні або інтерметалідні взаємодії; Zn є летким компонентом і тому дає змогу оцінити ефективність флюсового захисту та послідовності введення компонентів; Ni та Si, навпаки, ускладнюють плавку через вищу температуру плавлення і схильність до утворення інтерметалідів. Отже, ця система була використана не лише як окрема група експериментальних складів, а й як модельний об’єкт для перевірки технологічної придатності ливарного одержання багатокомпонентних Al-вмісних сплавів.

У межах цієї системи було досліджено три склади: $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$, $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$ та $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$. Їх вибір забезпечував послідовний перехід від майже еквіатомного високоентропійного стану до Al-збагачених середньо- та низькоентропійних композицій. Такий підхід дозволив простежити, чи здатне збільшення конфігураційної ентропії змішування стабілізувати прості тверді розчини в системі з інтенсивною хімічною взаємодією між компонентами, або ж

визначальними залишаються ентальпійні чинники фазоутворення, пов’язані з парами Al–Ni, Ni–Si, Si–Cu та Si–Zn.

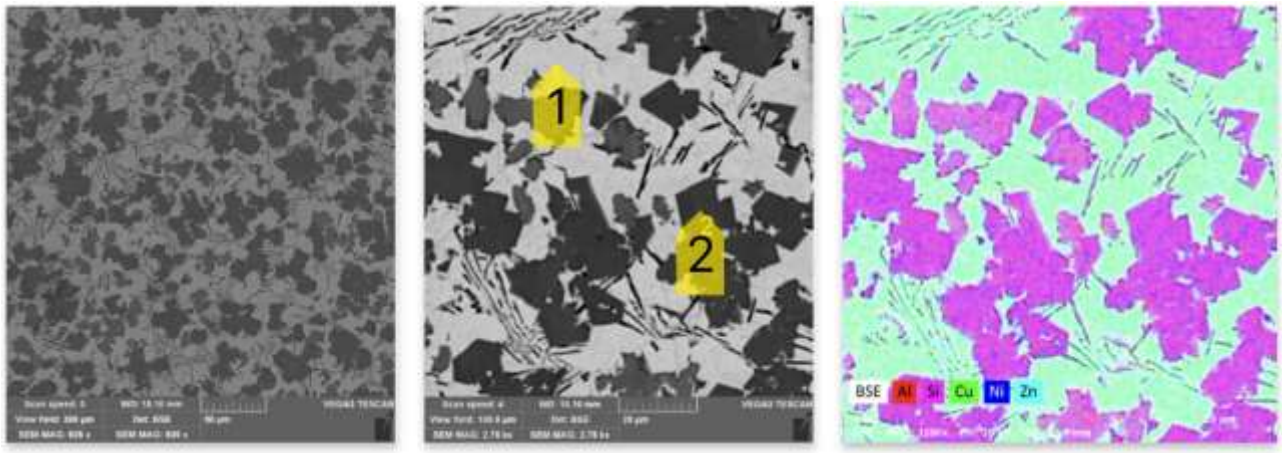
$Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$

Сплав цього складу характеризується складною багатофазною литою структурою з вираженою дендритною ліквацією та міждендритними евтектичними ділянками. За морфологічними ознаками і локальним хімічним складом у структурі виділяються щонайменше дві основні складові: світлі Cu-Zn-збагачені ділянки типу β+β′ CuZn з розчиненим Al та темні евтектичні області, пов’язані з Si- і Ni-вмісними інтерметалідами. Такий характер будови свідчить, що в майже еквіатомному складі кристалізація відбувається з формуванням грубої гетерогенної багатофазної структури. Локальний хімічний склад характерних ділянок наведено на рис. 3.3 та в табл. 3.5.

Для складу $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$ очікувано реалізується найбільше значення конфігураційної ентропії змішування серед досліджених сплавів, однак отримана мікроструктура не відповідає однофазному або простому двофазному твердорозчинному стану. Натомість спостерігається різко виражена хімічна неоднорідність, що формується вже на стадії первинної кристалізації. Світлі ділянки на SEM-зображеннях у режимі зворотно-розсіяних електронів відповідають областям, збагаченим Cu та Zn. Їхній локальний склад, зокрема високий вміст Cu і Zn за незначної кількості Si та Ni, дозволяє інтерпретувати ці області як суміш β+β′-фаз на основі CuZn із частковим розчиненням Al.

Темні ділянки структури мають суттєво інший склад і пов’язані переважно з Si- та Ni-вмісними фазами. За даними локального EDS-аналізу, така складова містить підвищену концентрацію Si та Ni при низькому вмісті Cu і Zn, що узгоджується з утворенням евтектичних областей за участю кремнію та алюмінідів нікелю або фази типу $Ni_4Al_3Si_4$. Мікротвердість характерних складових становить 744 та 904 $HV^{0,1}$, що свідчить про переважання твердих інтерметалідних і крихких фаз у структурі майже еквіатомного сплаву. Таким чином, для цього складу висока ентропія змішування не пригнічує

інтерметалідне фазоутворення, а лише реалізується на фоні сильних парних хімічних взаємодій.



а б в

Рисунок 3.3 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.5.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$

Хім. склад в точці, ат. %	Al	Si	Ni	Cu	Zn	Мікротвердість, $HV^{0,1}$
1	17.34	0.14	1.49	44.88	36.16	744
2	26.86	35.93	34.99	1.15	1.06	904

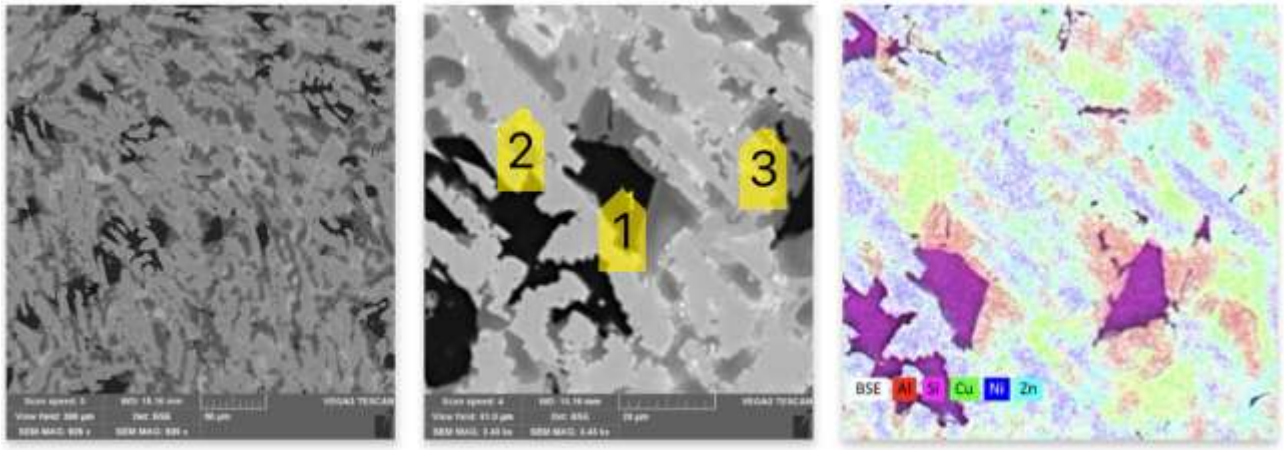
$Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$

Підвищення вмісту Al до середньоентропійного рівня супроводжується переходом до більш дисперсної та морфологічно складнішої гетерогенної

структури. У сплаві простежуються три основні структурні складові: первинні кристали Si, Ni- і Cu-збагачена інтерметалідна фаза типу Al_3CuNi або B2-Al(Ni,Cu) та Al-твердий розчин, сильно легований Zn. Порівняно з попереднім сплавом структура стає дрібнішою, а роль Al-вмісної матриці зростає, однак багатофазний характер зберігається. Локальний хімічний склад характерних ділянок наведено в табл. 3.6. та на рис 3.4

Перехід до складу $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$ супроводжується зменшенням конфігураційної ентропії змішування, але водночас істотно підвищує роль алюмінію як матричного компонента. У структурі цього сплаву вже не домінує груба Cu–Zn-збагачена складова, характерна для майже еквіатомного складу. Натомість формується більш дисперсна гетерогенна будова, у якій поряд із первинними кристалами Si виявляються Ni- і Cu-збагачені інтерметалідні ділянки та Al-твердий розчин, легований Zn. Така перебудова свідчить, що збільшення вмісту Al змінює послідовність кристалізації і сприяє формуванню більш розгалуженої, але дрібнішої фазової суміші.

Первинні кристали кремнію характеризуються локальним вмістом Si близько 98 ат. % і мікротвердістю близько 890 HV0,1. Інтерметалідна складова з підвищеним вмістом Ni і Cu має склад, близький до Al_3Ni_2Cu або B2-Al_2(Ni,Cu), та мікротвердість близько 313 $HV^{0,1}$. Третя складова, збагачена Al і Zn, може бути розглянута як твердий розчин на основі алюмінію; її мікротвердість становить близько 128 $HV^{0,1}$. Наявність такої відносно м’якшої фази є важливою, оскільки вона потенційно може виконувати роль більш пластичної матричної складової між твердими інтерметалідними та кремнієвими включеннями. Також її наявність є своєрідною передумовою для утворення з’єднань даного матеріалу з деталями з алюмінієвих сплавів, наприклад – з метою підвищення їх жароміцності.



а б в

Рисунок 3.4 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.6.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$

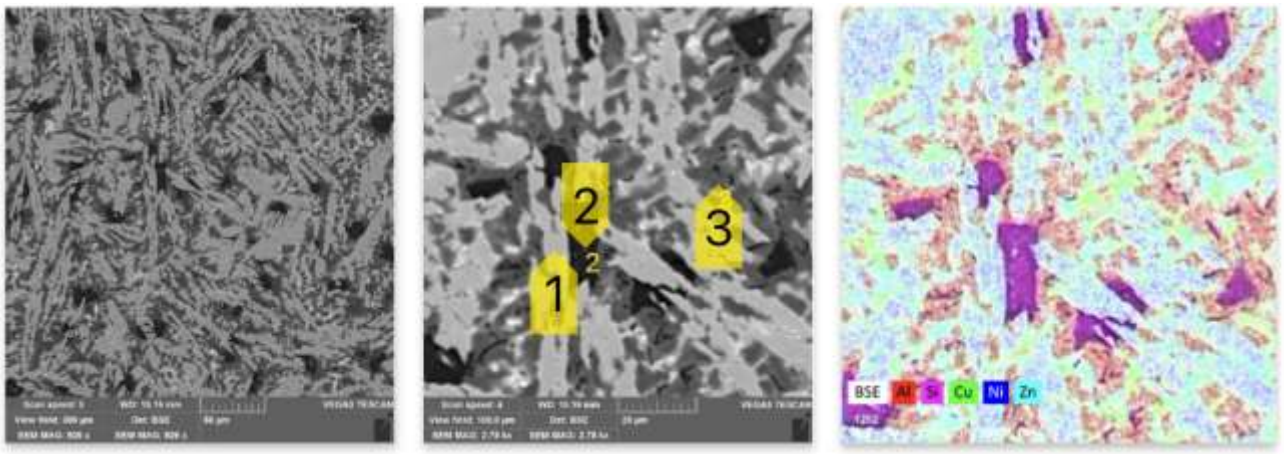
Хім. склад в точці, ат. %	Al	Si	Ni	Cu	Zn	Мікротвердість, $HV^{0,1}$
1	1.30	97.74	0.30	0.37	0.28	890
2	54.19	1.21	27.86	15.64	1.13	313
3	83.27	0.68	0.88	2.88	12.29	128

$Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$

Подальше зростання вмісту Al приводить до формування дрібнодисперсної гетерогенної структури з домінуванням Al-твердого розчину. Інтерметалідні складові зберігаються, але їх частка та розміри зменшуються, а окремі частинки первинного Si стають більш фрагментованими. За локальним

складом у структурі виділяються Ni- і Cu-збагачені інтерметалідні включення та Al-матриця, яка містить Zn і характеризується підвищеною мікротвердістю завдяки високому ступеню легування і дисперсному розподілу дрібних фаз. Це свідчить, що зі зростанням частки Al система не переходить до однофазного стану, а зберігає багатофазну будову. Локальний хімічний склад характерних ділянок наведено в табл. 3.7. та на рис 3.5

У сплаві $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$ найбільший вміст Al сприяє подальшому зменшенню частки грубих інтерметалідних ділянок та переходу до структури з більш вираженою Al-основою. Разом з тим навіть за такого складу повної стабілізації однофазного твердого розчину не відбувається. У структурі зберігаються первинні частинки Si, Ni- і Cu-збагачені інтерметалідні включення типу B2-Al(CuNi), а також Al-збагачена матриця, яка містить Zn та дрібнодисперсні фазові виділення.



а б в

Рисунок 3.5 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.7.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$

Хім. склад в точці, ат. %	Al	Si	Ni	Cu	Zn	Мікротвердість, $HV^{0,1}$
1	52.02	1.26	31.91	13.95	0.86	281
2	3.04	95.20	0.47	0.67	0.61	900
3	88.02	1.06	0.63	2.17	8.12	490

Особливістю цього сплаву є аномально висока мікротвердість збагаченої твердорозчинними зміцнювачами алюмінієвої матриці, що досягає близько 490 $HV^{0,1}$. Таке значення не є типовим для звичайних алюмінієвих твердих розчинів і вказує на те, що область вимірювання містить не лише алюмінієву матрицю, а й значну кількість тонкодисперсних інтерметалідних або кремнієвих включень, рівномірно розподілених у її об'ємі. Зіставлення електронно-мікроскопічних зображень структури сплаву з EDS-мапінгом підтверджує, що Al-збагачена складова не є хімічно однорідною, а являє собою дрібнодисперсну багатофазну суміш. Саме цим пояснюється підвищення мікротвердості матричної області порівняно зі сплавом $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$.

Узагальнення результатів, наведене в табл. 3.8, для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn показує, що зміна вмісту алюмінію впливає не лише на морфологію фаз, а й на комплекс розрахункових параметрів, які визначають термодинамічні передумови фазоутворення. Зі збільшенням частки Al зменшується густина сплаву, знижується модуль від'ємної ентальпії змішування та змінюється концентрація валентних електронів. Проте параметр Ω не досягає рівня, характерного для стабілізації однофазного твердого розчину для всіх трьох складів. Це добре узгоджується з експериментально встановленим багатофазним станом.

Таблиця 3.8.

Розрахункові густина, температура плавлення та термодинамічні параметри сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn

Параметр	$Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$	$Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$	$Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$
*T_m, K	1274.2	1145.3	1056.3
ρ, г/см³	4.926	3.81	3.526
VEC	7.43	5.36	4.67
ΔS_{mix}, Дж/моль	1.59R	1.276R	0.97R
ΔH_{mix}, кДж/моль	-20.3	-15.7	-9.7
Ω	0.828	0.774	0.879
δ, %	4.91	4.66	4.24
Δχ	0.136	0.137	0.119

* - середня температура плавлення складових сплаву

Наведені дані свідчать, що формальний перехід від високоентропійного до низькоентропійного стану не супроводжується спрощенням фазового складу до однофазної структури. Навпаки, в усіх складах зберігається багатофазність, а характер фаз змінюється від грубих Cu–Zn-збагачених і Si–Ni-збагачених областей у майже еквіатомному сплаві до більш дисперсної суміші первинного Si, Ni–Cu–Al-інтерметалідів і Al-збагаченої матриці у сплавах із підвищеним вмістом Al.

Визначальним чинником фазоутворення в дослідженій системі є ентальпійний внесок, а не лише конфігураційна ентропія змішування. Найсильніші передумови для утворення інтерметалідних фаз пов’язані з негативними ентальпіями взаємодії у парах Al–Ni та Ni–Si, а також з обмеженою розчинністю Si в Al. Тому навіть у складі $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$, який за ентропійним критерієм належить до високоентропійного, кристалізація завершується формуванням багатофазної гетерогенної структури.

З технологічної точки зору найбільш важливим результатом є те, що збільшення вмісту Al одночасно знижує густину сплаву, зменшує частку грубих інтерметалідних складових і підвищує дисперсність структури. Це робить Al-

збагачені варіанти системи Al–Si–Cu–Ni–Zn перспективнішими як об’єкти подальшого коригування складу, хоча в отриманому вигляді вони залишаються не класичними однофазними ВЕС, а багатокомпонентними високолегованими Al-вмісними сплавами з керованим багатофазним структурним станом.

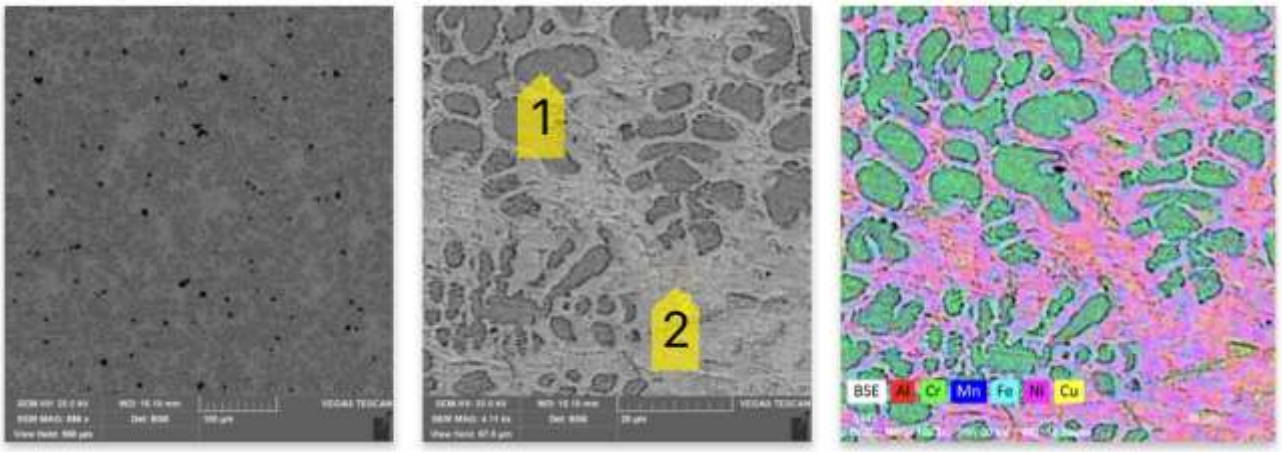
3.5. Дослідження структурно-фазових характеристик експериментальних алюмінійвмісних сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co)

Після дослідження модельної системи Al–Si–Cu–Ni–Zn основну увагу було зосереджено на сплавах систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu. На відміну від Al–Si–Cu–Ni–Zn, ці системи побудовані переважно на перехідних металах з відносно близькими атомними радіусами, тому для них більш імовірним є формування твердих розчинів з ГЦК-, ОЦК- або змішаною ГЦК+ОЦК структурою. Водночас введення алюмінію змінює електронну концентрацію, підсилює хімічну взаємодію з Ni, Co, Fe і Cr та може сприяти появі впорядкованих фаз типу B2 або Cr-збагачених інтерметалідних складових. Тому під час аналізу мікроструктури оцінювали не лише загальний вигляд литого стану, а й локальний хімічний склад кожної характерної ділянки. Якщо склад ділянки не відповідав простій стехіометрії інтерметаліду, її розглядали як твердий розчин і додатково розраховували VEC для прогнозування найбільш імовірного типу кристалічної ґратки. За критерієм VEC значення понад 8 переважно відповідає ГЦК-твердому розчину, значення нижче 6,87 – ОЦК-твердому розчину, а проміжний інтервал 6,87-8 – змішаному або перехідному ГЦК+ОЦК стану.

$Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$

У сплаві формується контрастна двофазна лита структура. На SEM-зображеннях у режимі зворотно-розсіяних електронів виділяються світлі та темніші ділянки, що відповідає істотному розподілу компонентів під час кристалізації. Світлі ділянки збагачені Cr і Fe, тоді як інша складова містить підвищені концентрації Mn, Ni і Cu. Такий розподіл свідчить не про утворення

однорідного високоентропійного твердого розчину, а про розділення розплаву під час твердіння щонайменше на дві структурні складові. Локальний хімічний склад характерних ділянок наведено на рис. 3.6 та в табл. 3.9.



а б в

Рисунок 3.6 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.9.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$

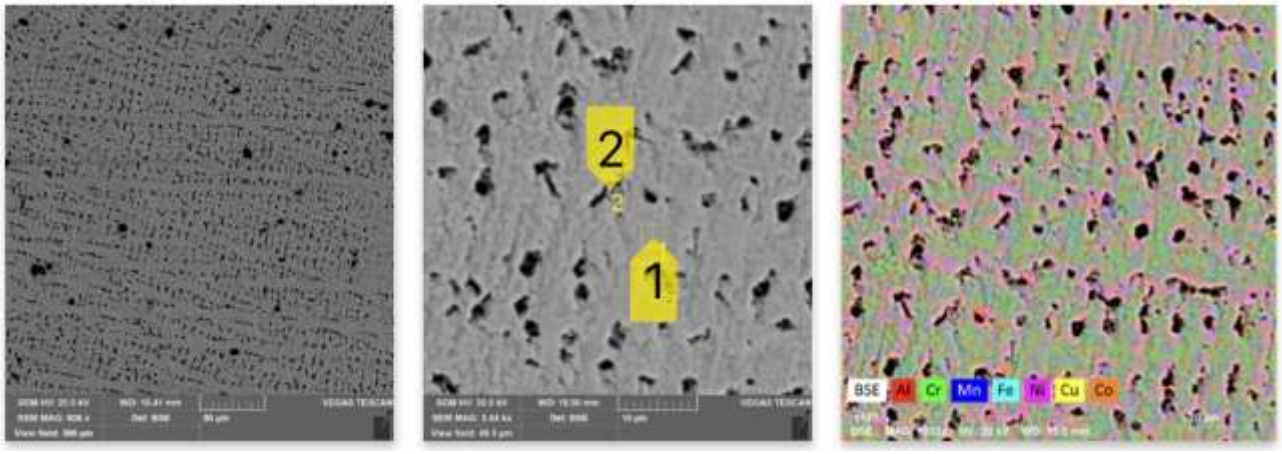
Хім. склад в точці, ат. %	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	$HV^{0,1}$	Сруктура за VEC
1	2.2	35.6	12.5	34.1	12.5	3	440,7	ГЦК+ОЦК
2	4.2	7.9	26	11.7	24.9	25.3	504,6	ГЦК

Аналіз точок сплаву $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$показує, що точка 1 є Cr-Fe-збагаченою складовою. Розраховане значення VEC становить 7,40, тобто потрапляє у проміжний інтервал, для якого можливий змішаний ГЦК+ОЦК стан.

Через високий сумарний вміст Cr і Fe цю ділянку можна трактувати як Cr-Fe-основний багатокомпонентний твердий розчин; також не можна виключати утворення Cr-Fe-Mn-збагаченої σ-подібної інтерметалідної складової. Точка 2 збагачена Mn, Ni і Cu. Її VEC дорівнює 8,63, що відповідає переважній стабілізації ГЦК-ґратки. За складом ця ділянка найімовірніше є Mn-Ni-Cu-Fe-багатокомпонентним ГЦК-твердим розчином із розчиненими Al і Cr, а не окремим інтерметалідом сталої стехіометрії.

$Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$

У сплаві наявність Co не усуває хімічну неоднорідність, але змінює характер розподілу елементів. У структурі виділяються дві основні ділянки: перша з підвищеним вмістом Fe, Cr, Co і Ni, друга – з вищою концентрацією Mn, Ni та Cu. Обидві ділянки містять усі основні компоненти, тому їх доцільно розглядати насамперед як багатокомпонентні тверді розчини, а не як прості бінарні або потрійні інтерметаліди. Разом з тим різниця у складі між точками вказує на помітну мікросегрегацію під час кристалізації. Локальний хімічний склад характерних ділянок та зображення мікроструктури наведено в табл. 3.10. та на рис 3.7.



а б в

Рисунок 3.7 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.10.

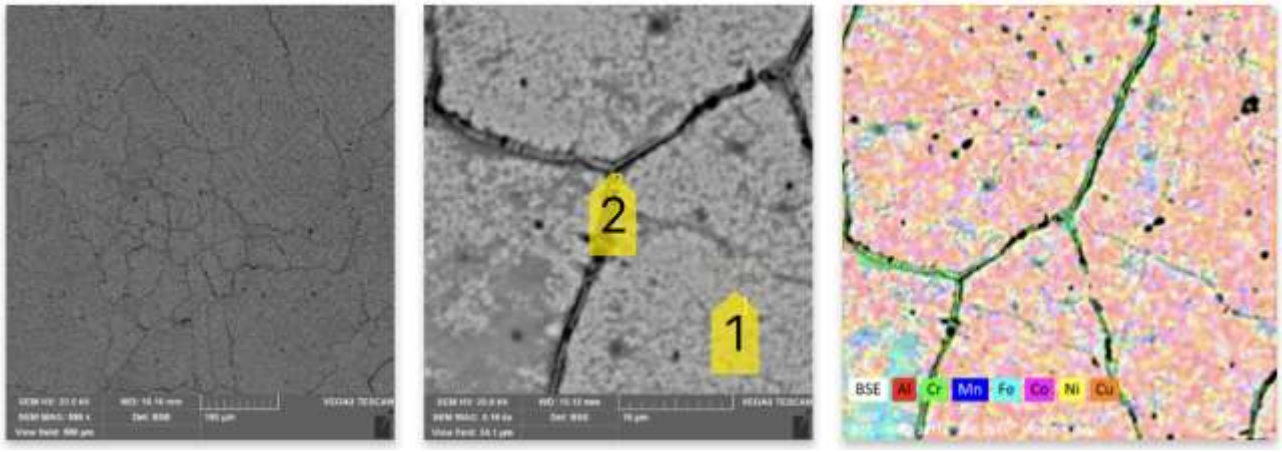
Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$

Хім. склад в точці, ат. %	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	$HV^{0,1}$	Структура за VEC
1	2.1	18.6	14.7	24.5	18.1	16.6	5.3	410,8	ГЦК
2	3.9	11.6	23.	15.1	11.9	20.9	13.5	323,8	ГЦК

Для сплаву $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$ точка 1 має VEC = 8,05, тобто знаходиться біля нижньої межі області стабільності ГЦК-твердих розчинів. З урахуванням високого вмісту Fe, Co і Ni цю ділянку доцільно розглядати як Fe-Co-Ni-Cr-багатокомпонентний ГЦК-твердий розчин із домішками Mn, Cu та Al. Точка 2 має VEC = 8,28, що також відповідає ГЦК-структурі. Підвищений вміст Mn, Ni і Cu свідчить про формування другої ГЦК-складової, більш збагаченої Cu і Mn. Ознак простої стехіометричної інтерметалідної сполуки за даними EDS для цих двох точок не встановлено.

$Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$

У сплаві збільшення вмісту Al до 10 ат. % супроводжується формуванням основної ділянки, близької за складом до номінального сплаву, та окремої Cr-збагаченої складової. За даними EDS (рис. 3.8), точка 1 містить усі елементи у відносно близьких концентраціях і може відповідати багатокомпонентному твердому розчину. Точка 2 істотно збагачена Cr і Fe та збіднена Ni і Cu, що вказує на виділення Cr-Fe-Mn-збагаченої фази. З урахуванням діаграм стану систем Fe-Cr, Cr-Mn і Fe-Cr-Mn така складова може бути Cr-збагаченим ОЦК-твердим розчином або фазою, близькою до σ-фази на основі Cr-Fe-Mn. Локальний хімічний склад характерних ділянок наведено в табл. 3.11.



а б в

Рисунок 3.8 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.11.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$

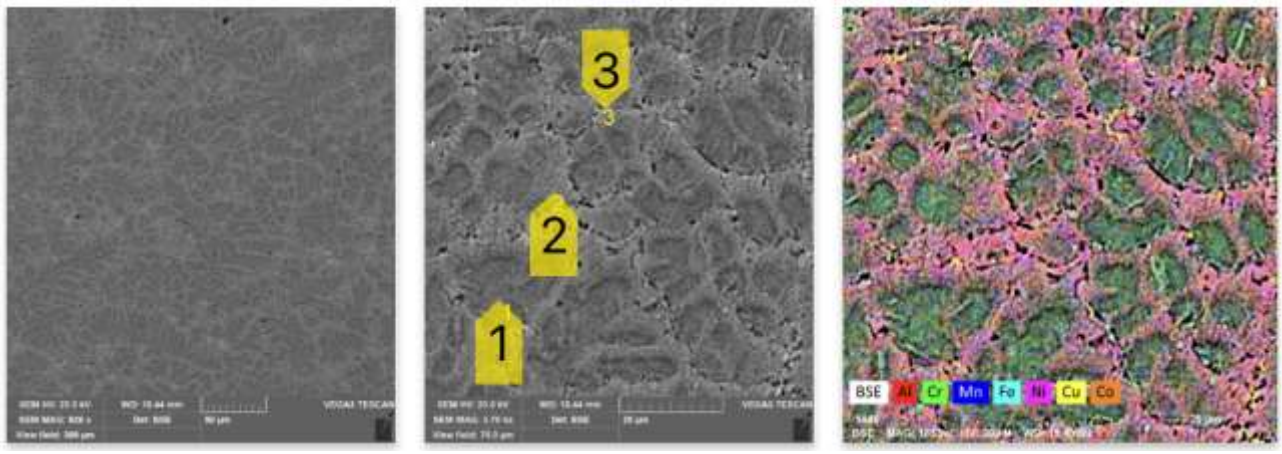
Хім. склад в точці, ат. %	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	$HV^{0,1}$	Структура за VEC
1	10.1	14.7	22.9	25.8	11	10	5.6	467,5	ГЦК+ОЦК
2	5.2	37.9	20.7	24.6	6.2	3.5	1.9	–	ОЦК

У сплаві $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ точка 1 має VEC = 7,45. Це значення відповідає проміжній області між ГЦК- і ОЦК-структурами, тому основна ділянка може бути змішаним ГЦК+ОЦК твердорозчинним станом або твердим розчином із підвищеною схильністю до впорядкування. Точка 2 має VEC = 6,96, тобто наближається до ОЦК-області. Високий вміст Cr за одночасної присутності Fe і Mn дає підстави припускати Cr-Fe-Mn-збагачену ОЦК-фазу або

σ-подібну інтерметалідну фазу. Оскільки EDS показує лише локальний хімічний склад, таке визначення слід розглядати як попереднє.

$Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$

У сплаві структура стає більш дрібною та хімічно неоднорідною. На відміну від попередніх складів, тут фіксуються три характерні ділянки. Перша містить підвищені концентрації Cr, Fe, Co і Ni при відносно меншому вмісті Cu; друга збагачена Al, Ni і Cu; третя має підвищений вміст Cu разом із Mn і Cr. Такий розподіл вказує на поєднання щонайменше двох твердорозчинних складових і локальних Cu-збагачених ділянок. З огляду на діаграми стану Al-Ni, Al-Cu-Ni та Cu-Ni, Al-Ni-Cu-збагачена ділянка може містити впорядковану B2-фазу типу Al(Ni,Cu) або бути твердим розчином на її основі. Cu-збагачена ділянка, ймовірно, пов’язана з ГЦК-твердим розчином на основі Cu-Ni-Mn з розчиненими Cr, Fe, Co та Al. Локальний хімічний склад характерних ділянок та мікроструктуру сплаву наведено в табл. 3.12. та на рис. 3.10



а б в

Рисунок 3.9 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів

Таблиця 3.12.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$

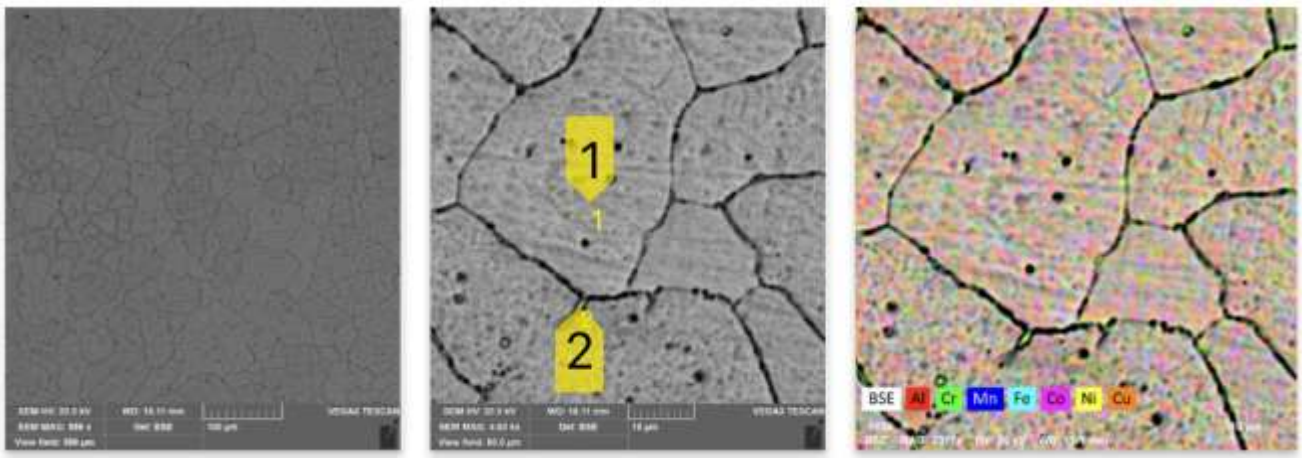
Хім. склад в точці, ат. %	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	$HV^{0,1}$	Структура за VEC
1	13.8	23.7	14.8	19	12.8	11.2	4.7	440,7	ГЦК+ОЦК
2	18.7	11.6	17.1	12.3	11.8	18.7	9.8	485,8	ГЦК+ОЦК
3	12.7	18.3	18.8	15	8.5	10.8	15.9	–	ГЦК+ОЦК

У сплаві $Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$ точка 1 має VEC = 7,18, тобто відповідає проміжній області ГЦК+ОЦК. Через підвищений вміст Cr і Fe вона може бути Cr-Fe-Co-Ni-збагаченою твердорозчинною складовою зі змішаною ґраткою або з переважанням ОЦК-фази. Точка 2 має VEC = 7,45; склад цієї ділянки містить підвищені Al і Ni, тому, крім змішаного твердого розчину, можлива участь упорядкованої B2-фази типу Al (Ni, Co, Cu). Точка 3 має VEC = 7,58 і також потрапляє у проміжну область. Високий вміст Cu разом із Ni і Mn вказує на Cu-Ni-Mn-збагачену ГЦК-складову, у якій розчинені Al, Cr, Fe і Co. Таким чином, цей сплав має найскладніше локальне розділення серед досліджених складів.

$Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$

У сплаві спостерігалось найбільше вмісту алюмінію. Основна ділянка містить підвищену концентрацію Al разом із Mn, Fe, Co, Ni і Cu, тоді як друга ділянка різко збагачена Cr. Такий розподіл означає, що частина Cr не входить повністю до основного твердого розчину, а виділяється в окрему Cr-збагачену складову. Для основної ділянки з VEC, близьким до межі між ОЦК і змішаним станом, можна очікувати ОЦК- або ОЦК+B2-структуру. Cr-збагачена ділянка за електронним критерієм відповідає ОЦК-структурі, однак через дуже високий вміст Cr її також можна розглядати як потенційно близьку до σ-фази Cr-Fe-Mn.

Локальний хімічний склад характерних ділянок та зображення мікроструктури наведено в табл. 3.10 та рис. 3.13.



а б в

Рисунок 3.10 – Структурно-фазові характеристики литого сплаву $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$: а, б – SEM-зображення мікроструктури у режимі зворотно-розсіяних електронів за різних збільшень; в – EDS-карта розподілу основних легувальних елементів.

Таблиця 3.13.

Хімічний склад точок характерних структурних складових сплаву $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$

Хім. склад в точці, ат. %	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	$HV^{0,1}$	Структура за VEC
1	22.4	13.3	20.8	19.3	9.3	9.3	5.6	612,0	ОЦК
2	11.5	48.4	16.8	12.9	4.3	3.9	2.3	–	ОЦК

Для сплаву $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ точка 1 має VEC = 6,86. Це граничне значення між ОЦК-областю і змішаною ГЦК+ОЦК областю, тому для основної ділянки найбільш імовірна ОЦК- або ОЦК+B2-структура. Підвищений

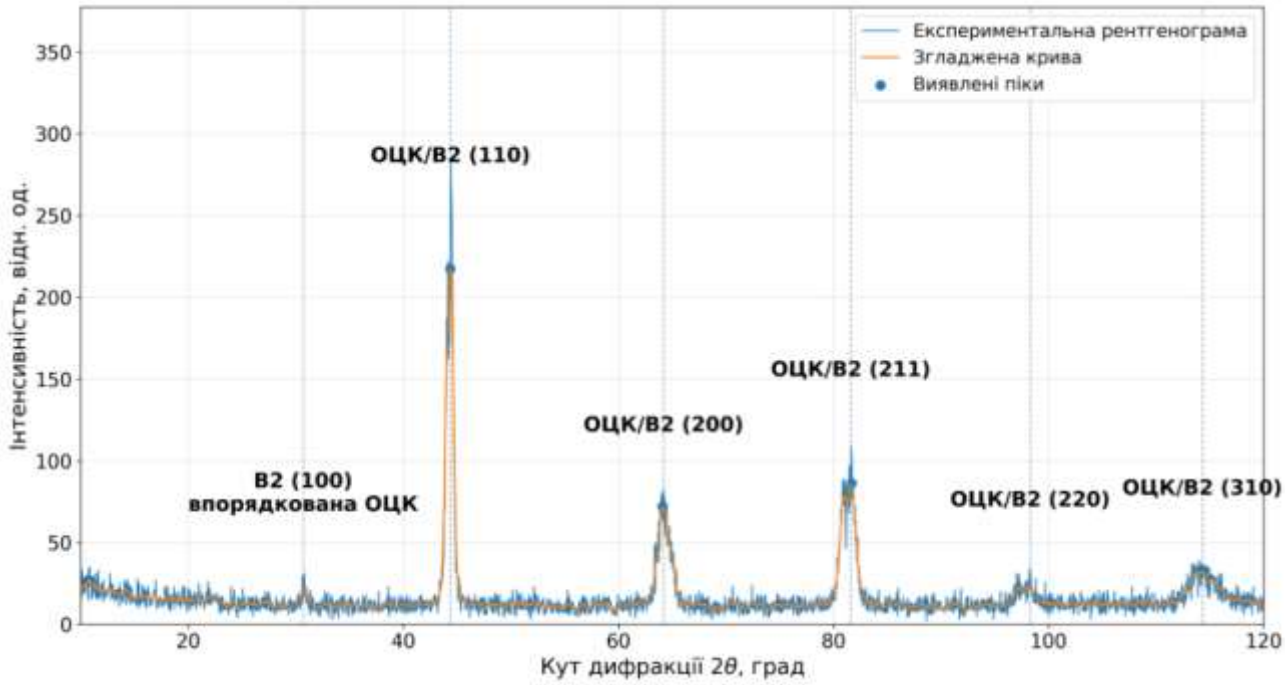
вміст Al разом із Ni і Co може сприяти локальному впорядкуванню за типом B2, однак склад не відповідає простій стехіометрії інтерметалідів Al-Ni або Al-Co. Точка 2 має VEC = 6,48, що відповідає ОЦК-структурі. Водночас дуже високий вміст Cr і наявність Fe та Mn дають підстави розглядати цю ділянку як Cr-збагачену фазу, потенційно близьку до σ-фази систем Cr-Fe-Mn, або як Cr-основний ОЦК-твердий розчин.

Рентгенофазовий аналіз, результати якого приведені на рис. 3.11, показує, що концентрація валентних електронів не завжди відображає реальний фазовий стан структурних елементів сплаву. Так, наприклад, у сплаві $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ згідно до мікроструктурного стану і локального хімічного складу структурних складових передбачається існування ГЦК-фази, якої, згідно РФА, немає. При цьому, аналіз показує навіть наявність впорядкованої B2-фази.

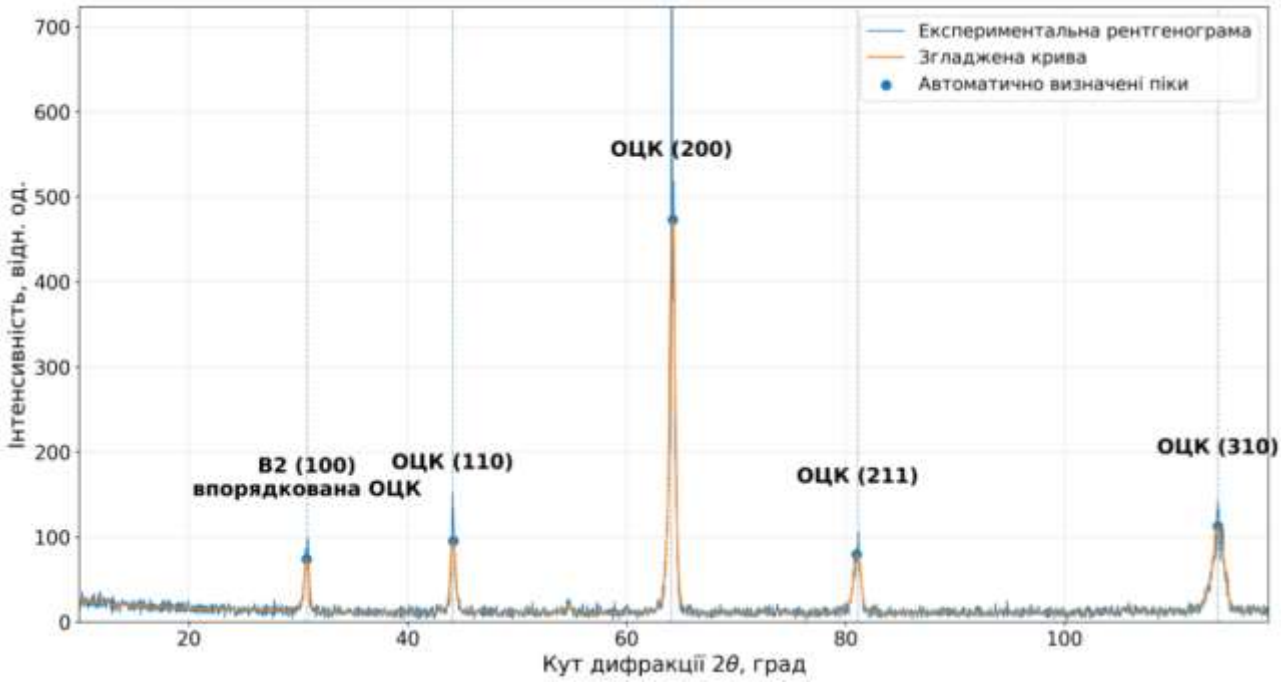
Характерно, що мікроструктура сплаву $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ з більш ніж вдвічі вищим вмістом алюмінію є більш однорідною, демонструє ознаки однофазної та є схожою на попередню розглянуту. При цьому, рентгенофазовий аналіз демонструє більш виражену ОЦК-будову, а також текстуру, на що вказує інтенсивний пік на кутах близько 63 °.

Зазвичай текстура є характерною для деформованого, або направлено закристалізованого металу. Для розглянутого сплаву її наявність може вказувати на формування однорідної стовпчастої зеренної будови, подібної до такої, що утворюється при кристалізації чистих металів, або інтерметалідів. Ця ознака може вказувати на те, що сплав $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ може бути однофазним з B2-типом структури.

Ці дані додатково вказують на те, що одночасна присутність у складі сплаву кобальту і міді суттєво впливає на формування однофазної структури і може пригнічувати сильний вплив високого вмісту алюмінію на формування інтерметалідів з компонентами сплаву.



а



б

Рисунок 3.11 – Рентгенограми високоентропійних сплавів з підвищеним вмістом алюмінію: а – сплав $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$; б – сплав $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$

Узагальнюючи результати аналізу, можна зробити висновок, що підвищення вмісту Al у системах Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu не приводить до простого монотонного переходу до одного фазового стану. Воно знижує VEC локальних ділянок, підвищує ймовірність ОЦК- або B2-складових, але одночасно зберігає сильну роль Cr-збагачених областей та Cu-Ni-Mn-збагачених твердих розчинів. У більшості точок локальний склад не відповідає простим стехіометричним інтерметалідам, тому основною інтерпретацією є формування кількох багатокомпонентних твердих розчинів із різною електронною концентрацією. Інтерметалідний характер найбільш імовірний для Cr-збагачених ділянок, які можуть бути близькими до σ-фази, та для Al-Ni(Co, Cu)-збагачених ділянок, де можливе B2-впорядкування.

Таблиця 3.14.

Узагальнені розрахункові параметри густини, температури плавлення та термодинамічні параметри сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co)

Параметр	$Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$	$Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$	$Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$	$Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$	$Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$
T_m, K	1688.9	1694.4	1677.8	1601.5	1566.2
ρ, г/см³	7.588	7.653	7.214	6.858	6.46
VEC	7.98	8.01	7.43	7.4	6.91
ΔS_{mix}, Дж/моль	1.721	1.881	1.81	1.927	1.858
ΔH_{mix}, кДж/моль	-1.1	-3.8	-5.2	-8.4	-10.1
Ω	21.502	7.023	4.871	3.07	2.393
δ, %	3.06	3.23	3.85	4.95	5.31
Δχ	0.142	0.14	0.138	0.143	0.139

3.6. Визначення взаємозв'язку між хімічним складом і ливарними властивостями експериментальних ВЕС

Ливарні властивості є одним із ключових критеріїв практичної придатності розроблених багатокомпонентних сплавів. Для високоентропійних, середньоентропійних і складноконцентрованих систем недостатньо встановити

лише можливість одержання злитка та відповідність фактичного складу заданому. Не менш важливо оцінити, як розплав заповнює форму, наскільки стабільно він поводиться під час заливання, а також як хімічний склад і фазоутворення впливають на рідкотекучість.

У цій роботі рідкотекучість оцінювали за довжиною заповнення спіральної форми. Цей показник не є абсолютною характеристикою сплаву, оскільки залежить від температури заливання, температури форми, геометрії каналу, стану поверхні форми, перегріву над ліквідусом, в'язкості розплаву і характеру кристалізації. Водночас за однакових або близьких умов випробування довжина заповнення спіралі дає змогу порівняти технологічну поведінку різних складів і встановити, які композиційні та структурні чинники сприяють або перешкоджають заповненню форми.

Перед кожним випробуванням спіральну форму підігрівали до 150–200 °C. Це зменшувало різницю температур між розплавом і формою на початку заливання, знижувало ризик передчасного охолодження металу на вході у канал і забезпечувало більш коректне порівняння рідкотекучості різних сплавів. Для сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn заливання виконували за температури 950–980 °C, а для сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu – за температури 1400–1450 °C.

Сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn одержували при відносно низьких температурах розплаву. Особливістю системи Al–Si–Cu–Ni–Zn є те, що Al утворює евтектичні рівноваги з Si, Cu, Ni та Zn, що створює передумови для зниження температури плавлення багатокомпонентних композицій, тоді як висока взаємна розчинність компонентів у рідкому стані, а також необмежена розчинність у системі Cu–Ni полегшують формування однорідного розплаву перед кристалізацією. Як було описано раніше у структурі таких сплавів формуються Cu–Zn-збагачені ділянки, первинний кремній, Ni–Al–Si- або Al–Ni–Cu-вмісні інтерметалідні складові та твердий розчин на основі алюмінію. Тому рідкотекучість у цій системі визначається не лише температурою заливання, а й

співвідношенням між збагаченою алюмінієвою матрицею, грубими інтерметалідними фазами та температурним інтервалом кристалізації.

Як видно з рис. 3.11, найменшу довжину заповнення спіральної форми має майже еквіатомний сплав $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$ – 8,0 см. Такий результат узгоджується зі складною багатофазною мікроструктурою цього сплаву. Висока частка Cu–Zn-збагачених і Si–Ni-вмісних фаз свідчить про те, що під час охолодження розплав не переходить у твердий стан як однорідна речовина. Кристалізація відбувається послідовно: спочатку з'являються ранні тверді складові, а залишкова рідина збагачується іншими елементами і твердне пізніше. У такій ситуації тверді частинки та ділянки, що вже закристалізувалися, можуть звужувати ефективний переріз каналу і зменшувати здатність розплаву до подальшого протікання.

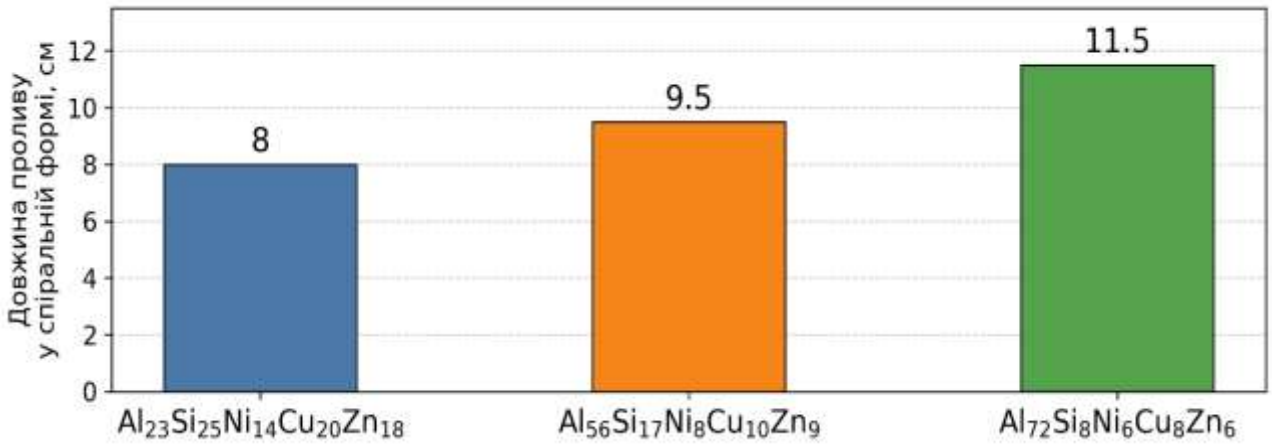


Рис. 3.12. Довжина проливу каналу в спіральній формі для визначення рідкоплинності сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn

Підвищення вмісту алюмінію до складу $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$ збільшує довжину заповнення спіральної форми до 9,5 см. Це можна пояснити двома основними чинниками. По-перше, збільшення частки Al знижує середню температуру плавлення системи та підвищує ефективний перегрів розплаву за близької температури заливання. По-друге, структура стає менш грубою: зменшується частка великих Cu–Zn-збагачених областей, а Al-збагачена

складова починає відігравати більшу роль у формуванні литого стану. Проте повного переходу до однофазного або близького до однофазного стану не відбувається, тому рідкотекучість підвищується лише помірно.

Найбільшу рідкотекучість у цій групі має сплав $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$, для якого довжина заповнення спіралі становить 11,5 см. У цьому випадку домінування Al-збагаченої матриці зменшує роль грубих інтерметалідних включень і сприяє кращому протіканню розплаву. Водночас навіть цей склад не можна розглядати як повністю однорідний ливарний сплав, оскільки в його структурі залишаються первинний кремній та Ni–Cu-збагачені інтерметалідні фази. Отже, зростання рідкотекучості тут пов’язане не з формуванням однофазного стану, а передусім зі зниженням температури плавлення, збільшенням частки Al-збагаченої рідкої та твердої складової і зменшенням частки грубих фаз, які здатні перешкоджати руху залишкової рідини.

Порівняння трьох складів показує, що для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn підвищення концентрації алюмінію супроводжується збільшенням рідкотекучості. Це не суперечить тому, що всі досліджені склади залишаються багатофазними. У цьому випадку вирішальним є не сам факт багатофазності, а співвідношення між Al-збагаченою складовою, грубими інтерметалідними фазами та температурою початку кристалізації. За більшого вмісту Al розплав має кращі умови для заповнення форми, тоді як у майже еквіатомному складі значна кількість тугоплавких або ранньоутворених фаз знижує рухливість залишкової рідини.

На відміну від Al–Si–Cu–Ni–Zn, сплави систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu містять значну кількість перехідних металів із високими температурами плавлення. Тому їх рідкотекучість оцінювали при значно вищій температурі заливання – 1400–1450 °C. За таких умов одержані значення можна безпосередньо порівнювати між собою, оскільки випробування виконували в однаковій спіральній формі, в одному температурному інтервалі та за однакового попереднього підігріву форми до 150–200 °C.

На рис. 3.12 наведено дані, які показують, що рідкотекучість цих сплавів не визначається лише вмістом Al. Найбільшу довжину заповнення спіралі, 29,9 см, показав сплав $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$. Близьке значення, 27,7 см, отримано для сплаву $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$, який не містить Co. Сплав $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ має довжину заповнення 27,0 см, тобто зберігає достатньо високу рідкотекучість. Подальше підвищення вмісту Al до 17 і 21 ат. % призводить до зменшення рідкотекучості відповідно до 20,8 і 25 см.

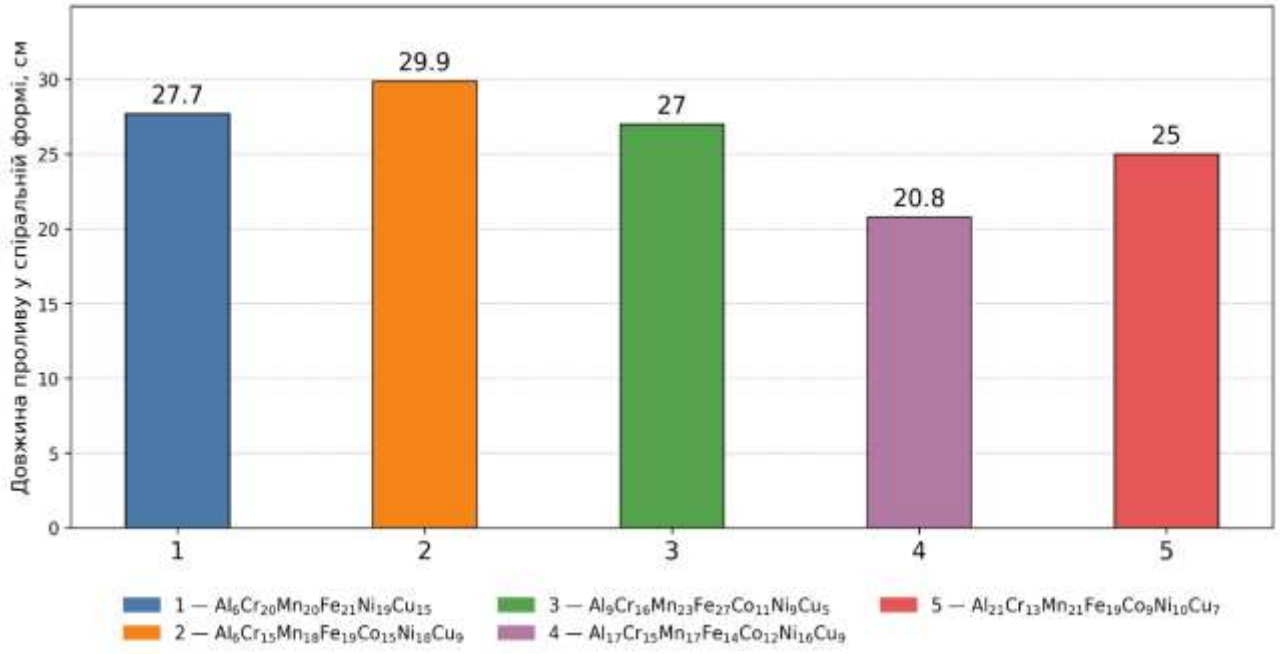


Рисунок 3.13 – Довжина проливу каналу в спіральній формі для визначення рідкоплинності сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–(Co)–Ni–Cu

Найвища рідкоплинність сплаву $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$ може бути пов’язана з найбільш сприятливим поєднанням хімічного складу і фазового стану. За невеликого вмісту Al цей сплав має меншу схильність до масового утворення Al–Ni- або Al–Co-збагачених упорядкованих фаз на ранніх стадіях кристалізації. Наявність Co, імовірно, сприяє більш рівномірному розподілу компонентів між твердими розчинами та зменшує різкість фазового розділення порівняно з сплавом без кобальту. Тому під час заповнення форми розплав довше зберігає здатність до протікання і не блокується ранньоутвореними твердими ділянками.

Для сплаву $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$ рідкотекучість також є високою, але нижчою, ніж у сплаву з кобальтом. При близькому вмісті алюмінію різниця може бути зумовлена не загальною кількістю алюмінію, а іншим розподілом компонентів між фазами. Відсутність кобальту та підвищений вміст міді можуть посилювати локальну хімічну неоднорідність і сприяти більш ранньому виділенню окремих фазових складових. У такому разі навіть за близької температури заливання розплав втрачає рухливість швидше.

Сплав $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ має рідкотекучість 27,0 см. Збільшення вмісту алюмінію до 10 ат. % ще не викликає різкого погіршення заповнення форми, оскільки загальна структура залишається достатньо дисперсною, а частка фаз, що можуть утворювати суцільні перешкоди для руху рідини, ще не є критичною. Однак порівняно зі сплавом $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$ уже спостерігається зниження довжини спіралі, що вказує на початок впливу Al на зміну фазоутворення.

У сплаві $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ довжина заповнення зменшується до 25,0 см. Це може бути наслідком посилення багатофазності та ширшого інтервалу кристалізації. Коли під час охолодження спочатку формується одна тверда фаза, а потім із залишкової рідини виділяються інші фази, розплав поступово втрачає здатність до протікання. Ранні тверді ділянки діють як механічні перешкоди, між якими повинна проходити залишкова рідина. Якщо таких ділянок багато або вони утворюють розгалужену сітку, ефективна рідкотекучість зменшується навіть тоді, коли температура заливання залишається високою.

Найнижчу рідкотекучість серед цієї групи показав сплав $Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$ – 20,8 см. У цьому випадку підвищений вміст Al поєднується зі значною кількістю Ni, Co і Cu, що створює умови для формування Al–Ni-, Al–Co- або Al–Cu-вмісних фаз і посилення фазового розділення. Саме поетапність кристалізації є однією з найбільш імовірних причин різкого зниження довжини заповнення спіральної форми.

Отримані результати свідчать, що для Al-вмісних багатокомпонентних сплавів що містять перехідні метали не можна очікувати монотонного покращення рідкотекучості лише за рахунок додавання алюмінію. У низькотемпературній системі Al–Si–Cu–Ni–Zn збільшення алюмінію покращувало рідкотекучість, оскільки знижувало температуру плавлення і збільшувало частку Al-збагаченої матриці. Натомість у системах Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu надлишок алюмінію може посилювати фазове розділення, сприяти утворенню додаткових Al-вмісних фаз і збільшувати інтервал кристалізації. Тому в цих системах підвищення вмісту алюмінію після певного рівня не покращує, а погіршує заповнення спіральної форми.

Загальна закономірність полягає в тому, що найкращу рідкотекучість мають ті склади, які під час заповнення форми найдовше зберігають достатню частку рухомої рідини і не утворюють на ранніх стадіях кристалізації великої кількості твердих перешкод. Якщо сплав кристалізується близько до однофазного або майже однофазного механізму, заповнення форми відбувається стабільніше. Якщо ж кристалізація проходить у кілька етапів з послідовним виділенням різних фаз, то перша тверда фаза може створювати каркас або окремі містки в каналі спіралі. У такому разі залишкова рідина протікає гірше, а довжина заповнення зменшується.

Таким чином, рідкотекучість досліджених сплавів визначається не тільки номінальним хімічним складом, а й тим, як цей склад реалізується у фазовому стані під час кристалізації. Для практичного вибору перспективних ливарних складів необхідно враховувати одночасно температуру заливання, попередній підігрів форми, можливий перегрів над ліквідусом, кількість і тип фаз, схильність до раннього утворення твердих складових, а також морфологію цих складових. Найперспективнішими з погляду рідкотекучості в досліджених умовах є $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$ та $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$, тоді як збільшення вмісту алюмінію до 20–25 ат. % потребує додаткової оптимізації складу або температурно-часового режиму заливання.

3.7. Висновки до розділу 3

1. Показано, що використання параметричних карт прогнозування фазоутворення є доцільним етапом попереднього вибору складів алюмінійвмісних високоентропійних сплавів, однак самі інтегральні критерії не дають однозначного прогнозу реального фазового стану литого металу. Встановлено, що система Al–Si–Cu–Ni–Zn за сукупністю параметрів має обмежену схильність до формування однофазного твердого розчину, тоді як системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) є більш сприятливими для твердорозчинного структуроутворення, але зі зростанням вмісту алюмінію у них посилюється імовірність утворення ОЦК-, B2- та змішаних фазових станів.

2. На прикладі сплаву системи Al–Mg–Si–V–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu встановлено, що у печі опору за температур до 1000 °C можливо одержати багатокомпонентний розплав із частковим засвоєнням тугоплавких і перехідних елементів. Водночас формування багатофазної структури, інтерметалідних складових і евтектичних ділянок свідчить про те, що збільшення кількості компонентів у алюмінієвій основі не гарантує утворення простого твердого розчину. Швидке охолодження сприяє переважно диспергуванню структури, але не усуває схильності до утворення інтерметалідів.

3. Встановлено, що засвоєння компонентів у досліджених багатокомпонентних сплавах визначається не лише номінальним складом, а й способом плавлення, температурним режимом, порядком введення шихтових матеріалів, різницею температур плавлення компонентів та їх взаємною хімічною спорідненістю. Для систем із підвищеним вмістом алюмінію технологічно важливими є контроль втрат легкоплавких і летких компонентів, забезпечення достатнього перегріву для розчинення перехідних металів та запобігання надмірній ліквації під час кристалізації.

4. Для сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn встановлено формування гетерогенного багатофазного литого стану. У майже сплаві $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ висока конфігураційна ентропія не забезпечує стабілізації однофазного твердого розчину; структура характеризується наявністю Cu- і Zn-збагачених областей, Si-

і Ni-вмісних фаз та значною хімічною неоднорідністю. Підвищення вмісту алюмінію до середньоентропійного рівня збільшує роль Al-збагаченої матриці, сприяє подрібненню структурних складових і зменшенню частки грубих Cu–Zn-збагачених ділянок, але не приводить до повної однофазності.

5. Для сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) встановлено формування складної гетерогенної структури, що складається з кількох багатокомпонентних твердорозчинних або впорядкованих складових, локально збагачених Al, Ni, Cu, Fe, Cr, Mn або Co. Підвищення концентрації алюмінію знижує концентрацію валентних електронів і сприяє переходу від переважно ГЦК-сумісного стану до змішаного ГЦК+ОЦК або ГЦК+ОЦК+B2 структурного стану. Cr-збагачені області можуть відповідати ОЦК-твердим розчинам або інтерметалідним складовим. При цьому, рентгенофазовий аналіз демонструє наявність однофазної будови без утворення окремих інтерметалідів у сплавах $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ та$Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$. Останній з них характеризується утворенням текстури при кристалізації.

6. Встановлено, що ливарні властивості досліджених сплавів залежать від хімічного складу, температури заливання, частки Al-збагаченої матриці, характеру фазоутворення та інтервалу кристалізації. Для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn збільшення вмісту алюмінію супроводжується зростанням рідкотекучості, що проявляється у збільшенні довжини заповнення спіральної форми з 8,0 до 11,5 см. Це пов’язано зі зниженням температури плавлення, збільшенням частки Al-збагаченої складової та зменшенням впливу грубих інтерметалідних фаз.

7. Для сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) за температури заливання 1400–1450 °C і підігріву форми до 150–200 °C найвищу рідкотекучість показав сплав $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$, для якого довжина заповнення спіральної форми становила 29,9 см. Збільшення вмісту Al до 20–25 ат. % призводило до зниження рідкотекучості, що зумовлено посиленням багатофазності, розширенням інтервалу кристалізації та утворенням ранніх твердих фаз, які перешкоджають руху залишкової рідини в каналі форми.

РОЗДІЛ 4 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

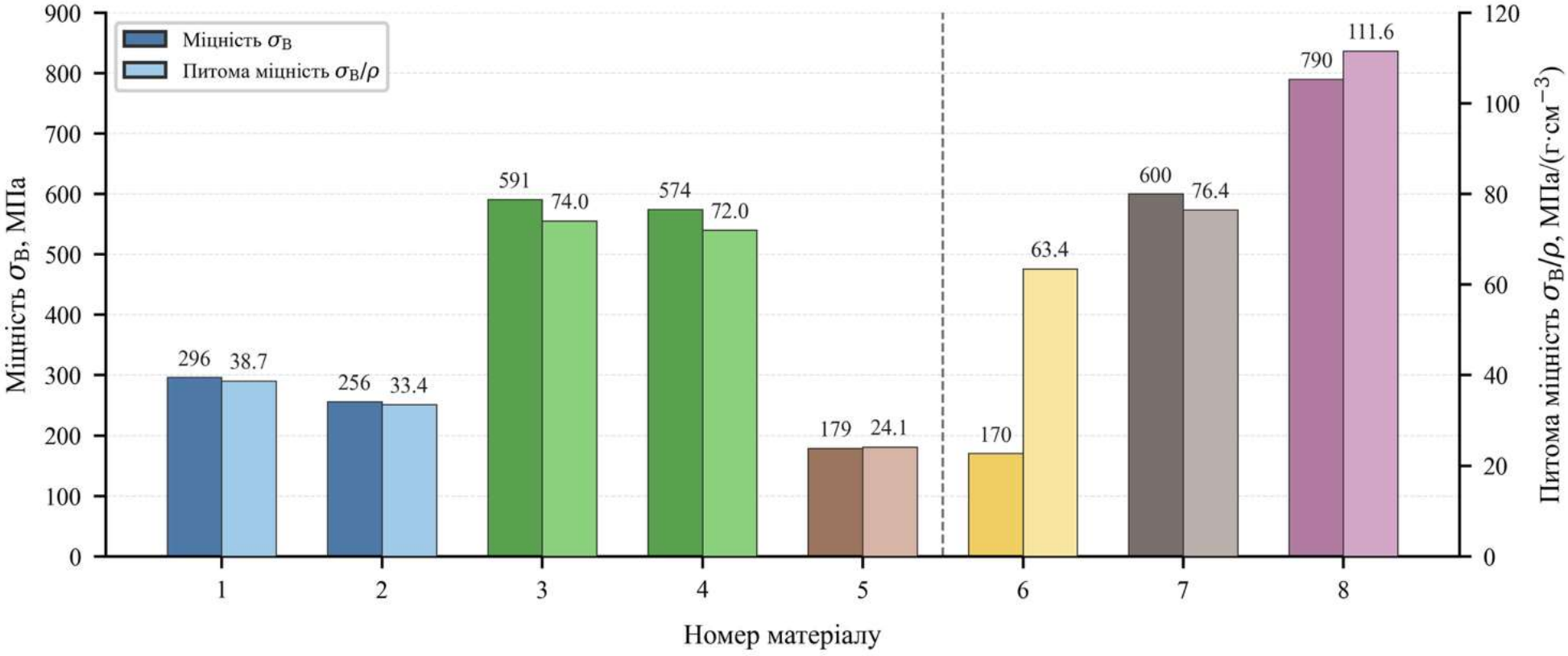
В розділі узагальнено результати оцінювання механічних властивостей та корозійної стійкості експериментальних алюмінійвмісних багатокомпонентних сплавів. Для досліджуваних композицій було виконано випробування на розтяг із визначенням тимчасового опору розриву. Водночас для окремих композицій такі випробування не вдалося провести коректно через високу крихкість та складність виготовлення стандартних зразків для розтягування. Корозійну стійкість сплавів оцінювали масометричним методом за зміною маси зразків у середовищах з різним pH-рівнем.

4.1 Дослідження механічних властивостей експериментальних сплавів

Значна частина досліджених сплавів у литому та термообробленому стані характеризувалася високою крихкістю, тому для них визначення повного комплексу механічних характеристик було ускладнене. Відносне видовження практично не фіксувалося, оскільки руйнування зразків відбувалося без помітної пластичної деформації. У зв’язку з цим основним кількісним показником механічної поведінки в цьому підрозділі є тимчасовий опір розриву.

Додатково було виконано термічну обробку – гартування 950 °C у воду, що мало на меті змінити механічні властивості за рахунок перерозподілу елементів, зменшення локальної неоднорідності або зміни стану фазових складових.

Порівняння результатів на рис. 4.1 показує, що вплив термічної обробки за режимом 950 °C, 2 год, охолодження у воді є обмеженим і не приводить до підвищення тимчасового опору розриву. Для обох складів, які випробовували після термічної обробки, спостерігається зниження тимчасового опору розриву. Тому на цьому етапі можна зробити висновок, що обраний режим не є оптимальним для підвищення міцності досліджених багатокомпонентних сплавів.



1 – $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$, литий; 2 – $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$, після ТО; 3 – $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$, литий; 4 – $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$, після ТО; 5 – $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$, литий; 6 – АК7 / AlSi7, литий; 7 – сталь 45, нормалізована; 8 – еквіатомний AlCrFeCoNiCu, литий.

Рисунок 4.1 – Міцність та питома міцність досліджених сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) у литому стані та після термічної обробки, широковживаних сплавів на основі алюмінію та заліза і найближчого аналогічного ВЕС

4.2 Дослідження корозійних властивостей досліджуваних сплавів

Поряд із формуванням заданого структурно-фазового стану для розроблених алюмінійвмісних високоентропійних і складноконцентрованих сплавів принципове значення має їх поведінка в корозійно-активних середовищах. Для литих багатокомпонентних систем ця характеристика є особливо важливою, оскільки реальна корозійна стійкість визначається не лише номінальним хімічним складом, але й фазовою неоднорідністю, характером дендритної та міждендритної ліквації, наявністю локальних гальванічних пар і стабільністю пасивних плівок, що формуються на поверхні. У зв'язку з цим оцінка зміни маси зразків у часі дає можливість встановити не тільки відносну стійкість окремих композицій, а й виявити середовища, у яких вплив структурно-хімічних чинників проявляється найвиразніше.

Результати масометричних корозійних випробувань досліджених сплавів у розчинах NaCl, NaCl+H_2O_2, H_2SO_4, NaOH та $FeCl_3$ наведено на рис. 4.2. На рисунку представлено кінетику зміни питомої маси зразків $\Delta m/S$, де $\Delta m = mt - m0$, а S – площа поверхні зразка для восьми експериментальних композицій: $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$, $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$, $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$, $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$, $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$, $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$, $Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$ та $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$. Такий спосіб подання дозволяє безпосередньо зіставити не лише підсумковий рівень втрати маси після 168 год витримки, але й характер розвитку корозійного процесу в часі – рівномірний, прискорений або такий, що після початкової активації переходить у квазістаціонарний режим.

Аналізуючи хімічний склад обраних систем, відзначимо, що алюміній не є стійким до корозії в лужному середовищі, але майже для всіх експериментальних сплавів завдяки обраним системам легування цей вид корозії проявляє малопомітний вплив. Хром, як основний елемент, який забезпечує корозійну стійкість сплавів, не захищає сплави від впливу розчину хлористого заліза (піттингова корозія), але саме високий вміст алюмінію знижує її в 4 рази.

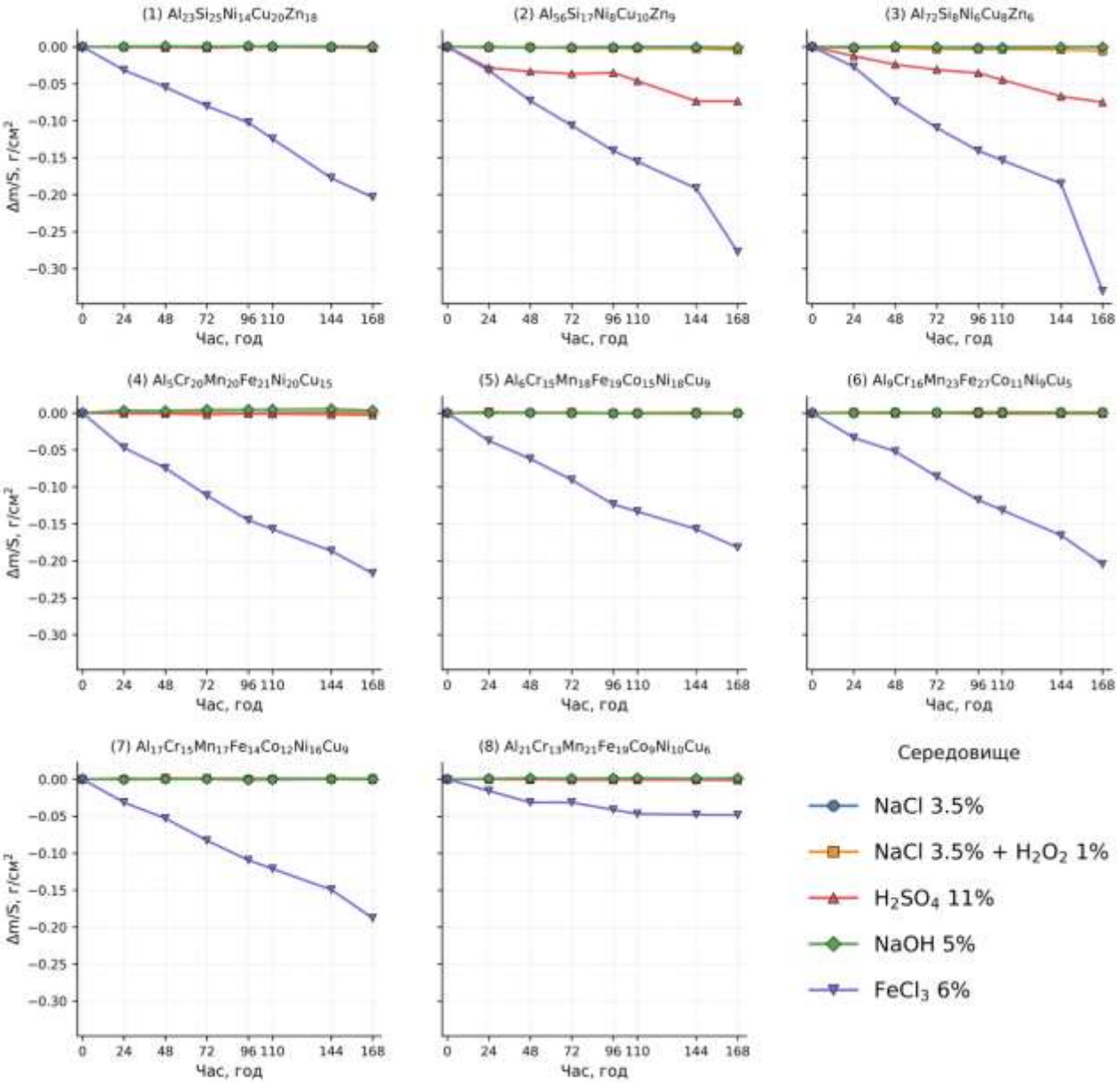


Рисунок 4.2 – Кінетика питомої зміни маси досліджених сплавів у різних корозійних середовищах

Насамперед слід відзначити, що в нейтральному хлоридному середовищі NaCl усі досліджені сплави характеризуються практично незмінною масою протягом усього періоду випробувань. Для більшості композицій кінцеве значення Δm після 168 год перебуває в межах від -0,002 до +0,004 г, тобто на рівні похибки вимірювання. Аналогічний характер мають і результати в лужному середовищі NaOH, де зміна маси не перевищує 0,007 г. Це свідчить про достатньо високу стійкість сформованого поверхневого стану в умовах дії нейтрального хлоридного та лужного розчинів і вказує на те, що для цих

середовищ вирішального впливу номінального складу на швидкість корозійного руйнування не виявлено.

У розчині $NaCl+H_2O_2$, який є більш окиснювальним порівняно з чистим NaCl, характер зміни маси також залишається відносно стабільним, однак диференціація між системами проявляється виразніше. Для композицій $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$ і $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$ зафіксовано найбільші, хоча й помірні, втрати маси на рівні -0,009 і -0,011 г відповідно. Для решти сплавів відхилення залишаються мінімальними і становлять від 0 до ±0,002 г. Отже, вже в слабкоокиснювальному хлоридному середовищі система Al–Si–Cu–Ni–Zn виявляє вищу чутливість до корозійного впливу, ніж багатокомпонентні сплави на основі Al–Cr–Mn–Fe–(Co)–Ni–Cu.

Найбільш показовим з погляду селективності дії середовища є розчин H_2SO_4. У цій системі поведінка сплавів розділяється на дві групи. Для сплавів $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$, $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$ спостерігається систематичне й суттєве зниження маси, причому кінцева втрата після 168 год досягає -0,147 і -0,150 г відповідно. Для $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$ зміна маси в тому самому середовищі становить лише -0,004 г, тобто майже на два порядки менше. Решта композицій $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$, $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$, $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$, $Al_{17}Cr_{15}Mn_{17}Fe_{14}Co_{12}Ni_{16}Cu_9$ та $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$. зберігають високу стійкість і характеризуються Δm у межах від -0,005 до +0,001 г. Таким чином, саме сірчанокисле середовище найбільш чітко виявляє несприятливий вплив підвищення частки Al у системі Al–Si–Cu–Ni–Zn, тоді як у Cr-, Mn-, Fe-, Ni- та Cu-вмісних багатокомпонентних сплавах кислотна стійкість залишається суттєво вищою.

Найагресивнішим середовищем для всіх досліджених сплавів виявився розчин $FeCl_3$. На відміну від інших середовищ, у цьому випадку для всіх композицій зафіксовано монотонне зменшення маси, причому інтенсивність процесу суттєво залежить від складу сплаву. Найбільші втрати маси характерні для сплавів $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$ і $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$: після 168 год Δm становить -0,661 і -0,555 г відповідно. Для $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$ втрата маси також є значною

і досягає -0,407 г. Серед сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–(Co)–Ni–Cu у більшості випадків кінцеве значення Δm перебуває в інтервалі від -0,364 до -0,434 г, що відповідає помірній, але стійкій інтенсифікації корозійного процесу протягом усього терміну випробування.

На цьому тлі чітко вирізняється сплав $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$, для якого у розчині $FeCl_3$ зафіксовано найменшу втрату маси – лише -0,097 г після 168 год. Важливо, що для цієї композиції основне зменшення маси відбувається на початковій стадії випробування, після чого крива практично виходить на плато. Такий характер кінетики свідчить про суттєве уповільнення корозійного процесу в часі та може бути пов’язаний із формуванням більш стабільного поверхневого шару або з меншою електрохімічною неоднорідністю литої структури. У свою чергу, для сплаву $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$ втрата маси у $FeCl_3$ становить -0,434 і -0,399 г, тобто виключення Co із системи саме по собі не забезпечує автоматичного підвищення корозійної стійкості. У цьому випадку, імовірно, визначальним стає сукупний вплив фазового складу та особливостей мікроструктурної гетерогенності.

Узагальнюючи отримані результати, можна зробити висновок, що досліджені алюмінійвмісні ВЕС і СКС в умовах дії NaCl, $NaCl+H_2O_2$ та NaOH загалом характеризуються високою корозійною стійкістю, тоді як у H_2SO_4 і особливо у $FeCl_3$ відмінності між композиціями проявляються значно сильніше. Для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn встановлено виразне погіршення стійкості у кислому та хлоридно-окиснювальному середовищах зі зростанням вмісту алюмінію. Для високоентропійних сплавів на основі системи Al–Cr–Mn–Fe–(Co)–Ni–Cu більш характерним є збереження високої стійкості в H_2SO_4 та помірна чутливість до $FeCl_3$. При цьому найкращі показники корозійної стійкості продемонстрував сплав $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$, що може бути пояснено утворенням комплексних та більш стійких пасивуючих оксидних плівок за участі алюмінію та хрому.

4.3. Висновки до розділу 4

1. Механічні випробування виконано для обмеженої кількості складів, з яких було можливо виготовити зразки для розтягу, що пов’язано з високою крихкістю більшості зразків. Найвищий тимчасовий опір руйнуванню 590,6 МПа серед випробуваних складів має сплав $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$ у литому стані та 574,2 МПа після гартування з 950 °С.

2. Термічна обробка за обраним режимом не підвищила, але знизила опір розриву сплавів $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$ і $Al_5Cr_{20}Mn_{20}Fe_{21}Ni_{19}Cu_{15}$.

3. У середовищах розчинів NaCl і NaOH усі досліджені сплави демонструють незначну зміну маси, що свідчить про достатньо високу корозійну стійкість.

4. У розчинах H_2SO_4 та $FeCl_3$ відмінності між корозійними властивостями сплавів проявляються значно сильніше. Для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn підвищення вмісту алюмінію супроводжується погіршенням стійкості в кислому та хлоридно-окиснювальному середовищах.

5. Найкращу стійкість у розчині $FeCl_3$ серед досліджених багатокомпонентних сплавів показав $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$, для якого втрата маси після 168 год становила лише -0,097 г, що в 4-5 разів вище за аналогічні сплави з нижчим вмістом алюмінію. Такий результат може пояснюватись утворенням комплексних та більш стійких пасивуючих оксидних плівок за участі алюмінію та хрому.

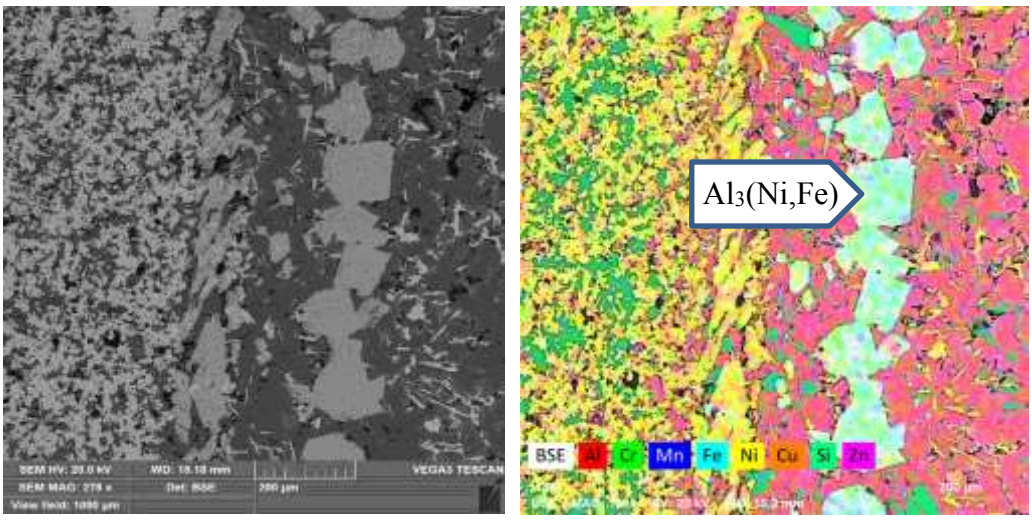
РОЗДІЛ 5 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ З'ЄДНАНЬ МІЖ ВЕС/СКС ТА АЛЮМІНІЄМ

В розділі розглянуто особливості взаємодії між експериментальними ВЕС та СКС та алюмінієвим розплавом з позиції можливості з'єднання цих матеріалів та оцінки їхньої дифузійної взаємодії. Ідея запропонованого експерименту полягає у визначенні перспектив застосування запропонованих високоентропійних сплавів в якості матеріалів для виготовлення наплавок, вставок, покриттів, тощо, які б володіли високою корозійною стійкістю, твердістю і зносостійкістю.

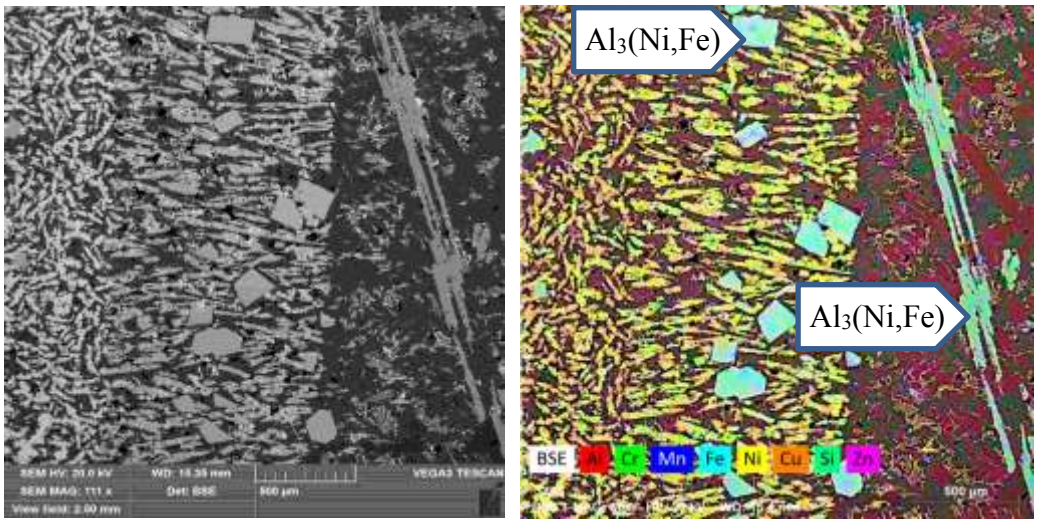
5.1. Характер структуро- та фазоутворення зони сплавлення зразків ВЕС та СКС із чистим алюмінієм

Для дослідів було обрано сплави систем Al-Si-Ni-Cu-Zn та Al-Cr-Mn-Fe-Co-Ni-Cu. Перший тип сплавів передбачувано мав утворювати з алюмінієм однорідне з'єднання з чіткою дифузійною перехідною зоною за рахунок вмісту значної кількості елементів, які мають високу розчинність в алюмінії. Для одержання з'єднань всередину невеликого алундового тигля з розплавом чистого алюмінію клали шматок попередньо підігрітого до 200 °С сплаву, щоб рідкометалева ванна його повністю покривала. Далі зразки повільно охолоджувались разом з розплавом та піччю з контрольованими швидкостями 5 і 10 °С/хв.

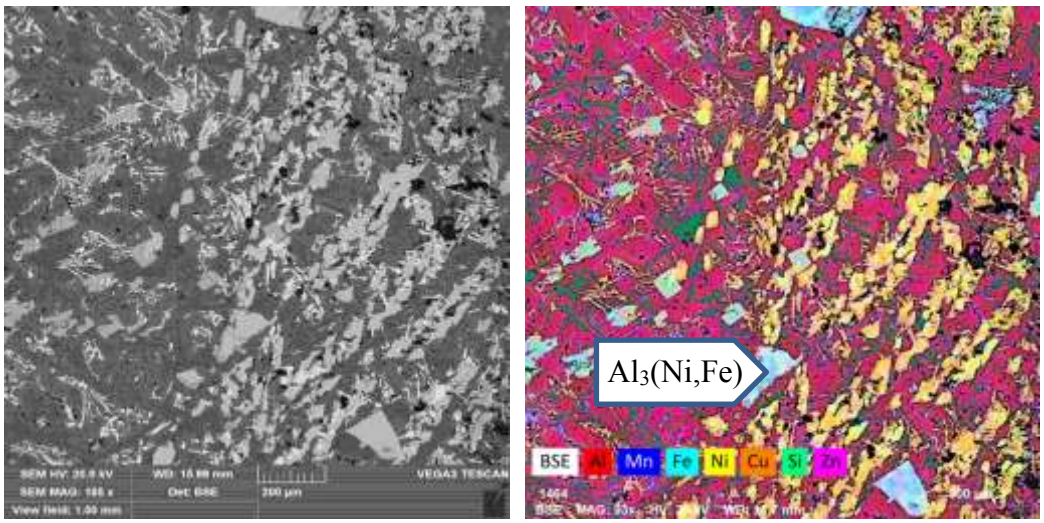
Охолодження проводили з температури 750 °С. Така умова визначалась тим, що при вищій температурі зразки повністю розчинялись, а при нижчій – або не з'єднувались, або з'єднувались неоднорідно і нерівномірно через наявність невідокремленої оксидної плівки на поверхні сплаву. Також експериментальні сплави системи Al-Si-Ni-Cu-Zn повністю розчинялися при швидкості охолодження нижчій за 10 °С/хв. Таким чином, для них було обрано доцільний режим сплавлення – температура розплаву 750 °С і швидкість охолодження 10 °С/хв. Структура одержаних зон з'єднання представлена на рис. 5.1.



а



б



в

Рисунок 5.1 – Мікроструктура та розподіл елементів у зоні з’єднання чистого алюмінію та експериментальних сплавів: а – $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$; б – $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$; в – $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$

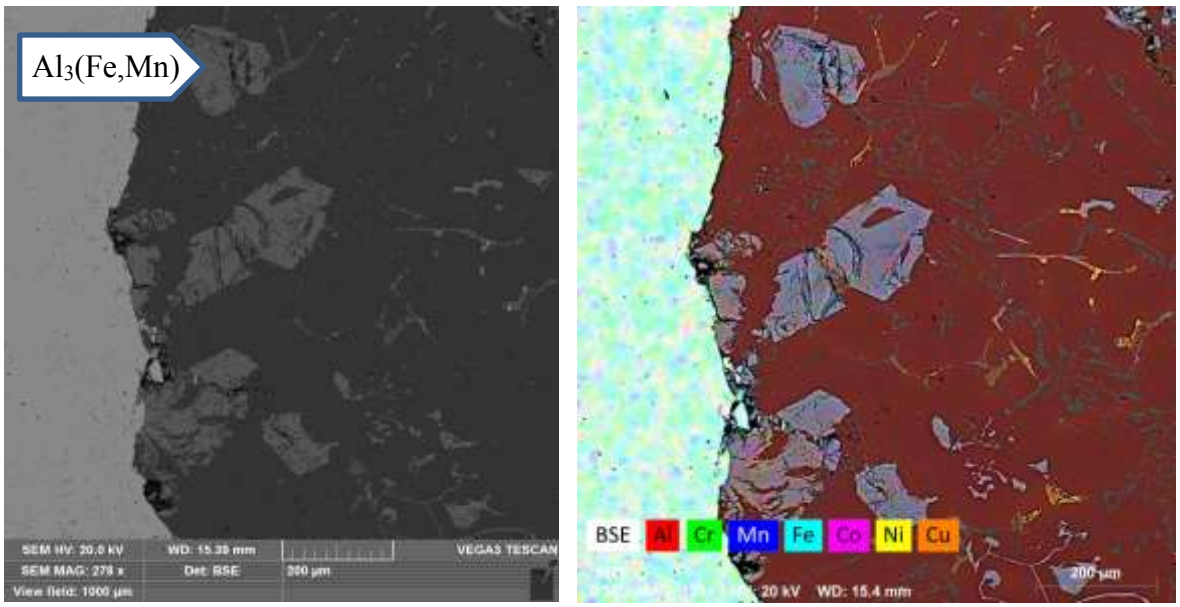
З одержаних даних випливає характерна особливість, яка полягає в ролі домішкового заліза, на основі якого формуються інтерметалідні включення типу Al_3Fe, в яких розчиняється значна частка нікелю. При цьому, чим меншим є вміст алюмінію, тим меншою є перехідна зона, крупнішими інтерметаліди і стабільнішим та менш розчиненим залишається сплав, який піддавали сплавленню з рідким алюмінієм. Для сплаву $Al_{23}Si_{25}Ni_{14}Cu_{20}Zn_{18}$ перехідна зона є несуцільною та має ширину близько 500 мкм. Для сплаву $Al_{56}Si_{17}Ni_8Cu_{10}Zn_9$ ширина зони взаємодії, яка виражається в структурних змінах твердої вставки, складає не менше 1 мм, але утворені інтерметаліди є меншими, представлені меншою кількістю та не виходять за межі цієї зони в об'єм розплаву, як у попереднього сплаву. Для сплаву $Al_{72}Si_8Ni_6Cu_8Zn_6$ можна спостерігати його часткове оплавлення і розчинення, тому визначити ширину зони взаємодії неможливо, але вона є не меншою за 600 мкм.

Таким чином, одержаний результат дає змогу отримати на поверхні виробів з чистого алюмінію, а потенційно і на його сплавах, шари, насичені нікелем, кремнієм, цинком та міддю, які матимуть підвищену твердість.

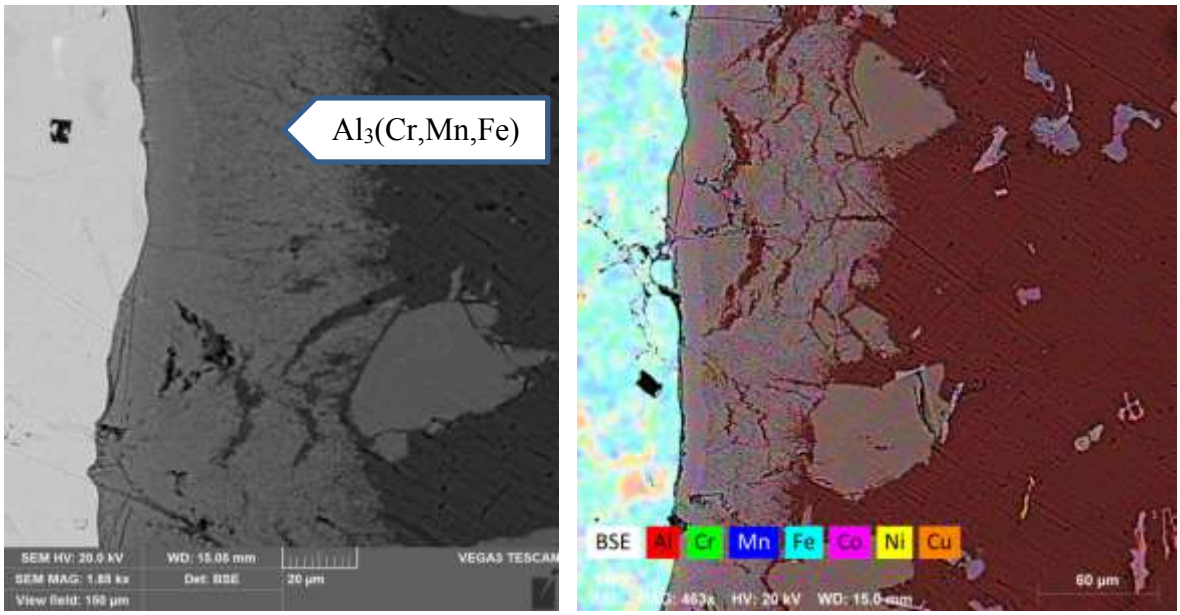
Для високоентропійних сплавів з підвищеним вмістом алюмінію, які є більш тугоплавкими за попередні розглянуті композиції, проводили аналогічні експерименти з тією різницею, що розглядали дві швидкості охолодження – 10 °С/хв та 5 °С/хв. Температуру розплаву залишали без змін, бо її величина 750 °С є стандартною для лиття більшості алюмінієвих сплавів.

В результаті сплавлення композицій $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ та $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ було одержано зони контакту, які важко оцінити з точки зору формування з'єднань, як зображено на рис. 5.2 і 5.3.

Сплав $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ за умов охолодження в розплаві чистого алюмінію зі швидкістю 10 °С/хв демонструє взаємодію через поверхню, яка виражається в дифузії заліза та марганцю в розплав і в утворенні інтерметалідів типу $Al_3(Fe,Mn)$ великих розмірів до 100 мкм. При зниженні швидкості ожолодження розплаву тривалість їх взаємодії зі сплавом зростає і на поверхні їхнього контакту утворюється майже суцільний інтерметалідний шар.



а



б

Рисунок 5.2 – Мікроструктура та розподіл елементів у зоні з’єднання чистого алюмінію та експериментального сплаву $Al_9Cr_{16}Mn_{23}Fe_{27}Co_{11}Ni_9Cu_5$ при швидкості охолодження розплаву зі зразком: а – 10 °С/хв; б – 5 °С/хв

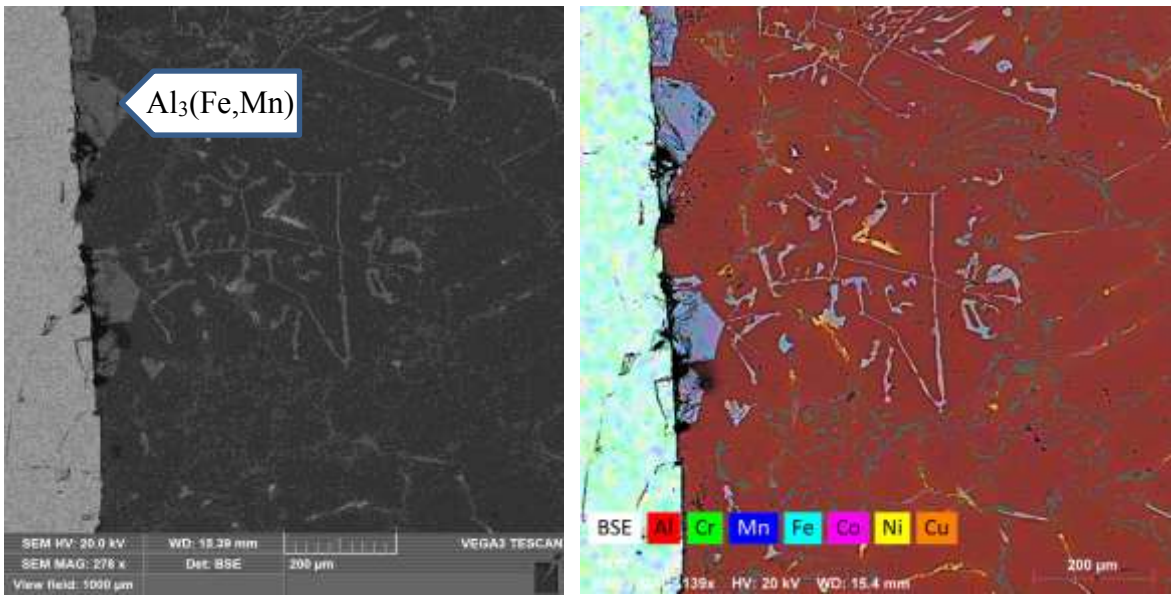
На поверхні контакту можна побачити, що інтерметалідний шар з часом схильний до відшарування та формування конгломератів. При цьому, такий шар блокує дифузію навіть сильнорозчинних в алюмінії елементів, зокрема – міді. Так само нікель, кобальт і хром, які можуть утворювати інтерметаліди з алюмінієм, не приймають участі у формуванні зони сплавлення. Сама ж зона демонструє чітку лінію поділу і відсутність градієнтної зони структурних змін, сприятливих для одержання з'єднання, що мало б хоча б якусь міцність.

Аналогічний дослід, проведений зі сплавом $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ продемонстрував нижчу взаємодію з розплавом алюмінію при більш швидкому охолодженні. На поверхні контакту утворювались аналогічні попередньому випадку інтерметаліди, але менших розмірів і вони залишались приєднаними до поверхні контакту між високоентропійним сплавом та алюмінієм.

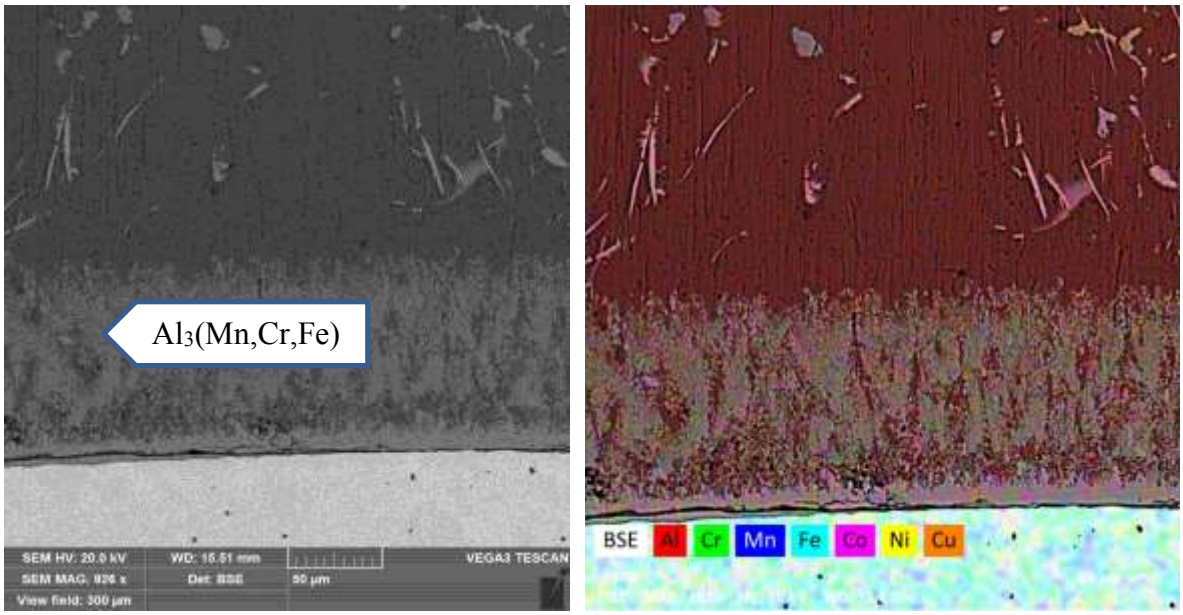
При збільшенні тривалості охолодження при сплавлення експериментального ВЕС із чистим алюмінієм спостерігається формування однорідного за шириною та градієнтного за щільністю інтерметалідного шару, представленого так само сполуками на основі триалюмініду заліза, але з розчиненим не лише марганцем, а і хромом. В даному випадку між поверхнею сплаву та утвореним інтерметалідним шаром спостерігається відсутність потенційної зони з'єднання, що виражено чіткою зоною розшарування або тріщиною по всій досліджуваній площі.

Така картина структуроутворення в зоні контакту може підтверджувати попередні гіпотези, що в цьому сплаві формується стабільна та щільна оксидна плавка, яка чинить перешкоди для взаємодії сплаву з іншими речовинами і середовищами.

Отже, формування з'єднань між алюмінієм та його сплавами з ВЕС/СКС можливо отримати, якщо в складі останніх є високий вміст добре розчинних в алюмінії компонентів. При взаємодії з ВЕС, які містять малорозчинні в алюмінії компоненти у високій кількості буде відбуватися формування рівномірних інтерметалідних прошарків без з'єднання зі сплавом. Це може бути використано як альтернатива одержання функціональних покриттів на алюмінієвих сплавах.



а



б

Рисунок 5.3 – Мікроструктура та розподіл елементів у зоні з’єднання чистого алюмінію та експериментального сплаву $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$ при швидкості охолодження розплаву зі зразком: а – 10 °С/хв; б – 5 °С/хв

5.2. Висновки до розділу 5

1. Встановлено, що формування якісних зон сплавлення між чистим алюмінієм та експериментальними ВЕВ/СКС сплавами визначається насамперед хімічним складом і розчинністю компонентів сплавів у рідкому алюмінії. Для сплавів системи Al–Si–Ni–Cu–Zn отримано виражені дифузійні перехідні зони, що свідчить про високу інтенсивність міжфазної взаємодії.

2. Показано, що зі збільшенням вмісту алюмінію у ВЕС/СКС системи Al–Si–Ni–Cu–Zn зростає інтенсивність їх взаємодії з розплавом, а саме – збільшується ширина перехідної зони, зменшуються розміри інтерметалідних включень та посилюється розчинення твердої вставки. Отримані результати підтверджують можливість формування поверхневих шарів, насичених інтерметалідами та збагачених Ni, Si, Cu та Zn, з потенційно підвищеними механічними властивостями.

3. Для високоентропійних сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu встановлено принципово інший механізм взаємодії з рідким алюмінієм, який супроводжується утворенням інтерметалідних шарів на основі а Al_3(Fe,Mn) та Al_3(Fe,Mn,Cr). Утворені прошарки перешкоджають подальшій дифузії елементів і блокують формування міцної перехідної зони між матеріалами.

4. Встановлено, що для ВЕС із високим вмістом малорозчинних компонентів утворення повноцінного з’єднання з алюмінієм ускладнюється, імовірно, через формування стабільної оксидної плівки та бар’єрних інтерметалідних шарів. При цьому такий ефект може бути перспективним для створення функціональних інтерметалідних покриттів на поверхні алюмінієвих сплавів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розглянуто сучасні світові тенденції в розвитку високоентропійних середньоентропійних та складноконцентрованих сплавів, які полягають у зменшенні їхньої густини за рахунок підвищення вмісту алмінію. Проведено оцінку особливостей структуро- та фазоутворення в таких сплавах і запропоновано ливарні способи їх виробництва, як альтернативу існуючи більш дороговартісним та малопродуктивним методам виробництва.

2. Встановлено, що під час проєктування алюмінійвмісних високоентропійних сплавів використання лише ентропійних критеріїв є недостатнім. Формування структури визначається сукупною дією параметрів VEC, ΔH_{mix}, δ, $\Delta\chi$ та Ω, а також реальними умовами плавлення і кристалізації.

3. Одержано литі зразки високоентропійних та середньоентропійних сплавів систем Al–Si–Cu–Ni–Zn, Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) із підвищеним вмістом алюмінію. Показано принципову можливість їх виготовлення технологічно доступними ливарними способами, зокрема плавленням у печі опору та індукційною плавкою. При цьому встановлено, що ефективність засвоєння компонентів у високоентропійних сплавах істотно залежить не лише від системи легування, а й від способу приготування розплаву, температурних умов і порядку введення компонентів.

4. Встановлено, що сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn мають високу схильність до утворення інтерметалідів, не зважаючи на рівень ентропії та високу розчинність компонентів один в одному та в алюмінії (окрім нікелю). Структура цих сплавів характеризується Cu–Zn-інтерметалідними ділянками, утворенням первинного Si та Ni-вмісними інтерметалідами типу Al_3Cu_2Ni. Показано, що підвищення вмісту алюмінію в системі Al–Si–Cu–Ni–Zn сприяє утворенню твердого розчину на його основі та подрібнює структурні складові.

5. Для двофазних сплавів систем Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) встановлено формування слабо виражених дендритних структур, які містили виражені мікросегрегації міді, якщо її вміст перевищував 15 % ат. В однофазних ОЦК-сплавах помічено утворення хром-вмісних фаз, імовірно інтерметалідного

типу, на межах зерен, що свідчить про необхідність зменшення його вмісту до рівня не вище 15 % ат. і забезпечення умов для нівелювання утворення інтерметалідів.

6. Показано, що експериментально встановлений структурно-фазовий стан високоентропійних Al-вмісних сплавів формується внаслідок конкуренції між ентропійною стабілізацією твердих розчинів та локальними хімічними взаємодіями, що спричиняють сегрегацію і появу вторинних фаз. Сегрегації в експериментальних зразках викликані високим вмістом міді, а їхнє нівелювання за рахунок заміни частини міді кобальтом також сприяє стабілізації однофазної структури навіть при концентрації алюмінію на рівні 20 ат. %.

7. Встановлено, що зі зміною концентрації алюмінію у сплавах систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu змінюється співвідношення між ГЦК-, ОЦК- та B2-структурними складовими, що визначає ступінь структурної неоднорідності та комплекс властивостей сплавів. Показано, що підвищення вмісту алюмінію у високоентропійних композиціях сприяє зростанню схильності до утворення структур ОЦК- та B2-типу та формуванням текстур в ході кристалізації.

8. Дослідження ливарних властивостей сплавів показало, що для системи Al–Si–Cu–Ni–Zn збільшення вмісту Al супроводжується зростанням довжини заповнення спіральної форми приблизно з 8,0 до 11,5 см за рахунок зменшення інтерметалідної складової в розплаві під час кристалізації, тоді як у системах Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) підвищення вмісту Al до 20–25 ат. % знижує рідкотекучість через посилення багатофазності та раннє утворення твердої фази. Найвищу рідкоплинність 29,9 см серед цих систем показав сплав $Al_6Cr_{15}Mn_{18}Fe_{19}Co_{15}Ni_{18}Cu_9$.

9. Показано, що досліджені Al-вмісні ВЕС характеризуються доволі високими значеннями питомої міцності на рівні класичних широковживаних конструкційних матеріалів. Недоліком є те, що експериментальні ВЕС не є чутливими до простої термічної обробки та мають низьку пластичність, що ффформує задачі для подальших досліджень в цьому напрямі.

10. Встановлено, що сплави систем Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu та Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu характеризуються вищою стабільністю у корозійно-активних середовищах порівняно з композиціями системи Al–Si–Cu–Ni–Zn, особливо за умов дії окиснювальних середовищ. Також показано, що серед сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Ni–Cu–(Co) у середовищі 6% водного розчину $FeCl_3$ найкращу стійкість показав сплав $Al_{21}Cr_{13}Mn_{21}Fe_{19}Co_9Ni_{10}Cu_7$. Особливий позитивний вплив в даному випадку належить підвищеному вмісту алюмінію.

11. Встановлено, що характер взаємодії експериментальних ВЕС та СКС із рідким алюмінієм для одержання функціональних покриттів істотно залежить від їхнього хімічного складу та співвідношення елементів, які мають високу або обмежену розчинність в алюмінії. Для сплавів із підвищеним вмістом розчинних в алюмінії компонентів формується розвинена дифузійна зона, тоді як ВЕС із переважаючим вмістом малорозчинних в алюмінії компонентів пормують на поверхні контакту інтерметалідні шари.

12. Показано, що при взаємодії високоентропійних сплавів системи Al–Cr–Mn–Fe–Co–Ni–Cu з чистим алюмінієм формуються бар'єрні інтерметалідні прошарки на основі $Al_3(Fe,Mn)$ та $Al_3(Fe,Mn,Cr)$, які перешкоджають розвитку повноцінної дифузійної зони.

13. Експериментально показано можливість формування на поверхні литих виробів з алюмінієвих сплавів рівномірно насичених інтерметалідами поверхневих шарів товщиною не менше 50 мкм, що потенційно дозволяє підвищити жаростікість і зносостійкість виробів з алюмінію та сплавів на його основі.

14. Сукупність отриманих результатів дозволила розвинути уявлення про закономірності формування структури, фазового складу, властивостей та міжфазної взаємодії алюмінійвмісних високоентропійних і середньоентропійних сплавів та визначити перспективні напрями їх практичного використання як конструкційних матеріалів і функціональних поверхневих шарів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Yeh, J. -W., Chen, S. -K., Lin, S. -J., Gan, J. -Y., Chin, T. -S., Shun, T. -T., Tsau, C. -H., & Chang, S. -Y. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, *6*(5), 299–303. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
2. Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *375–377*, 213–218. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
3. Tsai, M.-H., & Yeh, J.-W. (2014). High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters*, *2*(3), 107–123. https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690
4. Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, *122*, 448–511. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
5. Hsu, W.-L., Tsai, C.-W., Yeh, A.-C., & Yeh, J.-W. (2024). Clarifying the four core effects of high-entropy materials. *Nature Reviews Chemistry*, *8*(6), 471–485. https://doi.org/10.1038/s41570-024-00602-5
6. Song, H., Tian, F., Hu, Q.-M., Vitos, L., Wang, Y., Shen, J., & Chen, N. (2017). Local lattice distortion in high-entropy alloys. *Physical Review Materials*, *1*(2), 023404. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.023404
7. He, Q., & Yang, Y. (2018). On Lattice Distortion in High Entropy Alloys. *Frontiers in Materials*, *5*, 42. https://doi.org/10.3389/fmats.2018.00042

8. Dąbrowa, J., Zajusz, M., Kucza, W., Cieślak, G., Berent, K., Czeppe, T., Kulik, T., & Danielewski, M. (2019). Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, *783*, 193–207. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.300
9. Li, Q., Chen, W., Zhong, J., Zhang, L., Chen, Q., & Liu, Z.-K. (2017). On Sluggish Diffusion in Fcc Al–Co–Cr–Fe–Ni High-Entropy Alloys: An Experimental and Numerical Study. *Metals*, *8*(1), 16. https://doi.org/10.3390/met8010016
10. Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., & Liaw, P. K. (2008). Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced Engineering Materials*, *10*(6), 534–538. https://doi.org/10.1002/adem.200700240
11. Guo, S., & Liu, C. T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, *21*(6), 433–446. https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X
12. Zhang, Y., Yang, X., & Liaw, P. K. (2012). Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys. *JOM*, *64*(7), 830–838. https://doi.org/10.1007/s11837-012-0366-5
13. Zhang, Y., Lu, Z. P., Ma, S. G., Liaw, P. K., Tang, Z., Cheng, Y. Q., & Gao, M. C. (2014). Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Communications*, *4*(2), 57–62. https://doi.org/10.1557/mrc.2014.11
14. Guo, S., Ng, C., Lu, J., & Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, *109*(10), 103505. https://doi.org/10.1063/1.3587228

15. Woodgate, C. D., Marchant, G. A., Pártay, L. B., & Staunton, J. B. (2024). Structure, short-range order, and phase stability of the AlxCrFeCoNi high-entropy alloy: Insights from a perturbative, DFT-based analysis. *Npj Computational Materials*, *10*(1), 271. https://doi.org/10.1038/s41524-024-01445-w

16. Woodgate, C. D., & Staunton, J. B. (2023). Short-range order and compositional phase stability in refractory high-entropy alloys via first-principles theory and atomistic modeling: NbMoTa, NbMoTaW, and VNbMoTaW. *Physical Review Materials*, *7*(1), 013801. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.013801

17. Steurer, W. (2020). Single-phase high-entropy alloys – A critical update. *Materials Characterization*, *162*, 110179. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110179

18. Chen, W., Hilhorst, A., Bokas, G., Gorsse, S., Jacques, P. J., & Hautier, G. (2023). A map of single-phase high-entropy alloys. *Nature Communications*, *14*(1), 2856. https://doi.org/10.1038/s41467-023-38423-7

19. Wang, C., Zhong, W., & Zhao, J.-C. (2022). Insights on phase formation from thermodynamic calculations and machine learning of 2436 experimentally measured high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, *915*, 165173. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165173

20. Senkov, O. N., Wilks, G. B., Miracle, D. B., Chuang, C. P., & Liaw, P. K. (2010). Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, *18*(9), 1758–1765. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014

21. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, *61*, 1–93. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001

22. Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., Chang, E. H., George, E. P., & Ritchie, R. O. (2014). A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, *345*(6201), 1153–1158. https://doi.org/10.1126/science.1254581

23. Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Thurston, K. V. S., Bei, H., Wu, Z., George, E. P., & Ritchie, R. O. (2016). Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nature Communications*, *7*(1), 10602. https://doi.org/10.1038/ncomms10602

24. George, E. P., Raabe, D., & Ritchie, R. O. (2019). High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, *4*(8), 515–534. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4

25. Senkov, O. N., Miracle, D. B., Chaput, K. J., & Couzinie, J.-P. (2018). Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review. *Journal of Materials Research*, *33*(19), 3092–3128. https://doi.org/10.1557/jmr.2018.153

26. Zhang, Z., Mao, M. M., Wang, J., Gludovatz, B., Zhang, Z., Mao, S. X., George, E. P., Yu, Q., & Ritchie, R. O. (2015). Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. *Nature Communications*, *6*(1), 10143. https://doi.org/10.1038/ncomms10143

27. Wang, H., Chen, D., An, X., Zhang, Y., Sun, S., Tian, Y., Zhang, Z., Wang, A., Liu, J., Song, M., Ringer, S. P., Zhu, T., & Liao, X. (2021). Deformation-induced crystalline-to-amorphous phase transformation in a CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Science Advances*, *7*(14), eabe3105. https://doi.org/10.1126/sciadv.abe3105

28. Liu, D., Yu, Q., Kabra, S., Jiang, M., Forna-Kreutzer, P., Zhang, R., Payne, M., Walsh, F., Gludovatz, B., Asta, M., Minor, A. M., George, E. P., & Ritchie, R. O. (2022). Exceptional fracture toughness of CrCoNi-based medium- and high-

entropy alloys at 20 kelvin. *Science*, *378*(6623), 978–983. https://doi.org/10.1126/science.abp8070

29. Veis, V., Semenko, A., Voron, M., Tymoshenko, A., Likhatskyi, R., Likhatskyi, I., & Parkhomchuk, Z. (2026). Lightweight Fe–Mn–Al–C Steels: Current State, Manufacturing, and Implementation Prospects. *Steel Research International*, *97*(2), 595–611. https://doi.org/10.1002/srin.202400904
30. Tokarewicz, M., & Grądzka-Dahlke, M. (2021). Review of Recent Research on AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy. *Metals*, *11*(8), 1302. https://doi.org/10.3390/met11081302
31. Hsu, Y.-J., Chiang, W.-C., & Wu, J.-K. (2005). Corrosion behavior of FeCoNiCrCux high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, *92*(1), 112–117. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.001
32. Gao, X., Lu, Y., Zhang, B., Liang, N., Wu, G., Sha, G., Liu, J., & Zhao, Y. (2017). Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi2.1 eutectic high-entropy alloy. *Acta Materialia*, *141*, 59–66. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.041
33. Wani, I. S., Bhattacharjee, T., Sheikh, S., Lu, Y. P., Chatterjee, S., Bhattacharjee, P. P., Guo, S., & Tsuji, N. (2016). Ultrafine-Grained $AlCoCrFeNi_{2.1}$ Eutectic High-Entropy Alloy. *Materials Research Letters*, *4*(3), 174–179. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1160451
34. Schwab, S., Zavdoveev, A., Voron, M., Weiss, L., & Peltier, L. (2026). Obtaining a medium entropy alloy based on the Ti–Zr–Hf–Nb–Ta system using filler cored

wire and WAAM technology. *Welding in the World*. https://doi.org/10.1007/s40194-025-02326-6

35. Senkov, O. N., Scott, J. M., Senkova, S. V., Miracle, D. B., & Woodward, C. F. (2011). Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *509*(20), 6043–6048. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171
36. Senkov, O. N., Wilks, G. B., Scott, J. M., & Miracle, D. B. (2011). Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, *19*(5), 698–706. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004
37. Gorr, B., Schellert, S., Müller, F., Christ, H.-J., Kauffmann, A., & Heilmaier, M. (2021). Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys. *Advanced Engineering Materials*, *23*(5), 2001047. https://doi.org/10.1002/adem.202001047
38. Kumar, A., & Gupta, M. (2016). An Insight into Evolution of Light Weight High Entropy Alloys: A Review. *Metals*, *6*(9), 199. https://doi.org/10.3390/met6090199
39. Kamal, M. V., Ragunath, S., Hema Sagar Reddy, M., Radhika, N., & Saleh, B. (2024). Recent advancements in lightweight high entropy alloys – A comprehensive review. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, *7*(5), 699–720. https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2024.06.001
40. Liao, Y.-C., Chen, P.-S., Li, C.-H., Tsai, P.-H., Jang, J., Hsieh, K.-C., Chen, C.-Y., Lin, P.-H., Huang, J., Wu, H.-J., Lo, Y.-C., Huang, C.-W., & Tsao, I.-Y. (2020). Development of Novel Lightweight Dual-Phase Al-Ti-Cr-Mn-V Medium-Entropy

Alloys with High Strength and Ductility. *Entropy*, *22*(1), 74. https://doi.org/10.3390/e22010074

41. Peng, Z., Li, B., Luo, Z., Chen, X., Tang, Y., Yang, G., & Gong, P. (2023). A Lightweight AlCrTiV0.5Cux High-Entropy Alloy with Excellent Corrosion Resistance. *Materials*, *16*(7), 2922. https://doi.org/10.3390/ma16072922
42. Li, J., Huang, Y., Meng, X., & Xie, Y. (2019). A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment. *Advanced Engineering Materials*, *21*(8), 1900343. https://doi.org/10.1002/adem.201900343
43. Muhammad Nadzri, N. I., Halin, D. S. C., Al Bakri Abdullah, M. M., Joseph, S., Mohd Salleh, M. A. A., Vizureanu, P., Burduhos-Nergis, D.-P., & Sandu, A. V. (2022). High-Entropy Alloy for Thin Film Application: A Review. *Coatings*, *12*(12), 1842. https://doi.org/10.3390/coatings12121842
44. Sharma, A. (2021). High Entropy Alloy Coatings and Technology. *Coatings*, *11*(4), 372. https://doi.org/10.3390/coatings11040372
45. Arun, S., Radhika, N., & Saleh, B. (2024). Advances in vacuum arc melting for high entropy alloys: A review. *Vacuum*, *226*, 113314. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2024.113314
46. Caramarin, S., Badea, I.-C., Mosinoiu, L.-F., Mitrica, D., Serban, B.-A., Vitan, N., Cursaru, L.-M., & Pogrebnjak, A. (2024). Structural Particularities, Prediction, and Synthesis Methods in High-Entropy Alloys. *Applied Sciences*, *14*(17), 7576. https://doi.org/10.3390/app14177576
47. Hinte, C., Fantin, A., Barienti, K., Herbst, S., Frenzel, J., Eggeler, G., & Maier, H. J. (2024). A comparative study on Arc- and vacuum induction-melting for

Ti16.6Zr16.6Hf16.6Co10Ni20Cu20 high entropy shape memory Alloy Production. *Discover Materials*, *4*(1), 84. https://doi.org/10.1007/s43939-024-00134-1

48. Licavoli, J. J., Gao, M. C., Sears, J. S., Jablonski, P. D., & Hawk, J. A. (2015). Microstructure and Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *24*(10), 3685–3698. https://doi.org/10.1007/s11665-015-1679-7
49. Zhang, L., & Zhang, Y. (2020). Tensile Properties and Impact Toughness of AlCoxCrFeNi3.1–x (x = 0.4, 1) High-Entropy Alloys. *Frontiers in Materials*, *7*, 92. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00092
50. Zhang, M., Chen, G., Cai, Z., Liu, J., Tang, Y., Hou, X., Bai, S., & Li, C. (2023). A comparative study on the corrosion of Al2O3, MgO and BaZrO3 refractory by TiZrNbV high-entropy alloy. *Ceramics International*, *49*(23), 37464–37474. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.073
51. Oliveira, P. H. F., Mancilha, P. H. S., Reyes, R. A. V., De Gouveia, G. L., Bolfarini, C., Spinelli, J. E., & Coury, F. G. (2023). Influence of the cooling rate on the solidification path and microstructure of a AlCoCrFeNi2.1 alloy. *Materials Characterization*, *203*, 113121. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113121
52. Nassar, A., Mullis, A., Cochrane, R., Aslam, Z., Micklethwaite, S., & Cao, L. (2022). Rapid solidification of AlCoCrFeNi2.1 High-entropy Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *900*, 163350. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163350

53. Vaidya, M., Muralikrishna, G. M., & Murty, B. S. (2019). High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*, *34*(5), 664–686. https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37

54. Daza, J., Wederni, A., Ullah, R., Saurina, J., Escoda, L., & Suñol, J.-J. (2026). High-Entropy Alloys Produced by Mechanical Alloying: A Review. *Materials*, *19*(7), 1300. https://doi.org/10.3390/ma19071300

55. Yadav, Y. K., Shaz, M. A., Mukhopadhyay, N. K., & Yadav, T. P. (2025). High entropy alloys synthesized by mechanical alloying: A review. *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*, *9*, 100170. https://doi.org/10.1016/j.jalmes.2025.100170

56. Cagirici, M., Guo, S., Ding, J., Ramamurty, U., & Wang, P. (2024). Additive manufacturing of high-entropy alloys: Current status and challenges. *Smart Materials in Manufacturing*, *2*, 100058. https://doi.org/10.1016/j.smmf.2024.100058

57. Chen, B. (2024). Progress in Additive Manufacturing of High-Entropy Alloys. *Materials*, *17*(23), 5917. https://doi.org/10.3390/ma17235917

58. Han, F., Li, C., Huang, J., Wang, J., Xue, L., Wang, C., & Zhang, Y. (2025). Research Advances in Additively Manufactured High-Entropy Alloys: Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance. *Metals*, *15*(2), 136. https://doi.org/10.3390/met15020136

59. Liu, Y., Xiang, D., Wang, K., & Yu, T. (2022). Corrosion of Laser Cladding High-Entropy Alloy Coatings: A Review. *Coatings*, *12*(11), 1669. https://doi.org/10.3390/coatings12111669

60. Padamata, S. K., Yasinskiy, A., Yanov, V., & Saevarsdottir, G. (2022). Magnetron Sputtering High-Entropy Alloy Coatings: A Mini-Review. *Metals*, *12*(2), 319. https://doi.org/10.3390/met12020319

61. El Garah, M., Soubane, D., & Sanchette, F. (2024). Review on mechanical and functional properties of refractory high-entropy alloy films by magnetron sputtering. *Emergent Materials*, *7*(1), 77–101. https://doi.org/10.1007/s42247-023-00607-8

62. George, E. P., Curtin, W. A., & Tasan, C. C. (2020). High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*, *188*, 435–474. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015

63. Buzolin, R. H., Masswohl, M., Branco Ferraz, F. M., Chrzan, K., Dudziak, T., & Poletti, M. C. (2023). Microstructure refinement of a cast high entropy alloy by thermomechanical treatments. *Materials Science and Engineering: A*, *872*, 144931. https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144931

64. Ma, Y., Jiang, B., Li, C., Wang, Q., Dong, C., Liaw, P., Xu, F., & Sun, L. (2017). The BCC/B2 Morphologies in AlxNiCoFeCr High-Entropy Alloys. *Metals*, *7*(2), 57. https://doi.org/10.3390/met7020057

65. Beyerlein, I. J., Cao, P., & Pollock, T. M. (2023). Complex concentrated alloys and chemical short-range ordering. *MRS Bulletin*, *48*(7), 746–752. https://doi.org/10.1557/s43577-023-00567-8

66. Gorsse, S., Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). Mapping the world of complex concentrated alloys. *Acta Materialia*, *135*, 177–187. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.027

67. Cabrera, M., Oropesa, Y., Sanhueza, J. P., Tuninetti, V., & Oñate, A. (2024). Multicomponent alloys design and mechanical response: From high entropy alloys to complex concentrated alloys. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, *161*, 100853. https://doi.org/10.1016/j.mser.2024.100853

68. Han, M., Wu, Y., Zong, X., Shen, Y., Zhang, F., Lou, H., Dong, X., Zeng, Z., Peng, X., Hou, S., Lu, G., Xiong, L., Yan, B., Gou, H., Yang, Y., Du, X., Yuan, X., Zhang, Y., Jiao, M., … Lu, Z. P. (2024). Lightweight single-phase Al-based complex concentrated alloy with high specific strength. *Nature Communications*, *15*(1), 7102. https://doi.org/10.1038/s41467-024-51387-6

69. Nam, S., Kim, S. J., Yoon, K. N., Kim, M. J., Quevedo-Lopez, M., Hwang, J. Y., Park, E. S., & Choi, H. (2022). Design of metastable complex-concentrated alloys through composition tailoring. *Materials & Design*, *224*, 111391. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111391

70. Xiong, W., Guo, A. X. Y., Zhan, S., Liu, C.-T., & Cao, S. C. (2023). Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties. *Journal of Materials Science & Technology*, *142*, 196–215. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.08.046

71. Miracle, D. B., Senkov, O. N., Frey, C., Rao, S., & Pollock, T. M. (2024). Strength vs temperature for refractory complex concentrated alloys (RCCAs): A critical comparison with refractory BCC elements and dilute alloys. *Acta Materialia*, *266*, 119692. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.119692

72. Jia, Y., Jia, Y., Wu, S., Ma, X., & Wang, G. (2019). Novel Ultralight-Weight Complex Concentrated Alloys with High Strength. *Materials*, *12*(7), 1136. https://doi.org/10.3390/ma12071136

73. Yadav, D. K., Patel, A. K., Hansda, S. R., Acharya, A., Marandi, L., Yadav, S. D., & Sinha, S. (2024). Comprehensive property combination for biomedical application achieved in a Ti35Zr35Nb15Mo5Fe5Cr5 complex concentrated alloy. *Materials Today Communications*, *41*, 110992. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110992

74. Chen, H.-L., Mao, H., & Chen, Q. (2018). Database development and Calphad calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips. *Materials Chemistry and Physics*, *210*, 279–290. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.082

75. Łach, Ł. (2025). Phase Stability and Transitions in High-Entropy Alloys: Insights from Lattice Gas Models, Computational Simulations, and Experimental Validation. *Entropy*, *27*(5), 464. https://doi.org/10.3390/e27050464

76. Hsiao, H.-W., Feng, R., Ni, H., An, K., Poplawsky, J. D., Liaw, P. K., & Zuo, J.-M. (2022). Data-driven electron-diffraction approach reveals local short-range ordering in CrCoNi with ordering effects. *Nature Communications*, *13*(1), 6651. https://doi.org/10.1038/s41467-022-34335-0

77. Hu, R., Jin, S., & Sha, G. (2022). Application of atom probe tomography in understanding high entropy alloys: 3D local chemical compositions in atomic scale analysis. *Progress in Materials Science*, *123*, 100854. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100854

78. Ikeda, Y., Tanaka, I., Neugebauer, J., & Körmann, F. (2019). Impact of interstitial C on phase stability and stacking-fault energy of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Physical Review Materials*, *3*(11), 113603. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.113603

79. Lee, J. I., Tsuchiya, K., Tasaki, W., Oh, H. S., Sawaguchi, T., Murakami, H., Hiroto, T., Matsushita, Y., & Park, E. S. (2019). A strategy of designing high-entropy alloys with high-temperature shape memory effect. *Scientific Reports*, *9*(1), 13140. https://doi.org/10.1038/s41598-019-49529-8

80. Cooper, S. R., Ghoshal, A., Murugan, M., Blair, V. L., Aouadi, S. M., Voevodin, A. A., & Young, M. L. (2024). Combinatorial processing and evaluation of the phase evolution and oxidation behavior of Hf-Al-Si refractory complex concentrated alloys. *Acta Materialia*, *276*, 120114. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120114

81. Zhang, C., Zhang, F., Diao, H., Gao, M. C., Tang, Z., Poplawsky, J. D., & Liaw, P. K. (2016). Understanding phase stability of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys. *Materials & Design*, *109*, 425–433. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.073

82. Manzoni, A., Daoud, H., Völkl, R., Glatzel, U., & Wanderka, N. (2013). Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Ultramicroscopy*, *132*, 212–215. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.12.015

83. Chen, W., Li, L., Zhu, Q., & Zhuang, H. (2023). Chemical short-range order in complex concentrated alloys. *MRS Bulletin*, *48*(7), 762–768. https://doi.org/10.1557/s43577-023-00575-8

84. Walsh, F., Abu-Odeh, A., & Asta, M. (2023). Reconsidering short-range order in complex concentrated alloys. *MRS Bulletin*, *48*(7), 753–761. https://doi.org/10.1557/s43577-023-00555-y

85. Ayyagari, A., Hasannaeimi, V., Grewal, H. S., Arora, H., & Mukherjee, S. (2018). Corrosion, Erosion and Wear Behavior of Complex Concentrated Alloys: A Review. *Metals*, *8*(8), 603. https://doi.org/10.3390/met8080603

86. Li, C., Ferry, M., Kruzic, J. J., & Li, X. (2022). Review: Multi-principal element alloys by additive manufacturing. *Journal of Materials Science*, *57*(21), 9903–9935. https://doi.org/10.1007/s10853-022-06961-y

87. Mooraj, S., & Chen, W. (2023). A review on high-throughput development of high-entropy alloys by combinatorial methods. *Journal of Materials Informatics*, *3*(1), 4. https://doi.org/10.20517/jmi.2022.41

88. Ghassemali, E., & Conway, P. L. J. (2022). High-Throughput CALPHAD: A Powerful Tool Towards Accelerated Metallurgy. *Frontiers in Materials*, *9*, 889771. https://doi.org/10.3389/fmats.2022.889771

89. Wang, X. F., He, Q. F., Wang, Y. W., Luo, F. L., Ye, Z. H., Li, C. W., Qiao, J. C., Wang, Q., & Gu, J. F. (2025). Light Weight High Entropy Alloys: Structure, Properties, and Applications. *cMat*, *2*(3), e70014. https://doi.org/10.1002/cmt2.70014

90. Sorkin, V., Yu, Z. G., Chen, S., Tan, T. L., Aitken, Z., & Zhang, Y.-W. (2023). First principles-based design of lightweight high entropy alloys. *Scientific Reports*, *13*(1), 22549. https://doi.org/10.1038/s41598-023-49258-z

91. Huang, Z., Li, T., Li, B., Dong, Q., Smith, J., Li, S., Xu, L., Wang, G., Chi, M., & Hu, L. (2024). Tailoring Local Chemical Ordering via Elemental Tuning in High-Entropy Alloys. *Journal of the American Chemical Society*, *146*(3), 2167–2173. https://doi.org/10.1021/jacs.3c12048

92. Chen, Z. Q., Shang, Y. H., Liu, X. D., & Yang, Y. (2024). Accelerated discovery of eutectic compositionally complex alloys by generative machine learning. *Npj Computational Materials*, *10*(1), 204. https://doi.org/10.1038/s41524-024-01385-5

93. Stryzhyboroda, O., Witusiewicz, V. T., Gein, S., Röhrens, D., & Hecht, U. (2020). Phase Equilibria in the Al–Co–Cr–Fe–Ni High Entropy Alloy System: Thermodynamic Description and Experimental Study. *Frontiers in Materials*, *7*, 270. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00270

94. Zollinger, J., & Fleury, E. (2020). Influence of Solidification Microstructure on Mechanical Properties of Al0.8CrCuFeNi2 High Entropy Alloy. *Frontiers in Materials*, *7*, 238. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00238

95. Karlsson, D., Marshal, A., Johansson, F., Schuisky, M., Sahlberg, M., Schneider, J. M., & Jansson, U. (2019). Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy – A comparison between selective laser melting and induction melting. *Journal of Alloys and Compounds*, *784*, 195–203. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.267

96. Tang, Z., Huang, L., He, W., & Liaw, P. (2014). Alloying and Processing Effects on the Aqueous Corrosion Behavior of High-Entropy Alloys. *Entropy*, *16*(2), 895–911. https://doi.org/10.3390/e16020895

97. Zhang, J. Y., Xiao, B., Chou, T. H., Cao, B. X., Zhao, Y. L., Liu, B., Huang, K., Yang, S. B., Su, J. C., Liu, Y., & Yang, T. (2023). High-Entropy Alloys: A Critical Review of Aqueous Corrosion Behavior and Mechanisms. *High Entropy Alloys & Materials*, *1*(2), 195–259. https://doi.org/10.1007/s44210-023-00021-z

98. Fu, Y., Dai, C., Luo, H., Li, D., Du, C., & Li, X. (2021). The corrosion behavior and film properties of Al-containing high-entropy alloys in acidic solutions. *Applied Surface Science*, *560*, 149854. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149854

99. Nie, S., Zheng, Z., Qiao, Y., Duan, Y., Cui, J., Mekkey, S. D., Amin, M. A., Melhi, S., Yang, H., Zhou, H., & Zheng, S. (2024). Corrosion behavior of as-cast Al0.75CoCr1.25FeNi high entropy alloy in 0.5 mol/L sulfuric acid. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, *7*(5), 138. https://doi.org/10.1007/s42114-024-00951-1

100. Han, J., Zhang, H., Yuan, H., Zhuo, X., Cai, X., & Qiao, Y. (2024). Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Corrosion Resistance of Al0.75CoCr1.25FeNi High-Entropy Alloys. *Metals*, *14*(9), 1010. https://doi.org/10.3390/met14091010

101. Jiang, J., Sun, H., & Sun, J. (2025). Effect of Heat Treatment on Corrosion of an AlCoCrFeNi2.1 Eutectic High-Entropy Alloy in 3.5 wt% NaCl Solution. *Metals*, *15*(6), 681. https://doi.org/10.3390/met15060681

102. Haciosmanoğlu, M., & Hekimoğlu, A. P. (2026). Production of New Aluminum-Based High-Entropy Light Alloy Al49Zn13Cu11Ni10Si9Mg8 by Conventional Casting Method and Investigation of Some Material Properties of this Alloy.

International Journal of Metalcasting. https://doi.org/10.1007/s40962-026-01956-w

103. Likhatskyi, I. (2025). STRUCTURAL AND PHASE FORMATION IN A MEDIUM-ENTROPY, HIGHALLOYED COMPOSITION OF THE Al-Mg-Si-V-Cr-Mn-Fe-Ni-Cu. *New Materials and Technologies in Metallurgy and Mechanical Engineering*, (3), 6–11. https://doi.org/10.15588/1607-6885-2025-3-1

104. Physico-Techological Institute of Metals and Alloys of NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine), & Likhatsky, I. F. (2024). SNELTING HIGH-ENTROPY AlCuNiFeCr SYSTEM ALLOY BY ARC AND ELECTRON BEAM METHODS. *Casting Processes*, *157*(3), 53–58. https://doi.org/10.15407/plit2024.03.053

105. Likhatskyi, I. F. (2026). Al–Si–Cu–Ni–Zn EXPERIMENTAL MULTICOMPONENT HIGH-ALLOYED ALLOYS. *Casting Processes*, *163*(1), 51–60. https://doi.org/10.15407/plit2026.01.051

106. Zhang, Y., & Zhou, Y. J. (2007). Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys. *Materials Science Forum*, *561–565*, 1337–1339. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1337

107. Takeuchi, A., & Inoue, A. (2010). Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys. *Intermetallics*, *18*(9), 1779–1789. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.06.003

108. Tsai, M.-H., Li, J.-H., Fan, A.-C., & Tsai, P.-H. (2017). Incorrect predictions of simple solid solution high entropy alloys: Cause and possible solution. *Scripta Materialia*, *127*, 6–9. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.024

109. Shi, Y., Yang, B., & Liaw, P. (2017). Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. *Metals*, *7*(2), 43. https://doi.org/10.3390/met7020043

110. Muangtong, P., Rodchanarowan, A., Chaysuwan, D., Chanlek, N., & Goodall, R. (2020). The corrosion behaviour of CoCrFeNi-x (x = Cu, Al, Sn) high entropy alloy systems in chloride solution. *Corrosion Science*, *172*, 108740. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108740

111. Pratskova, S., Samoilova, O., Ageenko, E., Shaburova, N., Ostovari Moghaddam, A., & Trofimov, E. (2022). Corrosion Resistance of AlxCoCrFeNiM (M = Ti, V, Si, Mn, Cu) High Entropy Alloys in NaCl and H2SO4 Solutions. *Metals*, *12*(2), 352. https://doi.org/10.3390/met12020352

112. Song, L., Hu, W., Zhang, X., Liao, B., Wan, S., Kang, L., & Guo, X. (2022). Corrosion Behavior of the AlCoCrFeNi2.1 Eutectic High-Entropy Alloy in Chloride-Containing Sulfuric Acid Solutions at Different Temperatures. *Materials*, *15*(14), 4822. https://doi.org/10.3390/ma15144822

113. Bogdanov, R. I., Vorkel, V. A., Ignatenko, V. E., Gavrushina, M. A., Voennov, A. V., Teplyakova, S. N., Bachurina, D. M., Sevrukov, O. N., & Marshakov, A. I. (2023). Corrosion and electrochemical behavior of CoCrFeNiMo high-entropy alloy in acidic oxidizing and neutral chloride solutions. *Materials Chemistry and Physics*, *295*, 127123. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127123

114. Hou, Y., Dou, B., Xie, C., Sun, F., Rioual, S., Lescop, B., Ogle, K., Miche, A., Gharbi, O., Turmine, M., & Vivier, V. (2025). On the corrosion resistance of the CoCrFeMnNi high entropy alloys in chloride-containing sulfuric acid solutions.

Applied Surface Science, *681*, 161487. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161487

115. Yang, X., & Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, *132*(2–3), 233–238. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021

116. Dong, Y., Lu, Y., Jiang, L., Wang, T., & Li, T. (2014). Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys. *Intermetallics*, *52*, 105–109. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.04.001

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у закордонних наукових періодичних виданнях, що включені в міжнародні наукометричні бази даних «Scopus»:

1. Veis V., Semenko A., Voron, M. Tymoshenko, A. Likhatskyi R., Likhatskyi I., Parkhomchuk Z. Lightweight Fe–Mn–Al–C Steels: Current State, Manufacturing, and Implementation Prospects // Steel research international. – 2025. – 97(2). – pp. 595–611. **(Scopus Q2)**

https://doi.org/10.1002/srin.202400904

Статті у журналах, що включені до переліку фахових видань України:

2. Ворон М. М., Ліхацький І. Ф. Сучасні підходи у створенні високоентропійних та середньоентропійних ливарних алюмінієвих сплавів // Метал та лиття України. – 2022. – №3. – С. 102–107.

https://doi.org/10.15407/steelcast2022.03.102

3. Ліхацький І. Ф. Виплавка високоентропійного сплаву системи AlCuNiFeCr тигельними дуговим та електронно-променевим способами // Процеси лиття. – 2024. – №3(157). – С. 53–58.

https://doi.org/10.15407/plit2024.03.053

4. Likhatskyi I. F. Structural and phase formation in a medium-entropy, highalloyed composition of the Al-Mg-Si-V-Cr-Mn-Fe-Ni-Cu system // New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering. – 2025. – №3. – pp. 6-11.

https://doi.org/10.15588/1607-6885-2025-3-1

5. Ліхацький І. Ф. Експериментальні багатокомпонентні високолеговані сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn // Процеси лиття. – 2026. – №1(163). – С. 51-60.

https://doi.org/10.15407/plit2026.01.051

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Ліхацький І. Ф., Ворон М. М. Розробка ливарних алюмінієвих високоентропійних та середньоентропійних сплавів. XV міжнародна науково-технічної конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні». Київ: «КПІ ім. І. Сікорського». 2023. С. 221–225.

7. Ліхацький І. Ф. Проектування ливарних алюмінієвих сплавів з високою та середньою ентропією. XXI Ювілейноа Міжнародної науково-практичноа конференція «Металеві матеріали, процеси виготовлення та перспективи їх застосування в промисловості України». Київ: ФТІМС НАН України. 2025. С. 26–29.

8. Likhatskyi I. Problems and prospects of obtaining lightweight high- and medium-entropy alloys. IX International Scientific and Practical Conference «The future of science: the latest research and innovations». Stockholm, Sweden. 2026. P. 135–139.

9. Ліхацький І. Ф. Обмеженість інтегральних термодинамічних критеріїв при прогнозуванні фазового стану Al-вмісних багатокомпонентних сплавів. XVI Міжнародна науково-технічна конференція аспірантів та молодих вчених «Наукова весна». Дніпро: НТУ «ДП». 2026. С. 511–513.