

Р.В. ОСТАПЕНКО М.П. СЕМЕНЬКО
Н.М. БІЛЯВИНА

**Кореляція між структурою та властивостями
у високоентропійних сплавах**

2024

УДК 537.621; 537.3; 539.21

*Друкується за рішенням вченої ради фізичного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка*

Рецензенти:

Професор, доктор фіз-мат. наук *Л.В. Однодворець*
Професор, доктор фіз-мат. наук *М.О. Бороровий*

Остапенко Р.В. та ін.

Кореляція між структурою та властивостями у високоентропійних сплавах / Р.В. Остапенко, М.П. Семенко, Н.М. Білявина.

Київ, ФОП, 2024. – 94 с.

Іл. 55, табл. 9, бібл. 151 навз.

Наводяться оригінальні результати, які свідчать про наявність структурних неоднорідностей у високоентропійних сплавах, які будуть утворюватися при виготовленні та дії зовнішніх чинників, залежать від ентропійного внеску, при цьому склад буде близький до номінального. Структурні неоднорідності будуть відображатися на характері розподілу мікротвердості та магнітних характеристик по довжині зразків. Описано формування суперпарамагнітних кластерів не стійких до зовнішніх чинників (відпал, деформація), неоднорідний характер магнітних властивостей по зразках через близькість вмісту елементів складу до перколяційного порогу п'ятикомпонентних систем високоентропійних сплавах. Показано, що внаслідок багатоконпонентності електроопір та інші електричні властивості визначаються композиційним безладом, та розглядаються з точки зору формування кластерних утворень

Для спеціалістів в області фізики металів, фізики конденсованого стану, металургії, металознавства та студентів та аспірантів, що займаються вивченням напрямку: «фізика неупорядкованих систем».

Зміст

Вступ

I. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ЯК НОВИЙ КЛАС МЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ	8
1.1. Високоентропійні сплави та особливості їх будови	8
1.2. Критерії формування високоентропійних сплавів	11
1.3. Методи виготовлення високоентропійних сплавів	15
1.4. Особливості структури високоентропійних сплавів	16
1.5. Магнітні властивості високоентропійних сплавів	18
1.6. Електричні властивості високоентропійних сплавів	20
1.7. Постановка завдання експериментального дослідження	22
II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	23
2.1. Вихідні матеріали та механохімічна обробка	23
2.1.1. Вихідні матеріали	23
2.1.2. Механохімічна обробка	24
2.2. Фізико-хімічні дослідження	25
2.2.1. Методи рентгенівської дифракції	25
2.2.2. Методи оптичної та електронної мікроскопії	26
2.3. Дослідження фізичних властивостей ВЕСів	27
2.3.1. Дослідження магнітних властивостей методом Фарадея	27
2.3.2. Чотирьохконтактний метод дослідження електроопору	29
2.3.3. Вимірювання мікротвердості	30
III СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПАКТНИХ ВЕСів СИСТЕМИ CrMnFeCoNi	31
3.1. Результати дослідження структури ВЕСів системи CrMnFeCoNi	31
3.1.1. Рентгенівське дослідження текстури зразків ВЕСів	31
3.1.2. Дослідження мікроструктури зразків ВЕСів методами оптичної та растрово-електронної мікроскопії.	37
3.1.3. Рентгенівське дослідження спотворень структури ВЕСів	39
3.2. Результати дослідження властивостей ВЕСів системи CrMnFeCoNi	42
3.2.1. Мікротвердість ВЕСів в вихідному стані	42

3.2.2. Магнітні властивості ВЕСів в вихідному стані	45
3.2.3. Електротранспортні властивості ВЕСів у вихідному стані	54
IV ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВЕСу FeCrCoNiMn	60
4.1. Результати дослідження впливу деформації на електричні властивості ВЕСів	60
4.1.1. Вплив на ВЕСи деформації вальцюванням	60
4.1.2. Вплив на ВЕСи деформації волочіння при формуванні дротів	65
4.1.3. К-стан у деформованих ВЕСах	68
4.1.4. Мікротвердість деформованих ВЕСів	70
4.2. Магнітні властивості деформованих ВЕСів	70
V СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВЕСІВ, ОТРИМАНИХ МЕХАНОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ	74
5.1. Результати одержання ВЕСів методом механохімічного синтезу	74
5.1.1. Синтез матеріалу CrFeNiCo	74
5.1.2. Синтез матеріалу FeCrMnCoNi	77
5.2. Магнітні властивості порошків ВЕСів отриманих методом МХ синтезу	Помилка! Закладку не визначено.
Заключення	83
Список використаних джерел	85

ВСТУП

Високоентропійні сплави (ВЕСи) – це перші відкриті системи в яких проявляється незвична функція ентропії. Відомо, що ця функція визначає міру неупорядкованості, але у ВЕСах, і відомих на сьогодні цілої низки системах (оксидів, боридів та ряду інших сполук), ентропія виконує незвичну роль у формуванні певного типу впорядкованої структури.

ВЕСи відомі вже біля 20 років. На відміну від традиційних металевих сплавів, в яких основою слугує переважно один або два компоненти, а інші складові вводяться в невеликих кількостях для модифікації властивостей, ВЕСи містять п'ять і більше металічних компонент, вміст яких близький до еквіатомного, що і забезпечує високу конфігураційну ентропію. Але не зважаючи на таку велику кількість складових ці сплави є однофазними з досить простою (зазвичай ГЦК або ОЦК) структурою. В цьому і полягає роль ентропії, як рушійної сили, що призводить до певного типу впорядкування.

На сьогодні існує ціла низка оглядів по структурі та властивостях ВЕСів, серед яких відмічаються високі механічні властивості, термічна та антикорозійна стійкість, хімічна інертність. Завдяки цьому ВЕСам пророкували перспективи використання в якості, перш за все, конструкційних матеріалів. Щодо інших властивостей, то перспективи використання таких сплавів тільки розглядалися, а їх конкуренція в цьому відношенні з традиційними сплавами ще досить слабка. Перш за все, це стосується електричних та магнітних властивостей таких матеріалів, які хоча і досліджувалися, але їх трактування досить спрощене і містить велику кількість протиріч.

Хоч і ці матеріали характеризуються досить високими, важливими для практики, властивостями, зокрема механічними, застосування ВЕСів в якості технологічних елементів зустрічається досить рідко, особливо для масивних виробів. Однією із причин обмеження технологічного використання масивних матеріалів із ВЕСів є їх специфіка виготовлення: на сьогодні основним методом виготовлення є метод електродугового топлення з порівняно швидким охолодженням у злитки невеликого розміру.

Недавні роботи показали, що сплави, які розглядаються як однофазні ВЕСи, насправді характеризуються метастабільним станом. Навіть в добре відомому та вивченому ВЕСі складу FeCrMnCoNi встановлено наявність послідовного випадання різних фаз при порівняно низьких температурах. Ці та деякі інші результати вказують на те, що тонка структура ВЕСів не завжди буде відповідати структурі, притаманній повністю неупорядкованому розчину.

Добре відомо, що низка властивостей матеріалів визначається не тільки складом, але і структурними особливостями на різних масштабних рівнях. Так на макрорівні властивості визначаються флуктуаціями складу в кристалітах, різною текстурою зразків та наявністю різних домішкових фаз. На мікрорівні властивості можуть визначатися різним характером ближнього впорядкування,

що цілком може бути притаманним багатокомпонентній системі. В загальному, можуть виникати нанообласті або кластерні утворення, в яких характер ближнього впорядкування відрізняється від впорядкування в структурі сплаву. Саме така ситуація досить часто спостерігається в аморфних сплавах, де особливості кластерної будови при легуванні таких сплавів певними елементами дає можливість обґрунтувати ряд магнітних та електричних властивостей. Такий підхід до аналізу властивостей ВЕСів застосовується досить рідко, і в більшості випадків їх розглядають лише з точки зору однорідної структури твердого розчину.

Крім цього, слід зважити на той факт, що при умові практичного використання ВЕСів для різних цілей, в процесі виготовлення з них виробів, у сплавах завжди виникатиме структурний стан далекий від рівноважного, що при умові метастабільності такого стану однозначно призведе до відхилення від структури однофазного твердого розчину. Слід також зважити, що специфіка одержання однофазної структури з ВЕСів передбачає довготривалі, гомогенізуючі відпали. Проте, в перспективі практичного використання економічно доцільним є одержання матеріалу зі структурно нестабільного стану, коли, наприклад, одержані злитки розрізаються на заготовки потрібної форми та розмірів, а з останніх формується необхідний виріб (шляхом вальцювання, волочіння, кування тощо). Проте, як структура самого злитку, так і особливості структури проміжних заготовок вивчені досить слабо, не говорячи про її зв'язок з різними властивостями та характеристиками кінцевого виробу.

Отже, на цей момент порівняно мало увага приділяється дослідженню неоднорідностей у ВЕСах за рахунок різного характеру впорядкування, досить мало досліджень структурного стану зразків безпосередньо після виготовлення, досить обмежена інформація про електричні та магнітні властивості (особливо при температурах вищих за кімнатну). Все це і обумовлює актуальність матеріалу, викладеного в цій монографії.

Автори висловлюють подяку колегам, в співпраці з якими було отримано наведені тут результати, – доктору фізико-математичних наук О.І. Наконечній, кандидатам фізико-математичних наук О.І. Бошку, А.М. Курилюк, П.О. Тесельку, інженерам С.М. Науменко та Ю.П. Мазуру.

Автори будуть вдячні читачам за слушні зауваження та побажання.

I. ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ ЯК НОВИЙ КЛАС МЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Високоентропійні сплави (далі позначено як ВЕСи) це, як правило, еквімолярні металічні системи, що включають до свого складу 5 та більше компонент і мають досить просту кристалічну структуру (в основному на базі ОЦК чи ГЦК ґраток). Тобто, еквімолярний склад багатокомпонентного сплаву і є основною відмінністю ВЕСів від традиційних сплавів, основу яких складають один - два компоненти, а інші, малі за вмістом компоненти є легуючими. Зазначені вище характеристики ВЕСів призводять до виникнення в них деяких особливих властивостей,

В цьому розділі стисло подані літературні відомості щодо особливостей будови, основних фізичних властивостей (магнітних та електричних) та методів одержання високоентропійних сплавів.

1.1. Високоентропійні сплави та особливості їх будови

Створення так званих високоентропійних сплавів (ВЕСи) склало альтернативу класичному підходу до проектування нових металічних сплавів. Відомості про такі сплави з'явилися ще в 1996 року, проте інтенсивне їх дослідження почалося пізніше після незалежних публікацій Cantor et al. [1] та Yeh et al. [2].

Як вже зазначалося, на відміну від традиційних сплавів, ВЕСи містять щонайменше п'ять рівних за складом компонентів (рідко до них відносять й чотирьохкомпонентні сплави). Результатом сплавлення таких компонент є утворення однофазного твердого розчину з простими ГЦК, ОЦК та рідше ГЦУ структурами.

Автори роботи [3] запропонували 4 основні аспекти, що характеризують специфічні особливості ВЕСів, а саме, це термодинамічний ефект високої ентропії, кінетичний ефект повільної дифузії, структурний ефект сильного спотворення ґратки та ефект коктейлю. Зазначені особливості дуже стисло описані нижче.

Високоентропійний ефект. Вважається, що основним фактором, який обумовлює формування кристалічної структури ВЕСів є високе значення ентропії змішування. Умовно приймається, що ентропія змішування має становити $\Delta S_{mix} \geq 1,61R$, що відповідає ентропії змішування еквіатомного, п'ятикомпонентного сплаву. Як вважається, саме таке високе значення ентропії змішування і стабілізує фазу твердого розчину [3]. Відомо, що згідно класичних

уявлень основу твердого розчину складає один елемент, який зветься розчинником, а всі інші є розчиненими елементами. Проте у ВЕСах вкрай важко, або неможливо диференціювати поняття елемент-розчинник і розчинений елемент, тобто, усі компоненти ВЕСу є рівноцінними.

Ефект сповільненої дифузії. З класичної теорії відомо, що багато процесів, які відбуваються в металах і сплавах при підвищених температурах, пов'язані з дифузією, яка обумовлює перенесення атомів речовини та спричиняє зміну концентрації компонентів в окремих зонах сплаву. Серед механізмів дифузії найбільш інтенсивно протікає той, для якого величина енергетичного бар'єру (енергії активації) найменша. В твердих розчинах заміщення цей механізм дифузії є вакансійним [4].

В той час, як вважається, для високоентропійних багатокомпонентних сплавів властивим є ефект сповільненої дифузії [1,3]. Такий висновок було зроблено авторами [3] на основі порівняння коефіцієнтів дифузії чистих металів, сталей та ВЕСів, в результаті чого показано, що серед згадуваних матеріалів ВЕСи мають найменші значення величин швидкості дифузії. Саме цей ефект був використаний в роботі [2] для пояснення утворення нанорозмірних зерен сплаву CuCoNiCrFe , розмір яких складає приблизно 7-50 нм. За даними авторів [5] сповільнена дифузія також є основним фактором, що впливає на збереження нанорозмірного стану навіть після тривалого відпалу сплаву AlCrMoSiTi . В роботі [1] зазначено, що саме ефект повільної дифузії обумовлює утворення нанокристалів, аморфних фаз та мікроструктурної стійкості при затвердінні сплаву, а також посиляються на високі значення енергії активації і складності процесу дифузії у ВЕС твердому розчині заміщення.

Проте, дослідями зі сплавами складу $\text{CoCrFeMn}_{0.5}\text{Ni}$, які проводилися в [6,7], було показано, що значення коефіцієнту дифузії в них не сильно відрізняється від типових ГЦК сплавів та чистих металів.

Ефект сильного спотворення ґратки. Цілком природне, що високоентропійним сплавам властиве сильне спотворення кристалічної ґратки, оскільки атомні розміри формуючих їх елементів можуть сильно відрізнятися. Такі спотворення у ґратках ВЕСів виражені значно сильніше ніж у ґратках звичайних сплавів. Більше того, за даними авторів [8] ці спотворення збільшуються разом зі збільшенням кількості елементів в сплаві, що в свою чергу впливає на надмірне значення конфігураційної ентропії [9]. Спотворення ґратки, викликане різницею атомних розмірів, може впливати і на термодинамічну стійкість [10]. Вважається також, що висока напруженість кристалічної ґратки веде до зміщення атомів компонентів з їх ідеальних положень (Рис 1.1, 1.2).

Найявне значне спотворення ґратки ВЕСів проявляється в їх надвисокій міцності, високій зносостійкості та значній стійкості до окислення [2,8,11-13], а також в зменшенні інтенсивності рентгенівських піків [8,14,3]. Так, в роботі [15] на прикладі сплаву CuNiAlCoCrFeSi було показано зменшення інтенсивностей дифракційних рентгенівських піків зі збільшенням компонент сплаву від 1-го до 7-ми.

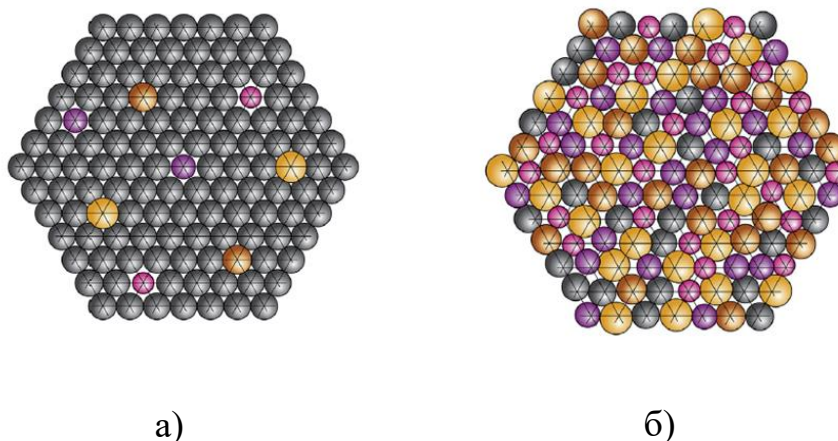


Рис 1.1. Вплив різниці атомних розмірів на позиції атомів: а) в розбавленому розчині, б) в багатокомпонентному розчині без домінуючих елементів. [9].

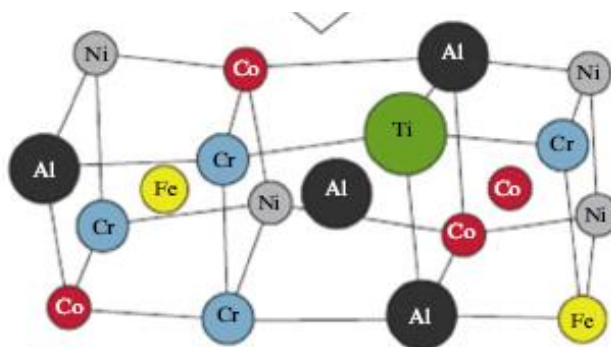


Рис 1.2. Спотворення кристалічної ґратки при утворенні BECu CrFeCoNiAl [60].

Проведене дослідження BECів CuNiAlCoCrFeSi показало [15], що наявне зменшення інтенсивностей рентгенівських відбиттів суттєвіше, ніж це передбачено впливом теплових ефектів. Схематичний вплив спотворень кристалічної ґратки на інтенсивність рентгенівських променів зображено нижче на рис 1.3.

Ефект коктейлю. Цей ефект вперше був описаний Ranganathan [11] для трьох класів сплавів, що мають складну будову, а саме, для об'ємних металевих стекол, для металевих гум та для високоентропійних сплавів. Суть цього ефекту полягає в тому, що внаслідок змішування багатьох елементів, такі матеріали набувають неочікуваних властивостей, які неможливо отримати в традиційних сплавах. Вважається, що ефект коктейлю є наслідком простого синергізму компонент сплаву (BECу), внаслідок чого в разі покращуються його вихідні характеристики. Тобто ефект коктейлю відкриває науковому співтовариству напрям на пошук нових комбінацій та різновидів багатокомпонентних BECів, властивості яких можна регулювати шляхом зміни їх складу. Наприклад, в роботі [2] встановлено, що зі зміною вмісту Al в складі BECu CoCrCuNiAl_x спостерігалася поступова зміна твердості та мала місце еволюція фазового

складу від ГЦК твердого розчину до суміші ГЦК та ОЦК та врешті решт до чистого ОЦК твердого розчину. Схожа зміна фазового складу відбувається і в ВЕСах $\text{CuCoCrAl}_x\text{Fe}$ в [16].

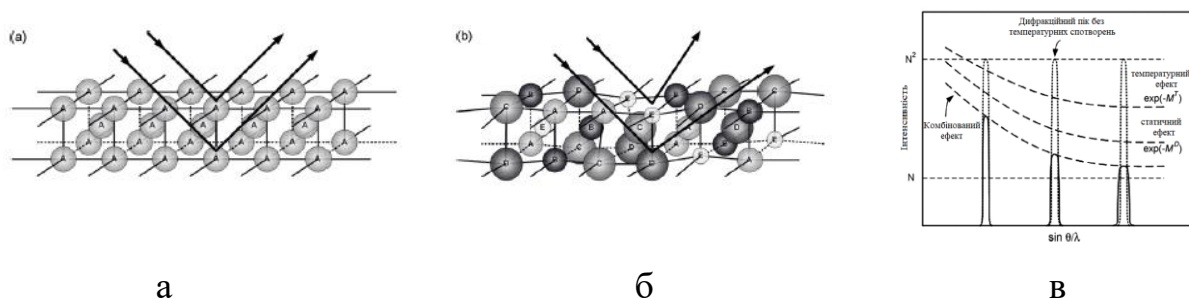


Рис.1.3 Схематична ілюстрація впливу спотворень ґратки на рентгенівські дифракційні спектри: (а) ідеальна ґратка; (б) спотворення ґратки внаслідок утворення твердого розчину з елементів з різними розмірами; (в) вплив температури та статичних спотворень на дифракційні максимуми [15].

1.2. Критерії формування високоентропійних сплавів

Згідно правила Гіббса [17], максимальна кількість у сплаві фаз P при рівноважних умовах та при постійному тиску визначається виразом:

$$P = C + 1 - F, \quad (1.1)$$

де C – кількість компонент, F – максимальне число ступенів вільності,

Тобто, у випадку багатокомпонентних сплавів, кількість утворених фаз повинна бути досить значною. Саме це і спостерігається в більшості традиційних металічних систем. Однак, як було встановлено в роботі [18], у деяких багатокомпонентних сплавах (ВЕСах), зокрема у сплаві FeCoNiCrMn , формується не суміш інтерметалічних фаз, а однофазний твердий розчин з простою ОЦК або ГЦК (іноді ГЦУ[19]) ґраткою, або ж суміш лише двох фаз [20,21].

Ентропія змішування в загальному випадку визначається виразом:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln c_i, \quad (1.2)$$

де c_i – концентрація i -го компоненту,

При значній кількості компонент N своє максимальне значення ентропія змішування набуває у випадку еквіатомного сплаву, тобто при однакових значеннях c_i [22]. В цьому випадку ентропія змішування дорівнює:

$$S_{mix} = -RN \ln N \quad (1.3)$$

Тобто, з рівнянь (1.2) та (1.3) випливає, що у ВЕСах ентропія змішування набуває максимального значення [23] (Рис. 1.4).



Рис. 1.4. Залежність ентропії змішування від кількості елементів в еквіатомному сплаві [23]

Для традиційних сплавів та чистих металів ентропія змішування, як відомо, складає $\approx 1R$. Якщо вважати, що для ВЕСів $n \geq 5$, то абсолютне значення ентропії змішування для них повинне перевищувати величину:

$$|\Delta S_{mix}| \geq 1,61R \text{ або } |\Delta S_{mix}| \geq 13,38 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (1.4)$$

(окремо для $n=4$, що приймається іноді за нижню межу „високоентропійності” сплаву, $|\Delta S_{mix}| = 1,39R$).

Однак експериментальний досвід показує, що не всі багатоконпонентні сплави утворюють просту структуру твердого розчину типу ВЕСів. Отже, умова (1.4) – це лише необхідна, а не достатня умова стабільності таких сплавів. Так, в роботі [24] проведено дослідження формування сплавів системи CoCrFeMnNi, в яких Co, Cr, Fe, Ni поступово замінювали на V, Ti, Cu та Mo, відповідно. При цьому, якщо сам сплав CoCrFeMnNi є досить відомим ВЕСом з однофазним ГЦК твердим розчином, то сплави отримані в результаті такого заміщення, є багатofазним, незважаючи на однакову ентропію змішування окремих пар компонентів.

Існування тієї чи іншої фази визначається її термодинамічними потенціалом Гібса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.5)$$

де ΔH – ентальпія, а ΔS – ентропія, T - температура.

Окрім ентропії змішування (1.2), існують і інші параметри, що можуть використовуватися в якості критеріїв утворення ВЕСів. Серед них:

а) Різниці атомних радіусів:

$$\delta r = \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \quad (1.6)$$

де, c_i та r_i це вміст та атомний радіус i -го елементу, відповідно, $\bar{r} = \sum c_i r_i$ - середній атомний радіус.

б) Ентальпія змішування (рівняння Мієдеми [22]):

$$\Delta H_{mix} = \sum \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (1.7)$$

де Ω_{ij} – концентраційно-залежний параметр взаємодії між i -тим та j -м елементом в моделі напіврегулярних твердих розчинів, що визначається з рівняння: $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{ij}^{mix}$, ΔH_{ij}^{mix} – ентальпія змішування між i -тим та j -м елементом.

в) Параметр Ω , що відображає відношення ентальпійного та ентропійного внесків:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (1.8)$$

Де $T_m = \sum c_i T_{mi}$ – середня температура топлення, а T_{mi} – температура топлення i -го компонента.

г) Абсолютна різниця електронегативностей:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}, \quad (1.9)$$

та пов'язана з нею відносна величина:

$$\delta\chi = \sqrt{\sum c_i (1 - \chi_i / \bar{\chi})^2}, \quad (1.10)$$

В цих рівняннях χ_i – електронегативність (Паулівська) i -го компонента, $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i$ – середня електронегативність.

д) Середня концентрація валентних електронів:

$$Z = \sum Z_i c_i, \quad (1.11)$$

де Z_i – кількість електронів у зовнішній оболонці.

Хоча зазначені вище параметри встановлені емпіричним шляхом вони мають певне наукове обґрунтування. Так, перший параметр, що визначає можливість утворення ВЕСів, по суті є параметром Юм-Розері, відповідність якому є необхідною умовою утворення твердих розчинів в звичайних бінарних металічних сплавах [27]. Вважається, що зазвичай твердий розчин може утворюватися при різниці атомних розмірів $\delta r \leq 15\%$, проте для ВЕСів, ця величина складає $\delta r \leq 6,6\%$ [28].

Традиційне для обчислення ентальпії змішування сплавів ΔH_{mix} використовуються ентальпії змішування подвійних пар його компонентів, тобто величин ΔH_{ij}^{mix} , що наведені в [29,30]. Відповідно до даних авторів [30], твердий розчин утворюється, коли значення ΔH_{mix} знаходиться в межах від -15 до 5 кДж/моль.

Параметр Ω (рівняння (1.8)) відображає той факт, що структура ВЕСу буде стабільною у випадку, якщо ентропійний внесок буде переважати (стабілізувати структуру) ентальпійний внесок. Згідно даних авторів [30] значення Ω повинно бути в межах $1.1 \leq \Omega \leq 229.8$.

Наступним параметром є різниця електронегативностей атомів компонентів [27]. Вважається, що велика різниця електронегативностей сприяє утворення інтерметалічних сполук, проте для формування твердого розчину ця різниця повинна бути незначною [31,32]. Вважається, що межами, при яких формуються ВЕСи, є $3 < \delta\chi_{\text{Alen}} < 6$. Щодо інтерметалідів, то відповідно до [32] при $\Delta\chi < 0,117$, формування цих фаз виключається, при $0,117 < \Delta\chi < 0,133$ – їх формування за певними умовами можливе, але при $\Delta\chi > 0,133$ – інтерметалічні фази завжди присутні у системі.

Наступним критерієм, що визначає умови утворення ВЕСів, є середня концентрація валентних електронів Z , до якою включені всі електрони з зовнішньої оболонці атома (1.11). Досить часто поряд з параметром Z розглядають і інший параметр e/a – середню концентрацію валентних електронів [31]. Враховуючи той факт, що конкретне поняття валентності для перехідних металів має певну невизначеність, то автори [33] пропонують для передбачення можливості утворення ВЕСів використати лише параметр Z . Відповідно до роботи [33], при $Z \geq 8$ ВЕС має утворити ГЦК ґратку, а при $Z < 6,87$ – ОЦК ґратку. Більш широкий інтервал по значенню параметра Z запропоновано в роботі [34], а саме, при $4,33 < Z < 7,55$ повинна утворюватися ОЦК структура ВЕСу, а при $7,80 < Z < 9,50$ – ГЦК.

В таблиці 1.1 усі розглянуті вище параметри узагальнені. Але необхідно відмітити, що не зважаючи на велику кількість робіт, присвячених дослідженню критеріїв формування та стабільності ВЕСів [22,26-34], відповідність жодному з цих параметрів гарантії утворенню твердого розчину заміщення типу ВЕС не дає.

Таблиця 1.1 Емпіричні параметри, відповідність яким сприяє формуванню ВЕСів

Параметр	Умова
ΔS_{mix}	≥ 13.38 Дж/моль·К
ΔH_{mix}	> -10 кДж/моль та < 5 кДж/моль
Ω	$\geq 1,1$
Z	≥ 8 ГЦК, < 6.87 ОЦК
δr	≤ 6.6 %.

1.3. Методи виготовлення високоентропійних сплавів

Спосіб виготовлення ВЕСів зазвичай залежить від вихідних матеріалів і умов, при яких планується отримати дані сплави (наприклад, з рідкого, твердого або газоподібного стану). Найбільш поширеним способом для виробництва масивних зразків ВЕСів є метод електродугової плавки, який базується на плевленні вихідної шихти в атмосфері аргону. Але для деяких легкоплавких металів (наприклад, плавка Mg або Zn в присутності тугоплавкого Ti) цей метод непридатний [11]. Рідше застосують метод індукційної плавки або деякі інші [35].

Важливим технологічним параметром одержання ВЕСів цими методами є швидкість охолодження, оскільки цей параметр впливає на мікроструктуру зливка [36]. Відомі дані про застосування для ВЕСів методу спінінгування з розплаву [36], який при високих швидкостях охолодження (10^5 - 10^6 K/c) традиційно використовується для виготовлення аморфних сплавів [37]. Наявна також інформація [38] про отримання ВЕСів методом Бриджмана-Штокбергера [18], який зазвичай застосовується для вирощування монокристалів.

Особливі властивості ВЕСів, такі як висока корозійна стійкість, висока міцність, тощо, сприяли апробації нанесення з цих матеріалів плівок. Так, в роботі [39] повідомляється про успішне виготовлення високоентропійних покриттів $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Si}_z\text{AlTi}_{0.2}$ методом термічного розпилення, а в роботі [40] покриття 6FeNiCoCrAlTiSi було виготовлене методом лазерного напилення. Методом магнетронного напилення було вдало синтезовано плівки $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$ та $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$ [41,42].

Одним з перспективних сучасних методів є також **механохімічний (MX) синтез ВЕСів**, який відбувається обробкою вихідної шихти в планетарному млині і здійснюється при кімнатних температурах [26,43-56,57]. При характерних для цього методу температурах інтенсивна деформаційна дія на речовину з боку устаткування реактора супроводжується передачею їй великої кількості енергії, в результаті чого формуються особливі локально неоднорідні стани, які зумовлені насиченням речовини дефектами та високими напруженнями на малих субмікро- та наномасштабних елементах структури. Створення в речовині сукупності зазначених локальних напружених станів викликає протікання двох процесів, а саме, *бездифузійного* колективного зсуву атомів і процесу *аномальної низькотемпературної дифузії* невідпорядкованого переміщенням атомів на відстані, значно більші за міжатомні, в результаті чого утворюються тверді розчини (сполуки), отримати які іншими методами буває неможливо [58,59].

Проте аналіз даних робіт [26,43-57] показує, що MX синтез ВЕСів зазвичай відбувається протягом тривалого часу. Так, для сплаву AlFeMgTiZn час синтезу за даними [48] складає 10 год, або 160 годин за даними [47]. Дослідження кінетики формування сплавів показує, що по мірі збільшення кількості

компонентів шихти час, необхідний для формування однофазної структури ВЕСів, зростає [46,50].

1.4. Особливості структури високоентропійних сплавів

Схематичне розміщення атомів у ВЕСах з ОЦК або ГЦК кристалічними структурами показано на Рис. 1.5, а,б [8].

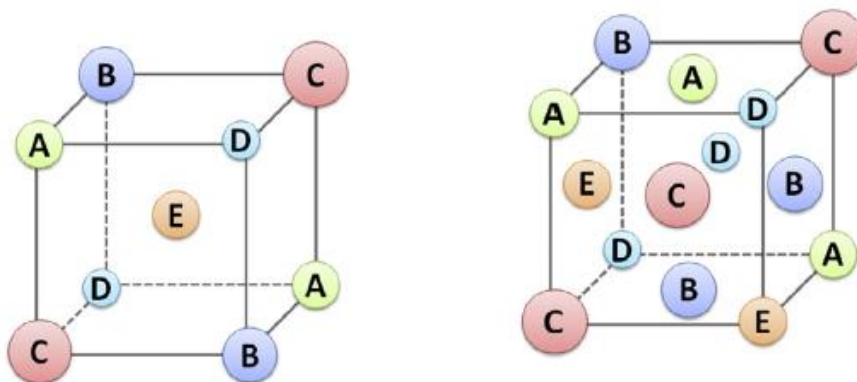


Рис. 1.5 Кристалічні структури ОЦК (а) та ГЦК (б) п'ятикомпонентних високоентропійних сплавів [8]

Проте, як вже згадувалося вище, при утворенні структури ВЕСів їх кристалічні ґратки дещо деформуються (Рис. 1.2). Наявність таких спотворень дає можливість порівнювати структуру ВЕСів зі структурою паракристалів- об'єктів перехідного стану від аморфної до кристалічної речовини [61]. Розвинута авторами [62] теорія паракристалів дає можливість пояснити дифракційні ефекти квазіперіодичних структур, таких як натуральні і синтетичні волокна, невідпорядковані шаруваті структури (графітізоване вугілля), квазікристали (Mn-шпінелі і сплави Fe-Al), стекла та рідкі метали [62-68]. Порівняння спотворень, наявних в структурах пара кристалів, зі спотвореннями в структурах кристалічних та аморфних сплавів ілюструє Рис.1.6.

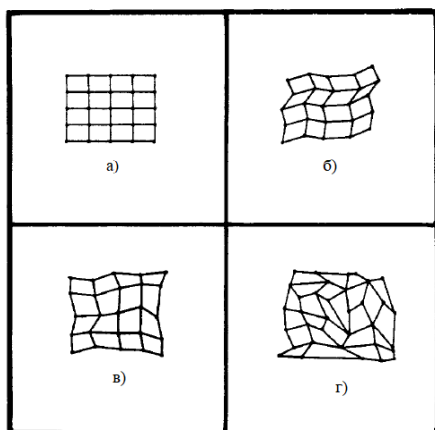


Рис.1.6. Схематичне зображення плоских сіток в структурі кристалу (а), ідеального паракристалу (б), реального паракристалу (в) та аморфного матеріалу (г) [68].

Рентгенівські та нейтронографічні дослідження [69] свідчать, що дальнє впорядкування у ВЕСах зазвичай відсутнє. Так, Рис.1.7 показує теоретично можливе впорядкування у сплаві NiCoFeCr (б,в) та наявне хаотичне розміщення в ньому атомів (а).

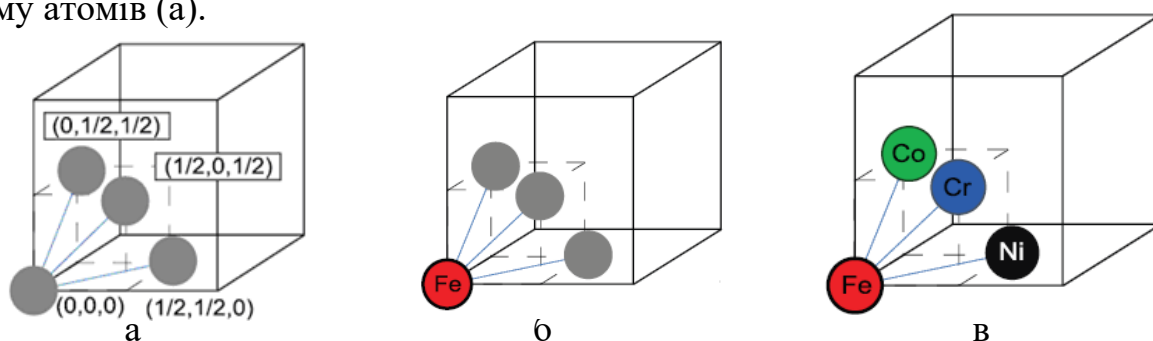


Рис.1.7. ГЦК комірка чотирьох компонентного NiCoFeCr ВЕСу: випадкове розміщення атомів в твердому розчині (сірі кульки - «усереднений» атом) (а); L_{12} впорядкована $FeNi_3$ структура, (сірі атоми – атоми Ni у $FeNi_3$, або суміш атомів Ni Co та Cr) (б); повністю впорядкована структура (в) [69].

На основі результатів досліджень магнітних властивостей сплаву NiCoFeCr [70] було зроблено припущення, що наявні магнітні фрустрації роблять енергетично вигідною структуру, в якій атоми хрому намагаються оточити себе атомами Ni, Co та Fe, магнітні моменти яких антиферомагнітно впорядковані відносно атомів Cr. В цьому випадку повинна би мати місце структура L_{12} (Рис. 1.7,б), де замість атомів Fe знаходяться атоми хрому.

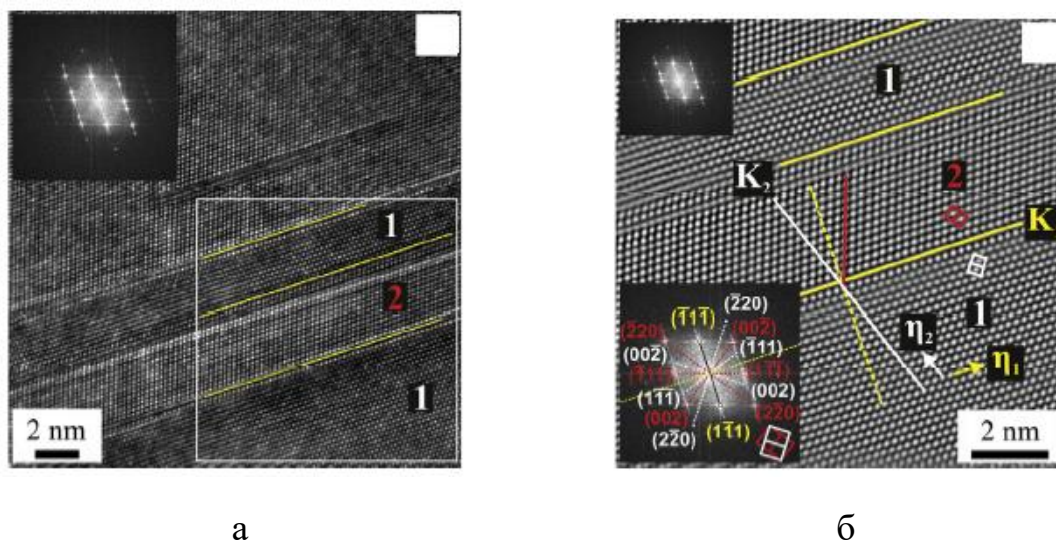


Рис.1.8. Результати високороздільної електронної мікроскопії, одержані для сплаву CrFeCoNiMn, деформованого до 20.2% при 77 К: а) оригінальне зображення; б) зображення прямокутної області після її обробки за допомогою Фур'є-фільтру [71]

В цілому ж питання наявності чи відсутності якогось особливого порядку у ВЕСах на сьогодні є відкритим. Так, дослідженням сплаву CrFeCoNiMn, деформованого до 20,2% при 77 К, методом високороздільної електронної мікроскопії специфічного характеру ближнього порядку начебто не виявлено (Рис.1.8).

Експериментальні дослідження свідчать також і про неоднорідність складу ВЕСів. Так, дослідження ВЕСу системи CrFeCoNiMn показує, що при його охолодженні з розплаву та утворенні дендритної структури формуються збагачені CrFeCo дендрити, в той час як міждендритні області збагачені MnNi [72]. Аналогічну наявність неоднорідності в ВЕСах систем CuCrFeNiMn та CoCuFeNi виявили автори [73-75].

1.5. Магнітні властивості високоентропійних сплавів

Відомо, що ВЕСи, які містять магнітні елементи Fe, Co і Ni із сумарним вмістом вище ніж 50 ат.%, можуть виявляти феромагнітні, парамагнітні і навіть суперпарамагнітні властивості [9,18,76]. Серед цих матеріалів слід відзначити ВЕСи, синтезовані на базі систем Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti [77-85]. На даний час досліджені магнітні властивості таких ВЕСів як: FeCoNi(Al,Si)_x [85-87], CoCrFeNiCu [70,77,88], CoCrFeNiTi [84,89], CoCrFeNiGe [90], CoCrFeNiCuAl [110-112,91-92], CoCrFeNiTi [77], CoCrFeNiTiAl [84], CoCrFeNiAlNb_x [83,93], CoCrFeNiAlV_x [94,95], AlCoCrFeNiCuW та AlCoCrFeNiCuWZr [92], FeNiCuMnTiSn_x [82], а також FeCoNiCuMn, FeCoNiCuAg, FeCoNiCuPt та FeCoNiCuMo [96].

Більшість з наведених вище ВЕСів містить в своїй основі простий потрійний еквіатомний сплав FeCoNi з ГЦК-структурою [85], який характеризується намагніченістю насичення $M_s = 151$ емо/г [86] (M_s для чистого Fe становить 218 емо/г, а для чистого Ni - 55 емо/г [98]). За даними спіноляризованих ab-initio обчислень, локалізовані магнітні моменти у сплаві FeCoNi складають 2,65 μ_B , 1,66 μ_B та 0,62 μ_B для Fe, Co та Ni, відповідно. а обчислена намагніченість насичення сплаву FeCoNi дорівнює 1,622 Т, що дещо вище, ніж його експериментальне значення 1,315 Т.

Низка робіт присвячена дослідженню магнітних властивостей ВЕСів, склад яких є комбінацією магнітних атомів Fe, Co та Ni з Cr [70,79,80,89,97,99]. Так, при кімнатній температурі сплав FeCoNiCr є парамагнетиком з температурою Кюрі $T_C = 120$ К [79,80], а при температурах нижче T_C цей сплав має стан спінового скла з температурою замерзання близькою до 35 К [80].

Парамагнітний стан притаманний і сплавам складу FeCoCr_xNi з меншим вмістом хрому [97]. Автори роботи [97] також відмічають, що добавки Cr зменшують температуру Кюрі сплаву, а максимальне значення $T_C = 100$ К має саме ВЕС еквіатомного складу FeCoNiCr. Основною причиною послаблення магнетизму сплаву FeCoNi при додаванні Cr автори роботи [70] бачать у антипаралельному розміщенні локальних магнітних моментів Cr, відносно

моментів Fe, Co та Ni, а автори роботи [97] вважають, що причиною послаблення магнетизму є зменшення обмінної взаємодії.

Проте магнітні властивості сплаву FeCoCr_xNi залежать не тільки від складу, що варіюється зі зміною вмісту Cr, але і від структури одержаного ВЕСу, обумовленою способом його отримання, та від його подальшої термообробки [97,70]. Так, литий або відпалений ВЕС системи FeCoCrNi має вдвічі менший магнітний момент ніж магнітний момент ВЕСу, одержаного холодним сплавлянням (методом МХ) [70], що пояснюється впливом структури отриманих сплавів на його магнітне впорядкування. Зокрема, як показано в роботі [100], розчин феромагнітного заліза з малими добавками антиферомагнітного хрому має енергетичну схильність до сегрегації.

Додавання Al до ВЕСу системи CoCrFeNi перетворюють його з однофазної ГЦК структури в двофазний ОЦК+В2 сплав [79,101], при цьому ОЦК фаза збагачена Co, Cr та Fe, в той час як В2 фаза збагачена Al або Al та Ni. Тобто, саме ОЦК фаза є носієм феромагнетизму. Внаслідок двофазності ВЕСу складу CoCrFeNiAl_2 температура Кюрі та намагніченість насичення цього сплаву сильно залежать від термообробок [80].

Додавання Pd до ВЕСу системи CoCrFeNi його кристалічну структуру не змінює, а сплав стає феромагнітним [80,102]. Тобто, ВЕСи CoCrFeNiPd та CoCrFeNiPd_2 мають ГЦК ґратки, а їх T_C зростає від 0 K для сплаву CoCrFeNi (парамагнітний стан) та до 440 та 503 K для сплавів CoCrFeNiPd і CoCrFeNiPd_2 , відповідно.

Магнітні властивості отриманого різними методами ВЕСу системи FeCrCoNiMn вивчені в [85,88,103,104]. Показано, що нижче 25 K він може виявляти стан спінового скла та мати два магнітні переходи. При цьому перший відбувається при температурі 93 K і характеризує перехід до стану спінового скла, а другий, який відбувається при 38 K, це перехід до феромагнітного впорядкування.

Експериментальні результати доповнюють наявні дані теоретичних розрахунків. Зокрема, не безпідставно вважається, що антипаралельне розміщення локальних магнітних моментів Cr по відношенню до моментів Fe, Co та Ni є основною причиною послаблення магнетизму сплаву FeCoNi при додаванні до нього Cr [85]. Розрахунки також показують, що наслідком впорядкування є зменшення магнітного моменту сплаву FeCoNiCr з 2,59 μ_B для невпорядкованого стану до 0,94 μ_B для впорядкованої $L1_2$ структури.

Теоретичні розрахунки були виконані для ВЕСу системи CoCrFeNiMn в роботі [104]. Показано, що незалежно від початкової конфігурації локальних моментів атомів, магнітні моменти, зв'язані з атомами Cr, розміщуються антипаралельно по відношенню до сумарного магнітного моменту їх першої координаційної сфери. Обчислення ab initio додатково показують, що магнітні моменти атомів Fe і Mn залишаються в межах від 1,5 до 2 μ_B , в той час як локальний магнітний момент атомів Ni компенсується.

В роботі [105] теоретичні обчислення для ВЕСу системи CoCrFeNiMn були виконані для існуючих в них фаз зі структурами типів ГЦУ, ГЦК та ОЦК. Показано, що для всіх розглянутих структур повне феромагнітне впорядкування є енергетично нестабільним, але передбачається ферімагнітний стан, в якому атоми Cr впорядковані антиферомагнітно до феромагнітно впорядкованих атомів Fe, Co, і Ni. Атоми Mn також виявляють антиферомагнітне впорядкування в ГЦК та в ГЦУ структурах.

Теоретичні обчислення електронної структури впорядкованого сплаву CoCrFeNi проводились в роботі [89]. Встановлено, що атом Fe має магнітний момент $\sim(1.8-2.0)$ μ_B , в той час як атоми Ni магнітних моментів не мають, а магнітний момент атому Co залежить від типу ВЕСу. Теоретичні розрахунки для сплаву CoCrFeNiMn [105] показують його парамагнітний стан, а розрахунки для сплаву CoCrFeNiPd [106] передбачають його феромагнітні властивості.

1.6. Електричні властивості високоентропійних сплавів

Результати досліджень електричних властивостей найбільш поширених ВЕСів представлені в роботах [76,79,85,99,107-110]. Аналіз наявних в цих роботах даних показує, що питомий електроопір ρ вивчених ВЕСів досить значний і лежить в межах від 100 до 220 мкОм·см. Ця величина є більшою за питомий опір традиційних металевих сплавів і є наближеною до ρ аморфних металевих сплавів. Крім цього, ВЕСи мають малі величини ТКО, які лежать у межах від 10^{-3} до 10^{-4} K^{-1} .

Найбільшу увагу приділено дослідженню електричних властивостей ВЕСів системи $Al_xCoCrFeNi$ [107,79,99], для яких при зростанні вмісту Al характерна еволюція кристалічної структури за схемою ГЦК \rightarrow ГЦК+ОЦК \rightarrow ОЦК [33], а значення питомого електроопору корелюють із вмістом в сплаві алюмінію [99]. Конкретніше, із ростом параметру x провідність σ в однофазних областях цих ВЕСів монотонно зменшується, а ρ , відповідно, зростає. Крім цього, σ для ВЕСів з ОЦК фазою більша за σ ВЕСів з ГЦК фазою [99]. Температурна залежність електричного опору в температурному інтервалі 300÷400 К лінійна для всіх ВЕСів $Al_xCoCrFeNi$ [99]. Виміряні різними авторами при 300 К значення питомого електроопору для ВЕСів даної системи різняться та складають: 119,9 мкОм·см для $Al_{2.08}CoCrFeNi$ [106] або 156 мкОм·см для $Al_2CoCrFeNi$ [99].

На основі проведених досліджень автори роботи [107] зробити висновок про те, що температурна залежність електроопору $\rho(T)$ в температурному інтервалі 4.2-360 К має загальний вигляд із різною температурною залежністю діючих коефіцієнтів:

$$\rho = \rho_0 + A \ln T + BT^2 + CT^3 + DT, \quad (1.12)$$

де A – обумовлений Кондо-ефектом, B – магнітними ефектами, C та D – низько- та високо-температурні фононні внески, відповідно

Температурні залежності $\rho(T)$ досліджені авторами роботи [79] для ВЕСів системи $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) в литому стані (**C**), після їх гомогенізації (**H**) та деформовані прокаткою (**D**). Залежність ρ_{300} від x для гомогенізованих сплавів **H** [79] зображено на Рис. 1.9. На цьому ж рисунку подано залежність σ_{300} від x за даними роботи [99]. Видно, що незважаючи на однакові режими термообробки (відпал при $T=1100^\circ\text{C}$ протягом 24 год з гартуванням у воду) ці дані різняться.

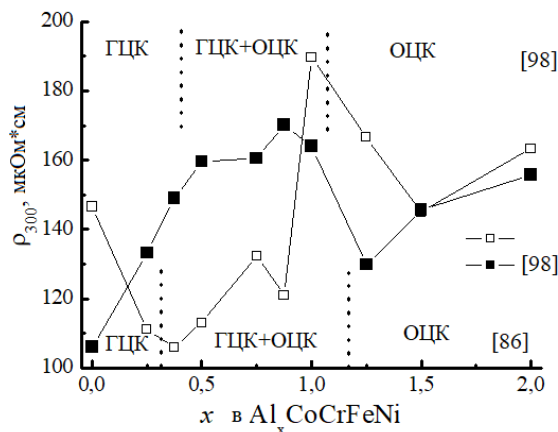


Рис.1.9. Залежності ρ_{300} від x для гомогенізованих сплавів **H** із роботи [94] (білі квадрати) та із роботи [99] чорні квадрати.

Вплив мікроструктури на електроопір було вивчено на зразках ВЕСів системи $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ з $x=0,25$, підданих різним типам обробки, а саме, після відпалів при 900 та 1100°C , а також прокатаних до ступеня 50 та 70% . При співставленні значень залишкових електроопорів ρ_0 при ($T=0$) отримано, що ця величина збільшується в наступному порядку: відпалений при 1100°C сплав (**H**), литий сплав (**C**), прокатаний на 50% сплав (**D**), прокатаний на 70% сплав (**D**), гартований сплав (**M**) і гомогенізований при 900°C сплав (**H**).

Температурна залежність електроопору ВЕСів системи $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ докладно досліджена в температурному інтервалі $4,2\text{--}300\text{ K}$ авторами роботи [79]. Отримані концентраційні залежності термічного коефіцієнту опору α сплавів з трьох наявних фазових областей подані на Рис. 1.10. Видно, що в області існування ГЦК фази та в більшій частині двофазної області, значення α практично співпадають.

Для деяких зразків системи $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ після їх **H** обробки в роботі [79] досліджено ефект Холла. Показано що при низьких температурах цим зразкам притаманний як нормальний, так і аномальний ефект Холла, який виявляє чітку кореляцію із намагніченістю насичення. За результатами нормального ефекту Холла було визначено тип носіїв та їх густину. Виявилось, що для досліджених зразків тип носіїв є дірковий, а густина носіїв n складає $10^{22}\text{--}10^{23}\text{ см}^{-3}$. Отримані концентраційні залежності густини носіїв, визначеній при $T=300\text{ K}$, наведені на Рис. 1.10,б. Видно, що при переході від ГЦК до двофазної області має місце скачок n , а в подальшому n знижується по мірі росту вмісту ОЦК фази.

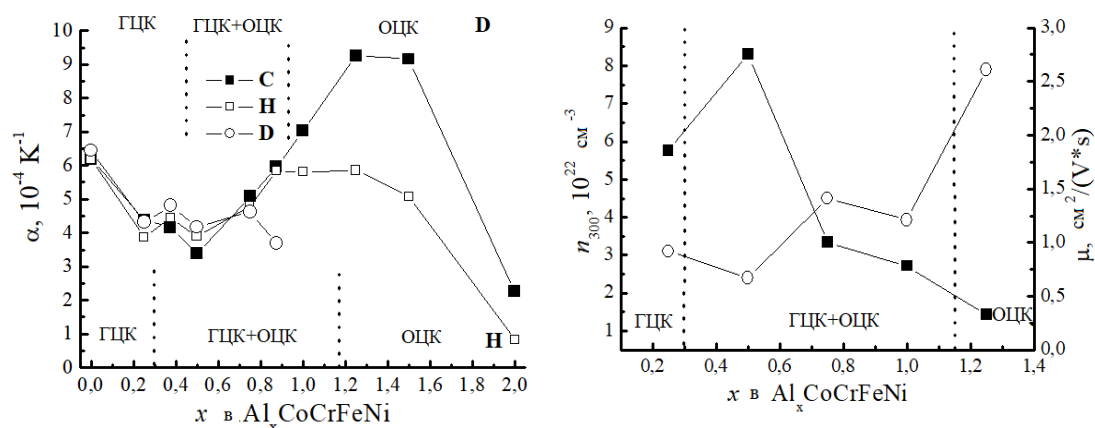


Рис.1.10. Концентраційна залежність термічного коефіцієнту опору α сплавів трьох типів обробки: С(чорні квадрати), Н(білі квадрати) та Д(білі кружки) (а), а також концентраційна залежність густини носіїв зарядів, визначена при $T=300 \text{ K}$ (б) [79]

Результати досліджень електроопору ВЕСів $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$), а також ВЕСів CoFeNiAl_x та CoFeNiSi_x з $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ та 1.0 наведені в [86,107], а електричні властивості покриттів 6FeNiCoCrAlTiSi вивчені в [110].

1.7. Постановка завдання експериментального дослідження

В даному розділі наведено огляд літературних даних про основні особливості та властивості багатокомпонентних систем, зі складом близьким до еквімолярного, так званих високоентропійних сплавів ВЕСів.

Було розглянуто основні методи синтезу та емпіричні параметри, що використовуються при проектуванні та формуванні ВЕСів. Особливу увагу приділено необхідним і достатнім умовам для утворення однофазних твердих розчинів та їхньої термічної стабільності. Проведено аналіз основних структурних особливостей матеріалів даного класу і порівняно їхню структуру зі структурами паракристалів та аморфних металічних сплавів. Певну увагу приділено огляду основних магнітних та електричних властивостей, а також впливу на них структури та варіації складу ВЕСів, їх термічної обробки.

На жаль практичне використання ВЕСів на сьогодні фактично дуже обмежено, що насамперед обумовлено малою продуктивністю використовуваних методів одержання матеріалів (малі об'єми готового продукту, велика тривалість та вартість технологічного процесу, тощо). Тому, робота з залучення та розвитку нових методів отримання придатних для практичного використання ВЕСів актуальна та має науковий інтерес.

Зважаючи на представлені вище наявні літературні дані, нами було заплановано провести серію експериментів з МХ синтезу в високоенергетичному планетарному млині багатокомпонентних твердих розчинів (ВЕСів), вивчити їх структуру та властивості та намітити можливі шляхи використання цих матеріалів.

II. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Зважаючи на основну мету даної роботи, яка полягає в встановленні кореляції між структурою та властивостями високоентропійних сплавів системи CrMnFeCoNi, до дослідження було долучено сукупність таких експериментальних методів:

1. *Виготовлення запланованих ВЕСів* як традиційним методом дугової плавки, так і методом механохімічного синтезу в високоенергетичному планетарному млині, термічна обробка виготовлених зразків. Щодо компактних зразків, виготовлених традиційними способами, то конкретні дані про умови їх отримання та надання специфічної форми (бруски, пластини, дріт і. т.і.) описані безпосередньо при викладенні результатів їх дослідження. Метод механохімічного синтезу ВЕСів докладно описано нижче.

2. *Сукупність рентгендифрактометричних методик*, призначених для ідентифікації синтезованого матеріалу та визначення деяких особливостей кристалічної структури отриманих ВЕСів.

3. *Основні методи фізико-хімічного досліджень*, такі як оптична та електронна мікроскопія, елементний аналіз, тощо.

4. *Методи вивчення магнітних та електричних характеристик* синтезованих ВЕСів, які здійснювалися на установках, створених на кафедрі фізики металів КНУ, і описаних докладно нижче.

5. *Метод вимірювання мікротвердості* виготовлених ВЕСів.

Саме комплексне застосування зазначених вище методів дозволяє вирішити поставлене в роботі завдання. Слід також відмітити, що більшість досліджень виконане на базі устаткування кафедри фізики металів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

2.1. Вихідні матеріали та механохімічна обробка

2.1.1. Вихідні матеріали

З метою подальшого синтезу запланованих ВЕСів попередньо готували необхідного складу шихту. В якості компонентів такої шихти використовували сертифіковані дисперсні порошки металів заводського виробництва, які демонструють відсутність злиплих агломератів та рівномірність розподілу частинок металу за розміром. Задіяні в роботі порошки металів докладно охарактеризовані в Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Характеристика порошків металів, використаних в якості компоненти шихти

<i>Me</i> метал		Марка металу	Чистота металу, ваг. %	Характеристика компоненти шихти
<i>3d</i>	Cr	ПХ1М	99,9	Порошок, 90-125 мкм
	Mn	Мн	99,8	Порошок, < 100 мкм
	Fe	ПЖВ1	99,7	Порошок, < 100 мкм
	Co	ПК1	99,9	Порошок, < 80 мкм
	Ni	Електролітичний ПНЕ	99,9	Порошок, < 80 мкм

2.1.2. Механохімічна обробка

Синтез високоентропійних матеріалів проводили на кафедрі фізики металів механохімічною обробкою попередньо підготовленої суміші порошків металів. Використаний для цієї мети високоенергетичний планетарний млин зображено на Рис. 2.1.

Підготовлені заздалегідь певного складу суміші разом із стальними кульками (15 штук діаметром 15 мм, масове співвідношення ваги кульок до вихідної шихти 20:1) поміщали у стакани із нержавіючої сталі висотою 70 мм та діаметром 50 мм (на Рис. 2.1 позначено як 2). Стакани розміщували в корпусі млина (1) та закріплювали за допомогою тримача (3). Млин герметизували, заповнювали аргonom та піддавали механохімічній обробці при швидкості обертання 1480 об/хв. Процес розмелювання був циклічним (≈ 10 хв обробки, 20 хв охолодження) та весь час здійснювався в атмосфері аргону. Температура стаканів під час експерименту не перевищувала 375 К.

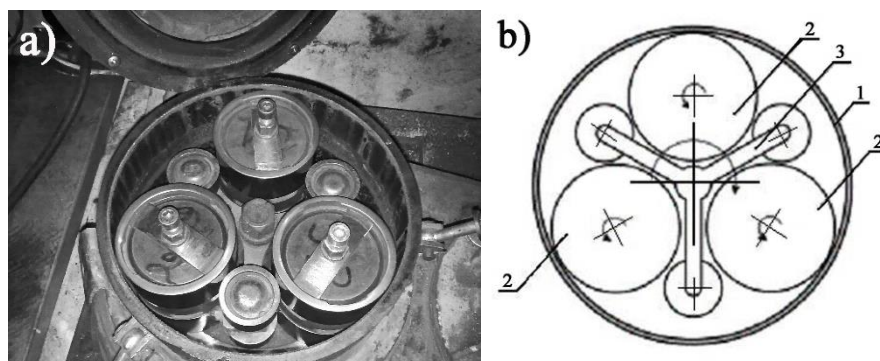


Рис. 2.1. Фото (а) та схематичне (б) зображення високоенергетичного планетарного млина, використаного для проведення механохімічної обробки шихти

2.2. Фізико-хімічні дослідження

2.2.1. Методи рентгенівської дифракції

Дослідження структурних змін та параметрів реальної структури ВЕСів здійснювали на виготовлених зразках з широким використанням сукупності рентгенівських дифракційних методів.

Одержання дифракційних спектрів та їх первинна обробка. Дифракційні дані отримували на автоматичному дифрактометрі DRON-4 (CuK_α або CoK_α випромінювання в залежності від елементного складу шихти). Дифрактограми записували в дискретному режимі при наступних параметрах зйомки: робочий інтервал кутів $2\theta=(15-130)^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$ та експозиція в кожній точці 3-6 с.

Первинну обробку отриманих даних (визначення положень Бреггівських дифракційних відбиттів та значень їх інтегральних інтенсивностей) проводили методом повнопрофільного аналізу з використанням функції Лоренца для інтерполяції наявних дифракційних піків. Завдяки коректній математичній обробці профілю дифракційного відбиття (фрагменту дифрактограми), положення центрів ваги піків визначалися з похибкою $\pm(0,001-0,005)^\circ$, а інтегральні інтенсивності – з похибкою $\pm(5-15)\%$. Дані, отримані при первинній обробці дифракційних піків (положення центрів ваги Ka_1 відбиттів та значення їх інтегральних інтенсивностей) в подальшому використовувалися для проведення якісного фазового аналізу та визначення параметрів ґраток синтезованих ВЕСів.

Якісний фазовий аналіз та визначення параметру кристалічної ґратки для кожного з досліджуваних зразків проводили порівняння отриманої дифрактограми з еталонними дифрактограмами стандартного банку дифракційних даних PDF-2. Параметри кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводилася ідентифікація, уточнювали за методом найменших квадратів. Похибка юстування робочої поверхні зразка на дифрактометрі також уточнювалася аналітично. В разі ненапруженого стану зразка, що досліджується, відносна похибка визначення параметрів кристалічної ґратки ідентифікованих фаз не перевищувала 0,03%.

Визначення параметрів реальної структури (мікронапружень кристалічної ґратки, розмірів блоків когерентного розсіювання, густини дислокацій, тощо) синтезованих зразків проводили за трьома відомими методами, які були реалізовані програмно, а саме:

а) за методом апроксимації при можливості зафіксувати на дифрактограмі

окремі відбиття різних порядків від однієї і тої ж площини зразка, що досліджується;

б) за методом гармонічного аналізу якщо експериментально від тої чи іншої площини фіксувалося лише одне окреме відбиття.

в) за методом Вільямсона-Хола якщо досліджуване відбиття перекривалося із іншим відбиттям дифрактограми.

г) за методом Шеррера, якщо уширення піку спричиняє лише зменшення розміру кристалітів.

Підбір якісних еталонів з ненапружених матеріалів, ширини вхідних та вихідних щілин на рентгенівській трубці та детекторі, використання математичних методик згладжування експериментальних піків (метод сплайнів) дозволили коректно виділяти фізичне уширення дифракційних відбиттів від досліджуваних зразків і за відомими математичними алгоритмами визначати параметри їх реальної структури.

Густину дефектів пакування визначали розрахунком зсуву певних дифракційних відбиттів hkl від їх положень в бездефектному зразку.

Оцінку ступеню текстури у досліджуваному зразку здійснено за методом Вільсона за відношенням I_{Thkl}/I_{Ehkl} інтенсивностей дифракційного максимуму (hkl) текстурованого зразка (Т) до еталонного (Е), якості якого слугував завідомо не текстурований порошок.

Рентгенівське малокутове розсіювання досліджували на автоматизованому малокутовому рентгенівському дифрактометрі АМУР-1, який призначений для вивчення дифузійного і дискретного розсіювання рентгенівських променів субмікроскопічними (від 5 до 1000 Å) неоднорідностями в речовинах.

2.2.2. Методи оптичної та електронної мікроскопії

Оптичні зображення досліджуваних зразків отримували на інвертованому мікроскопі "AXIO Observer.Alm" фірми "Carl Zeiss Microscopy GmbH", принцип дії якого заснований на оптичній реєстрації відбитого (інвертованого) світла.

Управління фокусуванням і позиціонування зразків здійснювалося в ручному режимі за допомогою мікроманіпуляторів, розташованих на штативі корпусу. Діапазон задіяних збільшень складав 50 – 1000 кратностей. В залежності від використовуваних освітлювача і рефлекторів були отримані дані світлопольної або поляризаційної мікроскопії. Фіксація та обробка отриманих оптичних зображень проводилася на зовнішньому програмному забезпеченні AXIO Vision.

Скануючу електронну мікроскопію проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа «Tescan VEGA 3» з вольфрамовим термокатодом та

предметною камерою і використовували для отримання просторових зображень високоентропійних сплавів. Зазначимо, що перевагою даного мікроскопа є можливість захоплення і виведення без мерехтіння зображень високої роздільної здатності, а також зручний та адаптований під оболонку WINDOWS інтерфейс, який дає можливість проведення певних вимірів безпосередньо на отриманому зображенні.

Дослідження методом *енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії* проводили на апараті «Tescan VEGA 3» з ЕДС голівкою «Oxford» при робочій напрузі 25 кВ. Для обробки отриманих результатів та визначення елементного складу синтезованих високоентропійних зразків використовували програму «Aztek».

Метод *енергодисперсійного рентгенофлуорисцентного аналізу* застосовували для визначення масової долі хімічних елементів в литих зразках ВЕСів і здійснювали за допомогою мобільного прецизійного аналізатора EXPERT 3L, який призначений для прямого вимірювання масової долі хімічних елементів від магнію ^{12}Mg до урану ^{92}U методом неруйнуючого енергодисперсійного рентгенофлуорисцентного аналізу без використання еталонів. Діапазон вимірюваного вмісту елементів при проведенні досліджень складав від 0,005 до 100% при часі вимірювання до 30 секунд.

2.3. Дослідження фізичних властивостей ВЕСів

2.3.1. Дослідження магнітних властивостей методом Фарадея

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ досліджені методом Фарадея в широкому інтервалі температур (300 – 900 К) із використанням малих за розміром (вагою) зразків, локалізованих в однорідному магнітному полі, створюваному стандартним електромагнітом ФЛ-1. Для запобігання похибки, пов'язаною з варіаціями положення зразка при вимірах, були використані полюсні наконечники, форма яких забезпечує велику ділянку ізодинамічності $HdH/dx=\text{Const}$. Величину HdH/dx визначали методом калібрування установки за стандартною речовиною, яка має приблизно той же розмір й знаходиться в тій же точці поля, що й досліджуваний зразок. Градування і вимірювання значення $\chi(T)$ проводили з одними й тими ж підвісами зразка та еталону. Для вимірювання сили F_z , що діє на зразок у магнітному полі, застосовували автоматичну вагову голівку АВГІ-5г, а для реєстрації температури використовували платино-родієву термопару (10 % Rh), робочий спай якої знаходився безпосередньо біля зразка. Щоб уникнути

окиснення зразка, виміри проводили у середовищі очищеного аргону. Відносні похибки у визначенні сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не перевищували 3 %.

Магнітну сприйнятливість χ розраховують за формулою:

$$\chi = \chi_{ET} \frac{m_{ET}}{m} \frac{F_z}{F_{zET}}, \quad (2.1)$$

де $\chi_{ET}=3.42 \times 10^{-6}$ см³/г, $m_{ET}=63.09$ мг, $F_{zET}=-0.52$ відн.од.

Блок схема використаного автоматизованого магнетометра Фарадея наведена на Рис.2.2.

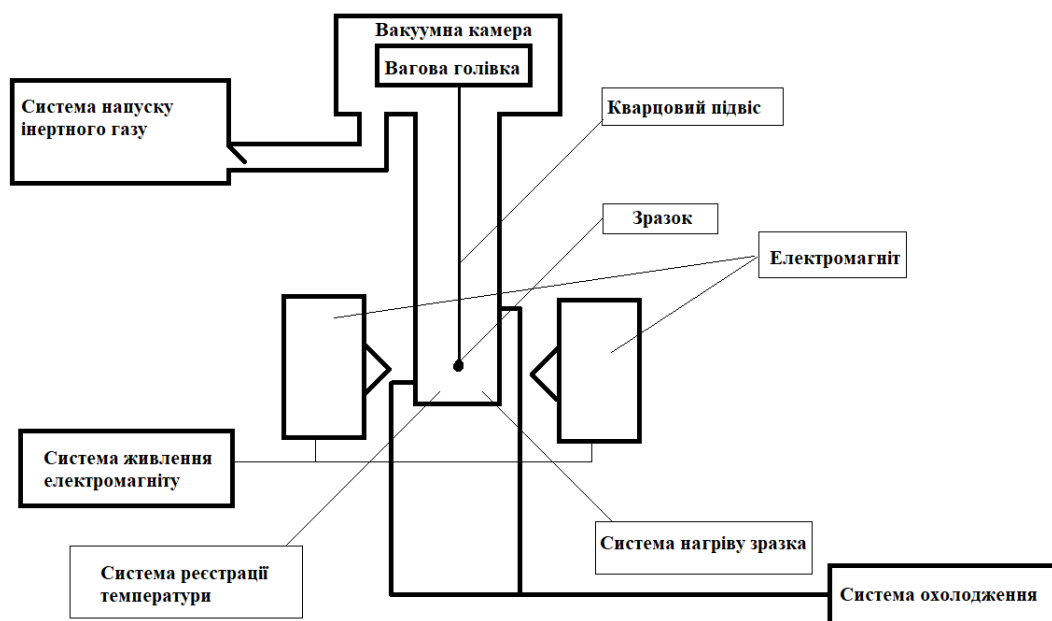


Рис. 2.2. Блок схема атоматичного магнетометра Фарадея

При проведенні досліджень за методом Фарадея (Рис. 2.2) зразок ВЕСу поміщається в кварцовий підвіс, підвішений до вагової голівки АВГІ-5 г, а сила F_z визначається, як різниця у реєстрованій вазі зразка при увімкненому та вимкненому магнітному полі. Оскільки вага самого підвісу також буде впливати на вимірювану силу F_z , то попередньо для нього проводять аналогічні виміри. Остаточно сила F_z враховується як $F_z = I_n$ (або ж I_o) - I_n , де I_n та $I_n(I_o)$ – внески підвісу та зразка (I_n – нагрівання, I_o – охолодження). Відносні похибки у визначенні магнітної сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не перевищували 3 %.

2.3.2. Чотирьохконтактний метод дослідження електроопору

Дослідження температурної залежності електроопору $R(T)$ високоентропійних сплавів проводили в інтервалі температур від 300 до 900 К за допомогою чотирьохконтактного методу, який дозволяє звести практично до нуля вплив контактного опору.

В якості контактів використовувалися тонкі дроти з платини, на які поміщали та притискали досліджуваний зразок за допомогою ізолюючих слюдяних прокладок (товщина прокладок вибиралася для забезпечення надійне і практично однорідне притискання зразка) та фіксуючих гвинтів. Відстань між контактами становила близько 10 мм, тому проводилося визначення не питомого значення опору ρ , а відношення опору $R(T)$ до опору при кімнатній температурі, тобто $R(T)/R(300\text{ К})$. Вимірювання температури проводили за допомогою термопари хромель-алюмель, яка розміщувалася між потенціальними контактами посередині зразка. Термопара була градуювана за точками фазових перетворень в Со та Ni, а також за точкою топлення Al, що давало можливість вимірювати температуру з високою точністю: з відхиленням не більше 1 К в усьому діапазоні вимірюваних температур.

Реалізовану блок-схему вимірювання електроопору чотирьохконтактним методом ілюструє Рис. 2.3.

Вимірювання напруги на контактах потенціометра проводилося при різних напрямках протікання струму через зразок (при одній і тій же температурі) задля компенсації е.р.с різного роду, які виникають через градієнти температур в печі та впливаючи на точність вимірювання даним методом. Напругу на цих контактах знімали за допомогою вольтметра 2 зображеного на блок схемі Рис. 2.3.

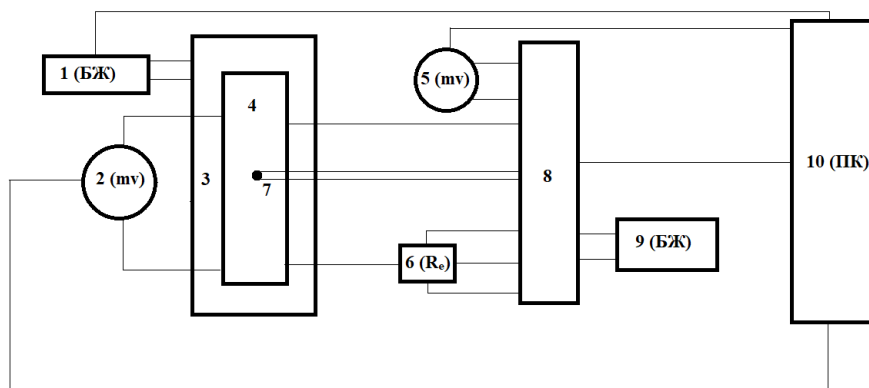


Рис.2.3. Блок-схема управління та зйомки даних для вимірювання електроопору: 1 – Джерело живлення печі, 2 – мілівольтметр В7-21А для вимірювання падіння напруги на зразку, 3 – піч, 4 – платформа з контактами зразком та затискачами, 5 – мілівольтметр В7-21А для вимірювання напруги на термопарі і еталонному опорі, 6 – еталонний опір ($R_{em}=1\text{ Ом}$) 7 – термопара, 8 – схема комутації та управління, 9 – джерело постійного струму Б5-49, 10 – Персональний комп'ютер.

Значення термо е.р.с. та падіння напруги на еталонному опорі знімали з вольтметра 5. Перемикання вольтметра 5 здійснюється за допомогою блока комутації 8, який при цьому змінює напрям струму. Живлення печі здійснюється за допомогою блока живлення 1 (автотрансформатор ЛАТР), який керується кроковим двигуном, підключеним до блоку 8. Персональний комп'ютер 10 змінює величину напруги на ЛАТРі, що дає можливість здійснювати нагрівання лінійно, у всьому діапазоні температур, зі швидкостями від 2 до 30 К/хв. Фіксація інформації відбувалася за допомогою персонального комп'ютера 10 з дискретністю, набагато меншою за 1 хв⁻¹.

2.3.3. Вимірювання мікротвердості

Мікротвердість досліджуваних ВЕСів визначали на приладі ПМТ-2, призначеному для вимірювання мікротвердості різноманітних компактних матеріалів (металів, стекол, кераміки, тощо). Принцип дії цього приладу полягає у вдавлюванні під певним навантаженням алмазної пірамідки в досліджуваний зразок. Дослідження проводились шляхом вимірювання лінійної величини діагоналі отриманого відбитка. В якості навантаження використовувалися важки масою 100 г.

III СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПАКТНИХ ВЕСІВ СИСТЕМИ CrMnFeCoNi

В даному розділі наведені результати експериментального дослідження структури та властивостей компактних зразків ВЕСів системи CrMnFeCoNi, отриманих методом електродугової плавки в інституті Проблем матеріалознавства НАН України. Призначені для дослідження зразки певним чином вирізались з виготовлених злитків.

Слід також відзначити, що кожний виготовлений зразок в обов'язковому порядку був атестований методом рентгенівського фазового аналізу.

3.1. Результати дослідження структури ВЕСів системи CrMnFeCoNi

3.1.1. Рентгенівське дослідження текстури зразків ВЕСів

Окремі фрагменти зразків литих злитків ВЕСів CrMnFeCoNi.

Рентгенівські дослідження, які були проведені на малих зразках розміром 5×5 мм², вирізаних з одного і того ж литого злитка, характеризуються певними відмінностями щодо структури синтезованих ВЕСів. Так, положення дифракційних максимумів відбиттів на дифрактограмах з різних фрагментів ВЕСу CrMnFeCoNi (зразки 1 та 2 на Рис. 3.1.) суттєво різняться, що свідчить про різницю в параметрах їх ґраток, які при розрахунку складають: $a_1 = 0,3591(1)$ нм та $a_2 = 0,3600(3)$ нм для зразків 1 та 2, відповідно. Більше того, добре видно, що різняться між собою відносні інтенсивності дифракційних відбиттів, що може свідчити про наявність у зразка 1 текстури типу (200)), а також і півширини цих

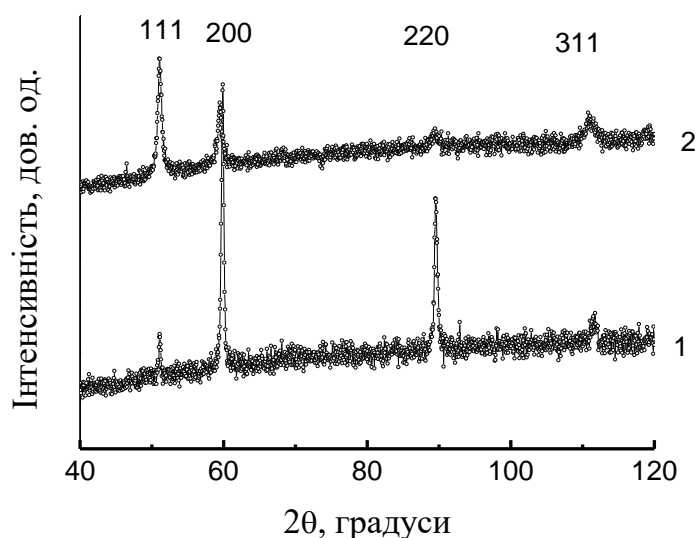
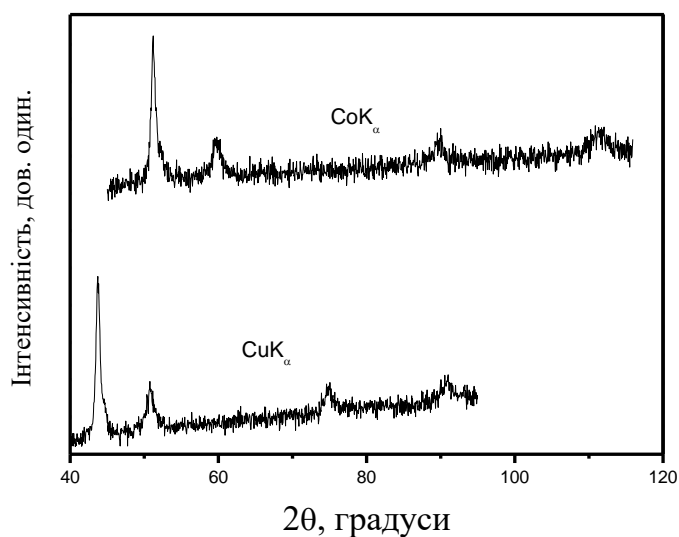


Рис.3.1. Дифрактограми, одержані для двох прямокутної форми фрагментів (1 та 2), вирізаних зі злитку литого сплаву CrMnFeCoNi

відбиттів, обробка яких за методом Вільямсона-Хола веде до наступних значень мікродеформацій кристалічної ґратки: $\varepsilon=1.19(19)\cdot 10^{-3}$ для зразка 1 та $\varepsilon=4.56(6)\cdot 10^{-3}$ для зразка 2.

Для того, щоб підтвердити або спростувати ствердження текстурованості зразка 1, з цього фрагменту було виготовлено порошок, з якого було записано дифрактограму (Рис. 3.2). Співставлення отриманих дифрактограм компактного зразка 1 (Рис. 3.1) та порошкового зразка 1 (Рис. 3.2) можуть свідчити, що саме текстура в напрямку (002) і є фактором перерозподілу інтенсивностей відбиттів.

Рис.3.2. Дифрактограми, одержані від порошкового фрагмента 1 злитка литого сплаву CrMnFeCoNi



З використанням загального виразу:

$$I = I_0 A(\theta) L(\theta) P(\theta) p F^2(H, K, L) e^{-2M}, \quad (3.1)$$

де $L(\theta)P(\theta)$ – кутовий множник інтенсивності, $A(\theta)$ – адсорбційний множник, p – множник повторюваності, e^{-2M} – температурний та статичний фактор Дебая-Валлера, $F^2(H, K, L)$ – структурний множник.

Були розраховані теоретичні значення інтегральних інтенсивностей відбиттів ВЕСу CrMnFeCoNi, які були порівняні із інтегральними інтенсивностями експериментальних дифракційних відбиттів порошкових дифрактограм (Рис. 3.2). Отримані при цьому результати розрахунків наведені в Таблиці 3.1, з якої видно, що в цілому експериментальні та обчислені значення цих величин корелюють між собою. Виконані розрахунки є безперечним підтвердженням того, що саме текстура в напрямку (200) притаманна фрагменту 1 компактного литого злитку ВЕСу CrMnFeCoNi, оскільки відбитті порошкового зразка повністю відтворюють значення для еталонної дифрактограми цього ВЕСу.

Таким чином проведені рентгенівські дослідження двох окремих фрагментів (1 та 2), які були вирізані з різних областей одного і того ж злитку, свідчать про наявність в ньому варіацій текстури та характеру мікрODEФОРМАЦІЇ гратки, що може свідчити про просторову неоднорідність литих масивних ВЕСів.

Таблиця 3.1. Співставлення експериментальних та розрахованих значень інтенсивностей дифракційних відбиттів порошкового зразка фрагмента 1 ВЕСу CrMnFeCoNi.

HKL	(2 θ)°	$L(\theta)P(\theta)$	p	f	$I_{\text{обчисл}}$	$I_{\text{експ}}$
(111) _{co}	51,21	8,27	8	17,75	100	100(3)
(200) _{co}	59,75	5,83	6	14,98	38	49(6)
(220) _{co}	89,63	2,83	12	12,246	25	27(8)
(111) _{cu}	43,73	11,83	8	17,75	100	100(3)
(200) _{cu}	50,79	8,42	6	14,98	38	48(5)
(220) _{cu}	74,78	3,65	12	12,246	22	29(8)

Зразки пластин ВЕСів CrMnFeCoNi₂Cu. Оскільки описані вище дослідження двох окремих фрагментах литого сплаву ВЕСу CrMnFeCoN виявили значну відмінність у ступені їх текстурованості, то аналогічні дослідження були розширені і проведені на порівняно вузьких фрагментах (довжиною 50 мм та поперечним перерізом $\approx 1.5 \times 1$ мм²) зразку ВЕСу складу CrMnFeCoNi₂Cu, що має вигляд пластини розміром 10×12 мм.

Рентгенівські дослідження при цьому проводили шляхом запису серії дифрактограм при різному фіксованому положенні рентгенівського пучка (шириною 1 мм та висотою близько 10 мм) на площині зразка. Це досягалось шляхом зміни положення зразка відносно центру кювети (області локалізації пучка), на якій кріпився зразок. Дискретність зміни положення зразка складала 2 мм при поперечній ширині пучка в області розміщення зразка близько 1 мм. Напрямки зміщення та розмір зразка показано на вставці до Рис.3.3, на якому також зображено фрагменти дифрактограм, одержані при різному положенні пучка по координаті x .

З Рис. 3.3 видно, що при скануванні по поверхні зразка змінюється не тільки значення інтенсивності дифракційних максимумів, але й їх ширина. Аналогічні результати були одержані і при скануванні рентгенівського пучка вздовж координати y досліджуваної пластини. Проведений аналіз отриманих результатів [117] показує, що ступінь текстури типу $\langle 100 \rangle$ (відносна інтенсивність дифракційного максимуму (100)) зменшується по мірі руху вздовж напрямків x або y .

Окремі фрагменти різних зразків ВЕСів CrMnFeCoNi. Дані рентгенівські дослідження проведені на фрагментах п'яти зразків (умовне позначення BD1-

BD5), довжиною 50 мм та поперечним перерізом $\approx 1.5 \times 1 \text{ мм}^2$, з кожного з яких були вирізані фрагменти довжиною $\approx 10 \text{ мм}$. Ще один зразок (BD6) було розрізано на п'ять фрагментів (умовне позначення BL1-BL5). При рентгенівських дослідженнях кожен фрагмент зразка розміщувався перпендикулярно пучку таким чином, щоб область його локалізації співпадала з центром цього фрагменту. В цьому випадку можна вважати, що дифракційна картина утворена саме з локальної області, а, отже, відображатиме характер текстури, притаманний даному фрагменту.

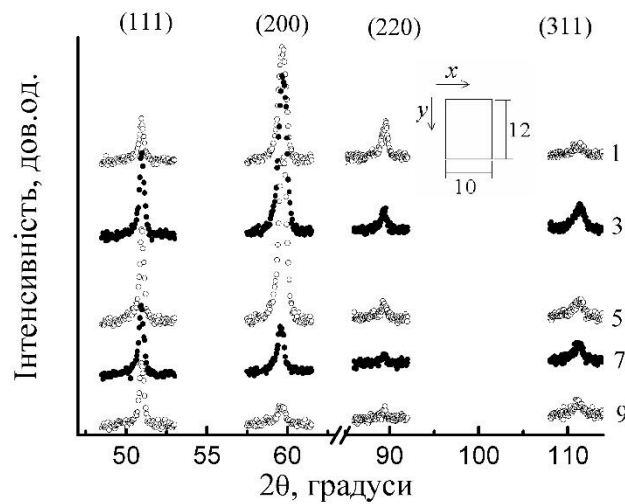


Рис.3.3. Фрагменти дифрактограм, одержані при різному положенні пучка по координаті x (вказано у мм біля відповідних фрагментів). На рисунку показано форму та розмір (в мм) зразка та напрямки сканування при отриманні дифракційних картин.

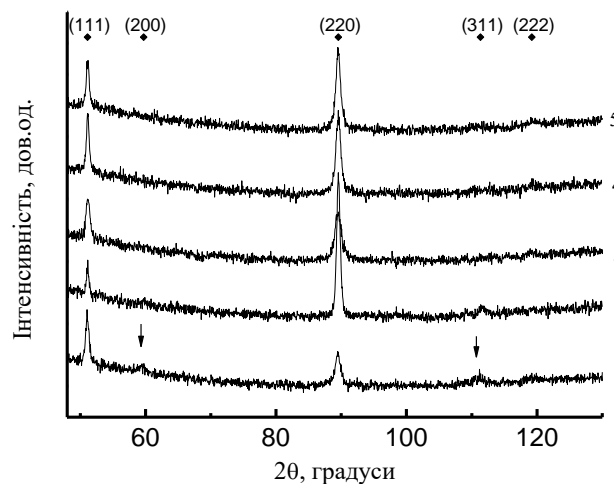


Рис. 3.4. Дифрактограми, одержані від фрагментів зразків BD1-BD5 (номер біля дифрактограми відповідає номеру зразка BD) BeCu CrMnFeCoNi

Дифрактограми, одержані від фрагментів зразків BD1-BD5, зображені на Рис.3.4, на якому також приведені положення перших п'яти дифракційних відбиттів, що відповідають комірці ВЕСу з параметром $a=0.360$ нм.

З Рис.3.4. добре видно, що на дифрактограмах всіх п'яти досліджених фрагментів ВЕСу CrMnFeCoNi чітко виявляються лише дифракційні відбиття типу (111) та (220), а всі інші відбиття або практично відсутні, або досить слабкі (див. дифрактограму (1), де можна побачити слабкі максимуми (200) та (311), що позначені стрілками). Тобто, вивчений зразок складається з окремих кристалітів з переважною орієнтацією їх площин (220) (або частково (111)) паралельно площині рентгенівських досліджень.

За отриманими даними рентгенівського дослідження для різних фрагментів зразка розраховані деякі параметри кристалічних ґраток ВЕСу (Таблиця 3.2), а саме, параметр текстури Φ_{220} , параметри ґратки a_{111} та a_{220} , визначені за положенням дифракційних максимумів (111) та (220), значення мікродеформацій ε_{111} та ε_{220} , визначені за цими максимумами у припущенні відсутності дисперсності, а також величина мікродеформацій ε_f та розмір блоків когерентного розсіювання D_f , визначені за методом Фур'є дифракційного відбиття (111).

Таблиця 3.2. Характеристики напруженого стану окремих фрагментів зразків ВЕСу CrMnFeCoNi

Зразок	a , нм	Φ_{220}	$a_{(111)}$, нм	$a_{(220)}$, нм	ε_{111} , 10^{-3}	ε_{220} , 10^{-3}	D_f , нм	ε_f , 10^{-3}
BD1	0,3600	1,79	0,35986	0,35993	4,3(3)	3,3(2)	15(3)	3,0(7)
BD2	0,3595	2,11	0,35953	0,35965	2,4(5)	1,7(1)	39(16)	2,3(4)
BD3	0,3604	1,98	0,35920	0,35984	5,1(5)	4,3(2)	26(5)	3,0(3)
BD4	0,3599	2,02	0,35940	0,35968	2,9(2)	2,9(1)	27(6)	3,0(4)
BD5	0,3600	2,04	0,35946	0,35974	3,3(3)	2,8(1)	29(14)	3,3(5)

Дифрактограми фрагментів BL1-BL5, одержаних зі зразка BD6, зображені на Рис. 3.5. Видно, що дифракційна картина кожного фрагменту характеризується своєю відносною інтенсивністю дифракційних відбиттів, що також може бути наслідком локально-неоднорідного характеру текстури вздовж зразка.

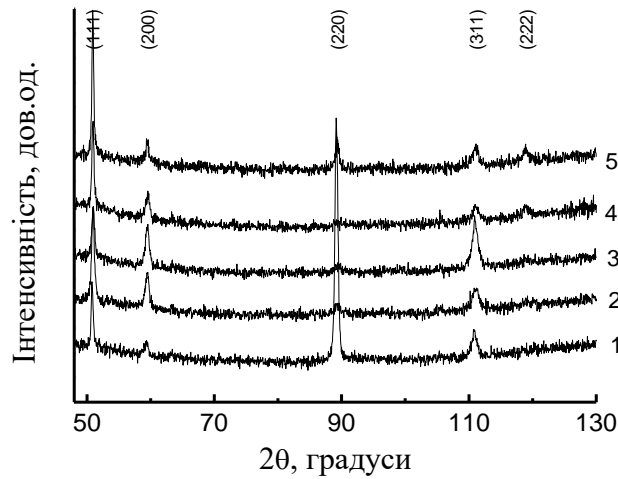


Рис. 3.5. Дифрактограми, одержані від фрагментів BL1-BL5 зразка BD6 (номер біля дифрактограми відповідає номеру фрагмента BL)

Для аналізу наявної в зразках текстури в роботі було використано параметр, запропонований Вільсоном:

$$\Phi_{hkl} = \frac{(I_{T,hkl} / I_{E,hkl}) \sum_n p_{hkl}}{\sum_n (p_{hkl} I_{T,hkl} / I_{E,hkl})} \quad (3.1)$$

де n – кількість дифракційних максимумів, що виявляється на даному кутовому інтервалі досліджень, I_{Thkl}/I_{Ehkl} відношення інтенсивностей дифракційного максимуму (hkl) текстурованого (індекс Т) та еталонного (індекс Е) зразків, p_{hkl} – фактори повторюваності відповідних дифракційних максимумів.

Розраховані за (3.1) параметри для текстурованих фрагментів зразка порівнювали з аналогічними даними для еталону, в якості якого виступав атестований порошок ВЕСу (таблиця 3.1). В таблиці 3.2 для зразків BD1-BD5 наведено лише розраховане значення параметру Φ_{220} оскільки параметр Φ_{111} є значно меншим, а параметр Φ_{200} практично рівний нулеві.

Залежності параметрів Φ_{111} , Φ_{200} та Φ_{220} від L (де L – задає положення середини кожного фрагменту на зразку BD6) наведені на Рис. 3.6. На цьому ж Рис. 3.6. довжина кожного із фрагментів обмежена паралельними лініями, відстань між якими відповідає частині зразка, що видалена з нього при розрізуванні на фрагменти.

Видно, що характер текстури першого фрагменту (BL1) (Рис.3.6) є подібним до характеру текстури фрагментів описаних вище зразків BD1-BD5 (Рис. 3.4), для яких наявна текстура типу (110) (або (220)) площин, паралельних поверхні зразка. Проте, по мірі зміщення до середини зразка ступінь його текстурованості суттєво змінюється (Рис. 3.6), включаючи область (BL2), де всі значення Φ_i близькі до одиниці (тобто, текстура відсутня).

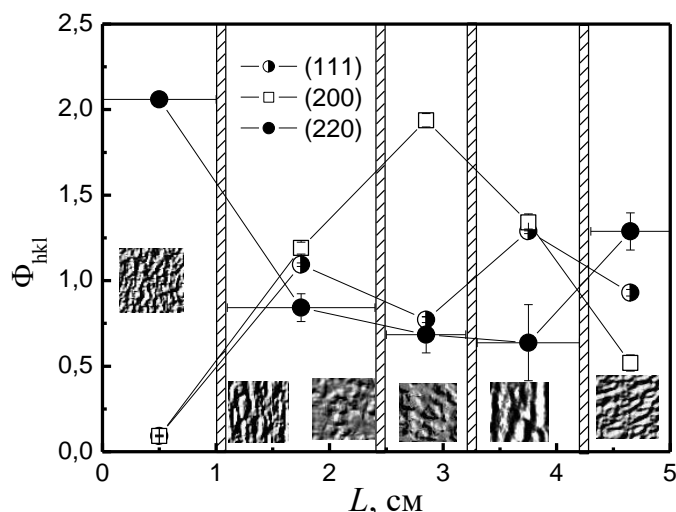


Рис. 3.6. Параметри Вільсона Φ_{hkl} , обчислені за інтенсивностями дифракційних максимумів (111), (200) та (220) фрагментів BL1-BL5 зразку ВЕСу CrMnFeCoNi. На ставках – мікроструктура центральної частини кожного із фрагментів.

Стислі висновки. Таким чином, за результатами проведених рентгено дифрактометричних досліджень встановлено, що виготовлені зразки ВЕСів системи CrMnFeCoNi в литому стані виявляють просторову неоднорідність як за орієнтацією окремих кристалітів (за ступенем їх текстури), так і за величиною мікрореформації кристалічної ґратки кристалів, які ці кристаліти формують.

3.1.2. Дослідження мікроструктури зразків ВЕСів методами оптичної та растрово-електронної мікроскопії

Дослідження мікроструктури виготовлених зразків ВЕСів системи CrMnFeCoNi проводилось з використанням методів оптичної та растрово-електронної мікроскопії. В якості травника зразків для оптичної мікроскопії було використано суміш реактивів HCl, H₂SO₄, HNO₃ у масових відношеннях 75:10:15, а поверхню зразків, призначених для електронної мікроскопії, ретельно полірували.

Результати досліджень попередньо підготовлених поверхонь ВЕСів методами растрової електронної (РЕМ) та оптичної мікроскопії представлені на Рис.3.7, а та б, відповідно.

З Рис.3.7 видно, що характер мікроструктури змінюється не тільки вздовж всього зразка ВЕСу, а навіть в межах частин окремого фрагмента BL2 (частини BL2-1 та BL2-2). Слід зазначити також, що подібні зображення мікроструктури спостерігали для сплаву CoCrFeMnNi автор робіт [119, 120]. Розмір наявних на зображеннях утворень складає 100 нм і більше. Зважаючи на те за даними [71, 119, 120] розмір зерен для аналогічних ВЕСів складає біля 100 мкм, то можна

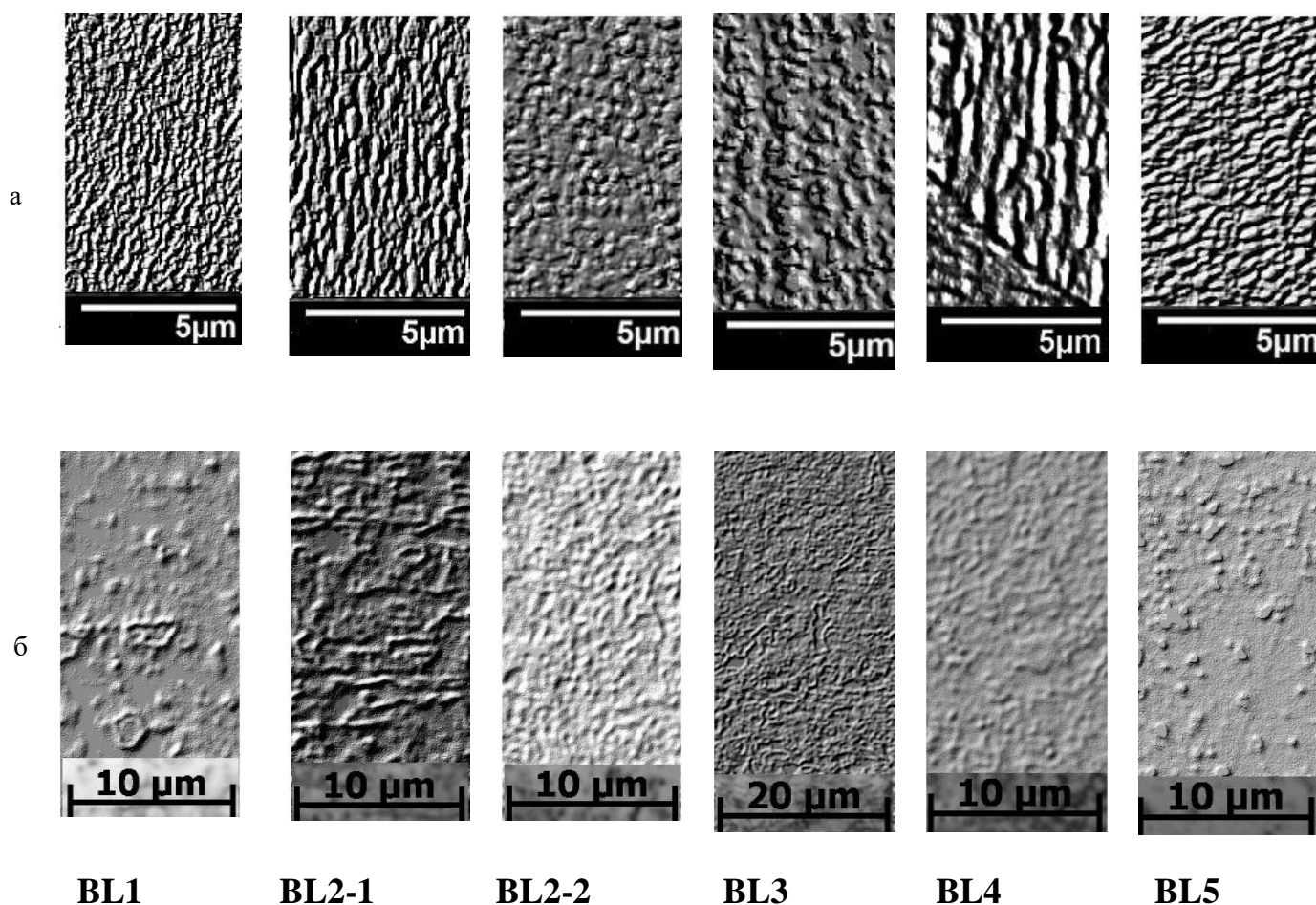


Рис. 3.7. Мікроструктура поверхні фрагментів BL1-BL5 зразка BD6 за результатами растрової електронної (а) та оптичної (б) мікроскопії.

припустити, що на Рис. 3.7 для досліджених зразків фіксується картина лише в межах одного зерна. Свідченням цього є також наявність чіткої міжзереної границі на зразку BL4 (Рис.3.7, а), а інші ж зображення, вочевидь, фіксують середину одного з окремих зерен. В цілому, дисперсна структура, що спостерігається вище (Рис. 3.7), зазвичай може виникати внаслідок неоднорідного розподілу мікронапружень в кристалічних ґратках ВЕСів, формуючих окреме зерно або дендритне утворення.

Однорідність складу ВЕСу CoCrFeMnNi була вивчена дослідженням елементного складу зразка BD6 (фрагментів BL1-BL5), а отриманий при цьому розподіл по зразку компонент зображено на Рис. 3.8.

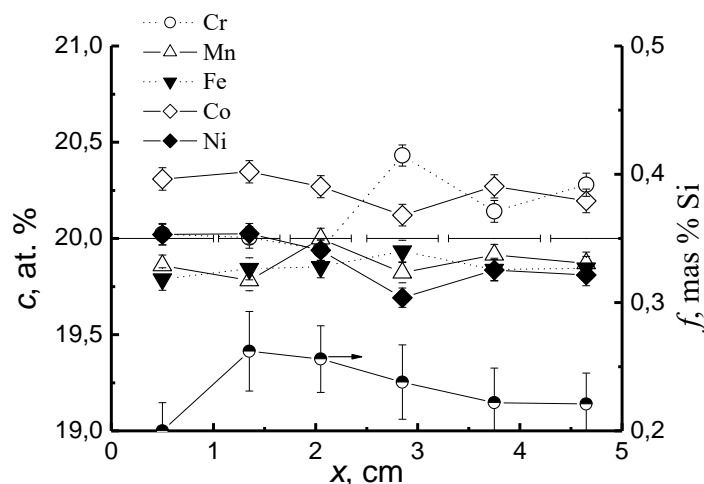


Рис. 3.8. Концентраційна залежність елементів (ат.%) по довжині зразка (права вісь – концентрація (мас.%) домішки кремнію)

Проведені дослідження елементного складу свідчать, що відхилення по довжині зразка вмісту Co, Fe, Mn та Ni не перевищує $\pm 0.2-0.3$ ат.% і є близьким до номінального (20 ат.%), але реєстрований вміст Cr дещо варіюється (Рис. 3.8). Окрім основних компонентів в ВЕСу було зафіксовано незначні домішки Si, Zn та Cu (менше ніж 0,01 ат.%) та кисню.

Стислі висновки. Таким чином, результати оптичних та електрон мікроскопічних досліджень вказують просторову неоднорідність мікроструктури досліджених литих зразків, яка може виникати внаслідок неоднорідного розподілу мікронапружень в кристалічних ґратках ВЕСів CoCrFeMnNi, формуючих окреме зерно або дендритне утворення.

3.1.3. Рентгенівське дослідження спотворень структури ВЕСів

Подані вище результати рентгенівського та мікроскопічного дослідження свідчать про те, що зразкам ВЕСів системи CoCrFeMnNi притаманні як неоднорідність просторовій орієнтації окремих кристалітів (неоднорідний розподіл текстури), так і просторова неоднорідність мікроструктури, яка може бути обумовлена деформацією кристалічної ґратки самих твердих розчинів-ВЕСів. Саме тому були проведені рентген дифрактометричні дослідження розподілу ВЕСів за такими параметрами як параметри кристалічних ґраток та значення їх спотворень.

Структурні дослідження показують, що уточнені значення параметру кристалічних ґраток a для ВЕСів з фрагментів BL1-BL5 практично однакові, про що свідчить залежність середнього значення $a_{\text{МНК}}$ від L , де L визначає положення центру кожного фрагменту у зразку (Рис.3.9, а). Проте, зсуви дифракційних відбиттів (111), (200) та (220) відносно їх розрахованих значень для різних

відбиттів різні, що може бути обумовленим наявністю макронапруженого стану на поверхні зразків, тобто, напружень першого роду або наявністю дефектів пакування.

Присутність в досліджених зразках напружень першого роду мало ймовірна (вони зазвичай проявляються в покриттях), а значення параметру густини дефектів пакування α , які були розраховані за формулою (3.2) для двох пар максимумів (111) та (200) або (200) та (220) зображено на Рис.3.9,д. Як видно, загальний характер залежностей α співпадає, а деякі чисельні відмінності між α_{111} та α_{220} можуть бути наслідком різної густини дефектів пакування у кристалітах з різною орієнтацією зерен.

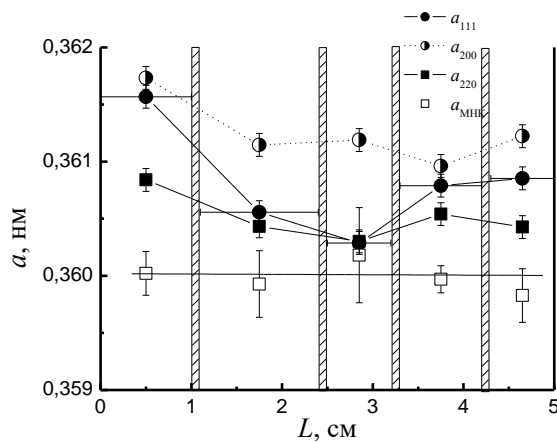
$$\frac{\sin \theta_{iД}}{\sin \theta_{jД}} = a_{ij} \frac{1 + kc_i \alpha}{1 + kc_j \alpha} \quad (3.2)$$

$$\text{де } k = \frac{90\sqrt{3}}{2 \cdot 57.3 \cdot \pi^2}, \quad a_{ij} = \frac{\sin \theta_{0i}}{\sin \theta_{0j}} = \frac{\sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}}{\sqrt{H_j^2 + K_j^2 + L_j^2}}$$

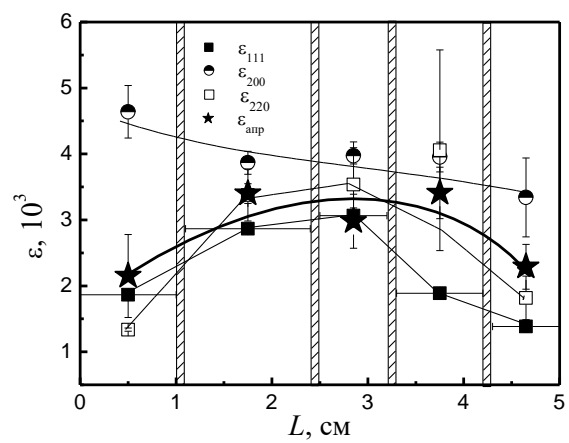
За профілями експериментальних дифракційних відбиттів дифрактограм з використанням методу апроксимації були визначені величини розмірів блоків когерентного розсіювання D та величини мікронапружень ϵ кристалічної ґратки ВЕСів CoCrFeMnNi . Отримані при цьому значення наведені в Таблиці 3.2.

Проведені розрахунки показують, що значення величин мікрореформацій кристалічної ґратки ВЕСу складають $\approx 10^{-3}$. Оскільки відомо, що $\epsilon_f = \sqrt{\langle \epsilon_{L=d}^2 \rangle}$, то ця величина могла б визначати флуктуації міжатомних віддалей та відповідати параметру g , який характеризує ступінь паракристалічності даного матеріалу [68]. Розрахунки за рівнянням (1.6) показують, що значення δr не перевищує $3 \cdot 10^{-3}$ для всіх можливих чотирьох-, трьох- та двох- компонентних сплавів системи CrMnFeCoNi , що не містять Mn , для якого ця величина складає $7 \cdot 10^{-3}$. Тобто, одержані значення ϵ_f могли б знайти пояснення, як наслідок флуктуацій положень різних атомів через їх різні розміри лише в тому випадку, якби у сплаві був відсутній Mn . Проте, за даними елементного складу (Рис.3.8.) цей елемент практично однорідне розміщений по всім фрагментам BL1-BL5.

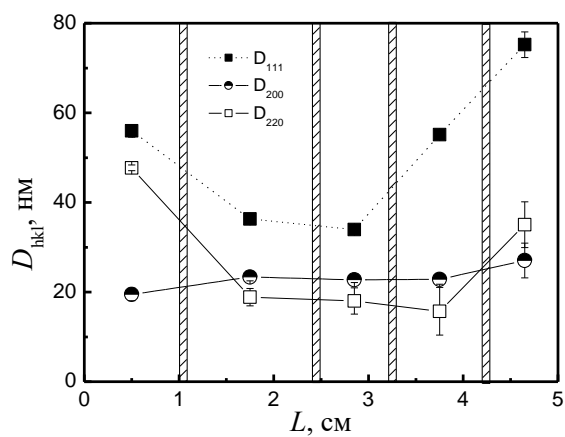
Залежності від положень центрів фрагментів BL1-BL5 зразка BD6 розрахованих значень параметрів a та мікронапруг ϵ кристалічної ґратки, розмірів блоків когерентного розсіювання D та кристалітів D_{hkl} , а також значень густини дефектів пакування α наведені на Рис. 3.9 а-д. Граничні значення деяких з цих величин наведені вище (див. таблицю 3.2).



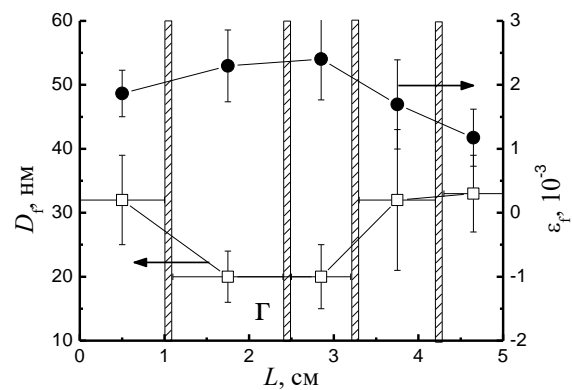
а



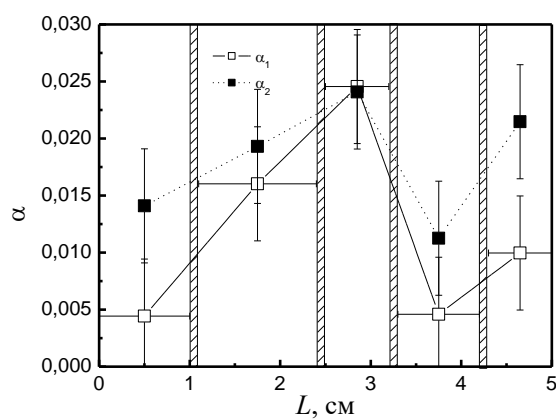
б



в



г



д

Рис. 3.9. Значення параметрів кристалічної ґратки та параметрів реальної структури ВЕСів на центрах фрагментів BL1-BL5 зразка BD6

Стислі висновки. Проведені рентгенівські дослідження показують, що у вихідному стані (після виливки сплаву, розрізування та полірування зразків) кристалічна структура виготовлених ВЕСів неоднорідна. Оскільки, як показано склад злитку є практично незмінним, то, ймовірно, така неоднорідність може бути наслідком флуктуацій локального ближнього порядку з формуванням певних кластерних утворень з переважаючою концентрацією в кластері тих чи інших елементів. Утворення таких кластерів може спотворювати кристалічну структуру навіть при незмінності середнього розподілу елементів по зразку.

3.2. Результати дослідження властивостей ВЕСів системи CrMnFeCoNi

Просторова неоднорідності структури литих ВЕСів, існування якої було встановлено вище в результаті рентген дифрактометричних та мікроскопічних досліджень, повинна знаходити своє відображення і на певних фізичних властивостях цих матеріалів. Саме тому в першу чергу була досліджена мікротвердість виготовлених ВЕСів, а також їх магнітні та електричні властивості.

3.2.1. Мікротвердість ВЕСів в вихідному стані

Дослідження мікротвердості проведено на пластинах сплаву складу CrMnFeCoNi₂Cu та на зразках BD6 сплаву CrMnFeCoNi. Отримані при цьому залежність H_V від координати X зображені на Рис.3.10, з яких добре видно, що для обох зразків величина H_V в межах області вимірювання суттєво змінюється.

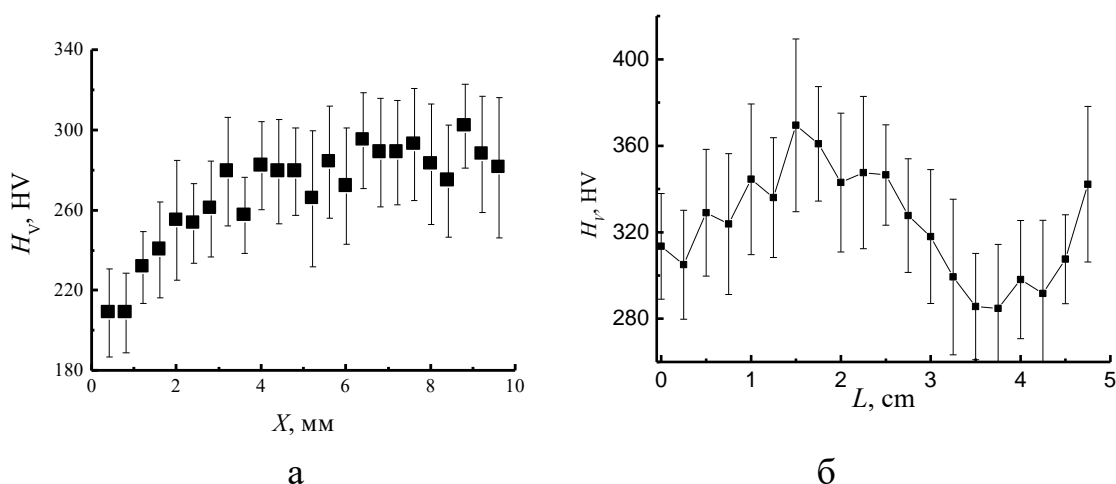


Рис. 3.10. Розподіл мікротвердості H_V по пластині сплаву CrMnFeCoNi₂Cu (а) та вздовж зразка BD6 сплаву CrMnFeCoNi (б).

Видно Рис. 3.10, що ВЕС CrMnFeCoNi₂Cu характеризується монотонним зростанням величини H_V від одного кінця пластини до іншого, в той час як зміни величини H_V у зразку CrMnFeCoNi не монотонні. Однак, слід врахувати те, що якщо H_V досліджена по всій її області пластини (її розмір складає 10 мм), то H_V зразка в вигляді бруска досліджена на його обмеженої ділянці (розмір всього бруска складає 5 см).

Отримані в роботі результати зіставлені з аналогічними даними робіт [46,119,120-124]. Так, за даними цих робіт для литого ВЕСу системи CoCrFeMnNi значення H_V складає 170 HV і знижується до 135 HV після відпалу у вакуумі при 1000°C протягом 24 години. Крім цього, для цього ж сплаву, не підданого додаткової обробці (прокатки або рекристалізаційних відпалів), було одержано, що H_V складає 176 HV [119]. В той час як за даними роботі [46] величина $H_V=646$ HV. Але таке велике значення мікротвердості характеризує ВЕС, одержаний компактуванням порошку, що сформований методом холодного сплавляння (механохімічного синтезу). В роботі [124] було досліджено вплив на H_V прокатки та рекристалізаційних процесів, в результаті чого встановлено, що мікротвердість при цих процесах відповідає універсальному закону Холла-Петча. В роботі [120] було показано, що H_V при холодній деформації прокаткою монотонно зростає від 222 HV при деформації $\varepsilon=21\%$ до 418 HV при деформації $\varepsilon=96\%$. Показано також, що відпал зразків при температурах вищих за 600°C призводить до суттєвого зменшення величини H_V і після відпалу при 1000°C H_V досягає значення 125-150 HV залежно від попередньої деформації.

Отже, наведені літературні дані вказують на те, що в залежності від структурного стану, який утворюється при різного роду технологічних обробках, величина мікротвердості ВЕСу CoCrFeMnNi лежить в межах від 150 до 400 HV, що цілком узгоджується з отриманими експериментально даними для бруска ВЕСу CoCrFeMnNi (Рис.3.10б).

В цілому, величина мікротвердості обумовлена цілим рядом механічних властивостей таких як межа пружності, пружність, межа текучості, міцність, тощо. Тоді, якщо вимірювання мікротвердості проведені для зразків, отриманих в однакових умовах, то, аналізуючи отримані результати, можна виявити кореляції між значенням H_V та певним набором структурних параметрів.

Відомо, що залежність між величиною H_V та розміром зерен D речовини описується законом Холла-Петча $H_V \sim D^{-1/2}$ [124], який добре виконується і для ВЕСів складу CrMnFeCoNi. Проте, для сплаву CrMnFeCoNi₂Cu закон Холла-Петча при використанні значень дисперсності D , визначених рентгенівським методом, не виконується [117].

Оскільки твердість певною мірою визначається модулем Юнга матеріалу [125], то можна припустити, що одержана залежність H_V від X обумовлена просторовою варіацією текстурованості зразка CrMnFeCoNi₂Cu, встановленою експериментально рентгенівським методом (див. 3.1), оскільки збільшення долі діючих площин певного напрямку при текстурі зростає. В цьому випадку,

врахувавши зв'язок між значення твердості H_V та модулем Юнга E цієї площини, при збільшенні впливу площини з більшим E слід очікувати зростання мікротвердості, що і спостерігається експериментально. На користь цього свідчить той факт, що по ширині зразка (Рис.3.10,а) величина H_V змінюється від 310 до 200 HV, відношення яких складає ~ 1.55 і є близьким до анізотропії модуля Юнга сплаву складу CrMnFeCoNi $r_E = E_{111}/E_{100} = 1.98$ [121].

Залежність експериментальної величини мікротвердості H_V сплаву CrMnFeCoNi₂Cu від відносної інтенсивності дифракційних максимумів I_{200}/I_{111} зображена на Рис. 3.11. Оскільки величина I_{200}/I_{111} безпосередньо пов'язана зі особливостями текстури зразку, то наявну лінійну залежність (Рис.3.11) можна пояснити зростанням внаслідок текстурованості усередненого модуля Юнга.

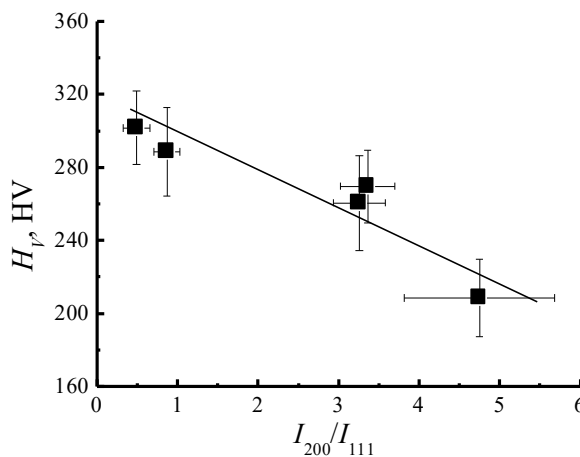


Рис. 3.11. Залежність між мікротвердістю H_V та відотною інтенсивністю I_{200}/I_{111} дифракційних відбиттів сплаву CrMnFeCoNi₂Cu.

Кореляції між мікротвердістю та текстурованістю сплаву CrMnFeCoNi не виявлено, оскільки характер розподілу $H_V(L)$ (Рис.3.10,б) відрізняється від характеру розподілу текстури (Рис.3.6). Проте залежність $H_V(L)$ нагадує розподіл густини дефектів упаковки α (Рис. 3.9), тобто, значення мікротвердості H_{vc} корелює із значеннями α та ε_f (або ε_{app}), для яких існують певні лінійні залежності (Рис. 3.12). Існування таких кореляцій може мати логічне пояснення, оскільки наявність дефектів та мікронапружень призводить до зростання міцності матеріалу. Тобто, зважаючи на зв'язок між міцністю та мікротвердістю, очевидним є наявність слабкої тенденції до зростання H_{vc} від α та H_{vc} від ε_f .

Стислі висновки. Показано, що величина мікротвердості H_{vc} ВЕСів безперечно тісно пов'язана з неоднорідністю структури досліджених сплавів, проте впливає на неї комплекс розглянутих вище величин таких як: текстура, мікрODEформація кристалічної ґратки, дефекти упаковки, тощо.

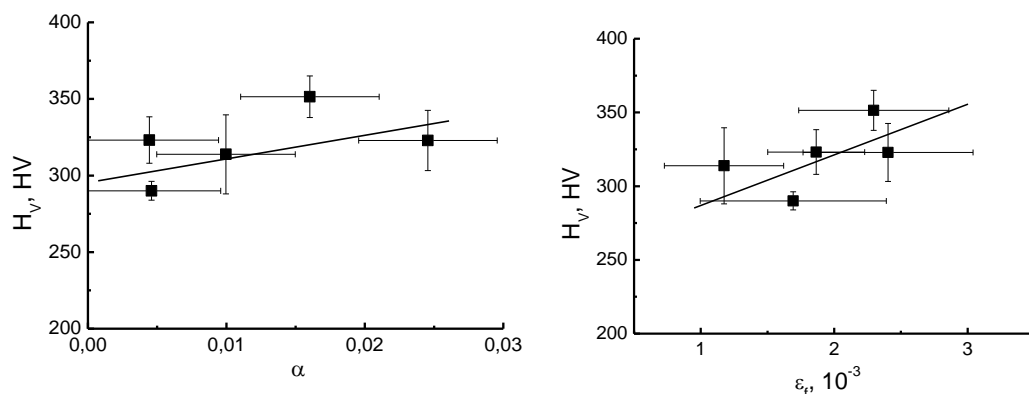


Рис. 3.12. Кореляційні залежності H_{vc} від α , та H_{vc} від ϵ_f , одержані для фрагментів BL BECu CrMnFeCoNi.

3.2.2. Магнітні властивості BECів в вихідному стані

Дані щодо магнітних властивостей BECів, що містять магнітоактивні атоми Co, Cr, Fe, Mn та Ni, узагальнені авторами оглядів [18, 76] і свідчать про можливість реалізації в них різного магнітного стану, який може змінюватися як при незначному варіюванні складу сплаву, так і при різних умовах його отримання та обробки.

Якщо магнітні властивості феромагнітних BECів, які включають представлення основних характеристик їх петель гістерезису (намагніченості насичення та коерцитивної сили), вивчені досить повно, то кількість робіт, присвячених дослідженню температурних залежностей магнітних властивостей BECів в парамагнітній області вельми обмежена. Проте аналіз результатів досліджень температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$, наприклад, аморфних металевих сплавів [126] є досить інформативним, бо окрім таких даних як температура Кюрі, температура кристалізації, тощо, з них можна визначати також і значення локалізованих магнітних моментів, за якими можна прослідкувати особливості магнітних неоднорідностей у таких сплавах.

Особливості магнітної структури BECu CrMnFeCoNi. Проведені раніше дослідження магнітних властивостей BECu CoCrFeMnNi [116] показують, що характер залежності $\chi(T)$ цього BECu характеризується необоротністю і є чутливим до його попереднього стану (його передісторії).

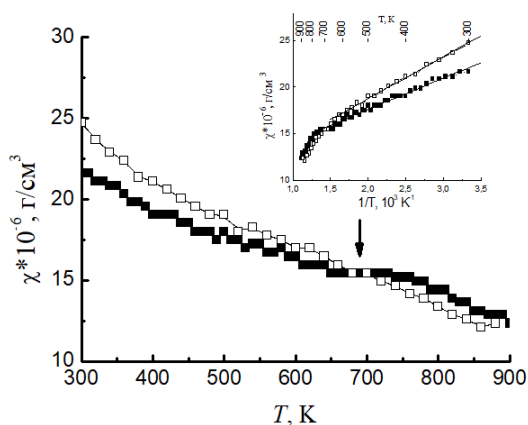
Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ BECu CrMnFeCoNi в вихідному стані та після певної термічної обробки, експериментально отримані нами, зображені на Рис. 3.13 і, як видно, мають певні особливості, а саме:

1) Наявність незворотності залежності $\chi(T)$ при нагріванні та охолодженні для всіх досліджених зразків. При цьому, значення χ_{300} (при 300 K), яке

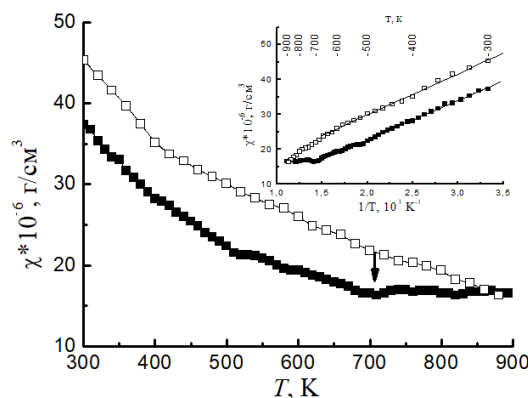
фіксується після нагрівання до максимальної температури вимірювання (900 К), більше за значення χ_{300} у вихідному стані.

2) При відпалюванні ВЕСу значення χ_{300} зростає аж до його значення при T_h .

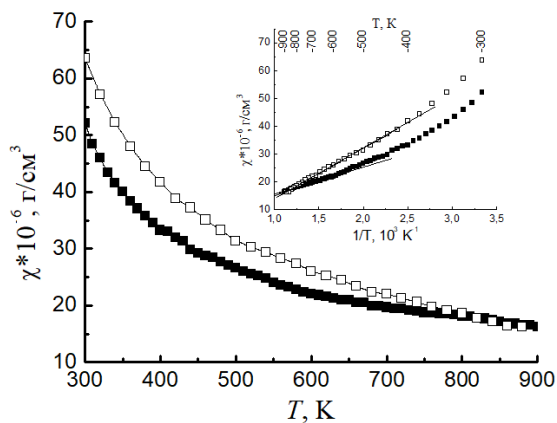
3) У *as-cast* (вихідному) стані ВЕСу та після його відпалу при $T_h=800^\circ\text{C}$ на залежності $\chi(T)$ при нагріванні в околі $T\sim 700$ К спостерігається особлива область, яка при його охолодженні відсутня. Проте залежність $\chi(T)$ сплаву, відпаленого при $T_h=950^\circ\text{C}$, хоча і необоротна, але практично монотонна у всій температурній області вимірювань.



а



б



в

Рис. 3.13. Температурні залежності $\chi(T)$ в *as-cast* стані (а), після відпалу у вакуумі 800°C , 30 хв (б) та після відпалу у вакуумі 950°C , 30 хв (в) (темні значки – нагрівання, світлі – охолодження). На вставках – ці ж залежності в координатах χ від $1/T$.

На вставках на Рис.3.13 отримані експериментальні залежності зображені в координатах χ від T^{-1} , які вказують на наявність на них лінійної області, притаманної парамагнітному стану ВЕСу CoCrFeMnNi . Встановлено, що залежності $\chi(T)$ для литого та для відпаленого при 800°C сплаву описується рівнянням Кюрі:

$$\chi = \chi_0 + \frac{Nm^2}{3kT}, \quad (3.3)$$

де χ_0 - температурно незалежна складова сприйнятливості, m - ефективний парамагнітний момент на атом сплаву, k та N - стала Больцмана та число Авогадро, відповідно.

Математичною обробкою лінійних ділянок залежностей χ від T^{-1} визначено ефективні парамагнітні моменти m , значення яких наведені в Таблиці 3.3, в який фігурують такі позначення: („н” – вітка нагрівання, „о” – вітка охолодження), χ_0 – температурне незалежний внесок, T_c – температура Кюрі, m - ефективний магнітний момент на атом перехідного металу, \bar{S} - розрахований за величиною m середнє значення спінів, n_K – кількість атомів у кластері (спін магнітоактивних атомів має максимальну величину $\bar{S}_{\max} \approx 0.7$ та n_1 , n_2 та n_3 – якщо спін атома Fe рівний $S_1=1.1$, $S_2=1.2$, $S_3=1.4$).

Таблиця 3.3 Сукупність параметри, отриманих з аналізу залежностей $\chi(T)$

Зразок	Вітка	$\chi_0 \cdot 10^6$ Г/см ³	T_c , К	m , μ _B	\bar{S}	n_K	n_1	n_2	n_3
as-cast	н	10,9	0	6,5	2,8	4	34	29	21
	о	9,7	0	5,7	2,4	3÷4	26	22	16
800°C	н	-0,2	0	3,5	1,3	2	9	8	6
	о	6,4	0	3,5	1,3	2	9	8	6
950°C	н	5,3	159	4,9	2.0	3	19	16	12
	о	-4,0	129	3,8	1.5	2	11	9	7

Низькотемпературну область (300-750 К) залежності $\chi(T)$ зразка ВЕСу, відпаленого при 950°C, можна описати залежністю Кюрі-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{Nm^2}{3k(T-T_c)}, \quad (3.4)$$

де χ_0 , m , k та N – ті ж само, що і в рівнянні (3.3), а T_c – температура Кюрі.

Для віток нагрівання та охолодження цього сплаву було одержано: $m_h=4.9$ μ_B та $m_c=3.8$ μ_B, а температури Кюрі складають 159 та 129 К, відповідно (див. Таблицю 3.3.). Слід також відмітити, що (3.3) може бути частковим випадком (3.4), якщо взаємодія між локалізованими моментами відсутня ($T_c=0$), або у випадку, коли така взаємодія мала ($T_c \ll T$).

Літературні дані по магнітних властивостях сплаву CoCrFeMnNi свідчать, що в цілому він є парамагнітним [116,104] з переходом при $T=93$ К з парамагнітного стану в стан спінового скла, а також з переходом у феромагнітний стан при 20 К [103]. Цікаві властивості одержані в [46, 88] для ВЕСу CoCrFeMnNi, отриманого механохімічним методом, конкретніше, вихідний порошок при цьому був феромагнітним, в той час як аналогічний матеріал, компактований методом SPS, є парамагнітним.

З наведених вище літературних даних випливає, що при температурах, вищих за кімнатну, досліджені сплав CoCrFeMnNi дійсно притаманний парамагнітний стан (Рис. 3.13). Щодо отриманих для даного матеріалу різних

значень T_C , то це цілком може бути обумовлено різним ефективним параметром обмінної взаємодії, який характеризує структури ВЕСу на різних стадіях його обробки. А необоротність кривих $\chi(T)$, в свою чергу, є наслідком структурних змін, що відбуваються у вивчених сплавах при $T > 750\text{K}$.

Показано, що у ВЕСі складу CrMnFeCoNi кожен i -й атом може нести локалізований магнітний момент μ_i , тобто мати на зовнішній $3d$ -оболонці некомпенсований спін S_i . Зв'язок між величиною цього спіну та магнітним моментом атому має вигляд:

$$\mu_i^2 = g_i^2 \mu_B^2 S_i(S_i + 1), \quad (3.5)$$

де g_i – g -фактор i -го елементу.

тоді сумарний магнітний момент m на атом перехідного металу може бути записаний у вигляді [127]:

$$m^2 = 4\mu_B^2 \sum_i c_i S_i(S_i + 1). \quad (3.6)$$

де c_i – атомна концентрація i -го компоненту, і будемо вважати, що для всіх $3d$ -перехідних металів $g_i \approx 2$.

Середнє значення спіна \bar{S} введено за рівнянням:

$$m^2 = 4\mu_B^2 \bar{S}(\bar{S} + 1). \quad (3.7)$$

З використанням цього рівняння, значення \bar{S} були розраховані за експериментально визначеними величинами m (Таблиця 3.3). При розрахунках величини \bar{S} за рівнянням (3.7) було враховано тільки додатні значення спіну.

Теоретично у складових ВЕСу складу CrMnFeCoNi максимальне значення спіну на кожному i -му атомі S_{maxi} , який виникає за рахунок максимальної кількості неспарених електронів на зовнішній $3d$ -оболонці, може набувати наступних значень: 3 – для Cr, 5/2 – для Mn, 2 – для Fe, 3/2 – для Co та 1 – для Ni. Розрахунок за рівняннями (3.6) та (3.7) максимальних значень магнітного моменту та середнього значення спіну дає величини $m_{max}=2.3 \mu_B$ та $\bar{S}_{max}\approx 0.7$, відповідно. Ці максимальні значення менші за значення m та \bar{S} , одержаних з експерименту. Більше того, різні кореляційні ефекти обумовлюють зазвичай менші значення некомпенсованого спіну на кожному із атомів і навіть повне зникнення локалізованих магнітних моментів на атомах [128]. Так, у чистих залізі, кобальті та нікелі у феромагнітному стані локалізований магнітний момент створюють всього лише 2.2, 1.6 та 0.5 неспарених електронів (спіни 1.1, 0.8 та 0.25) [128]. Ці значення спінів відповідатимуть магнітним моментам $\mu_{Fe}\approx 3,04\mu_B$, $\mu_{Co}\approx 2,4\mu_B$ та $\mu_{Ni}\approx 1,7\mu_B$, відповідно. Магнітний момент парамагнітного заліза за даними роботи [89] має значення $\mu_{Fe}\approx 3,18\mu_B$ (спін рівний 1.2), а для Co $\mu_{Co}\approx 3,13\mu_B$ (спін рівний 1.1). Тобто, слід очікувати ще менше значення спіну, порівняно з одержаними експериментально.

Пояснити даний факт можна з огляду на те, що великі магнітні моменти є наслідком існування у сплаві комплексів (кластерів), в яких значна обмінна взаємодія зберігає упорядкування спінів у його середині навіть при температурах вищих за температуру Кюрі сплаву. Фактично в такому випадку має місце не

парамагнітний, а суперпарамагнітний стан, а спін комплексу буде рівний не S , а $S_K = n_K S$, де n_K – середня кількість магнітоактивних атомів у комплексі. Оцінимо кількість атомів n при умові, що кожен із атомів може мати максимальне значення спіну, $\bar{S}_{\max} \approx 0.7$. В цьому випадку рівняння (3.7) може бути записане у вигляді:

$$m^2 = 4\mu_B^2 n_K \bar{S}_{\max} (n_K \bar{S}_{\max} + 1). \quad (3.8)$$

Для експериментальних значень m та $\bar{S}_{\max} \approx 0.7$ розраховані значення n_K наведені в Таблиці 3.3, з якої видно, що n_K приймає значення від 2 до 4 одиниць.

Можна провести оцінку значення кількості атомів n , які утворюють феромагнітний комплекс, якщо локалізований магнітний момент наявний лише на атомах заліза. При цьому слід вважати, що всі атоми заліза об'єднуються обмінною взаємодією з n атомами Fe у кластери (кількість інших атомів при умові наявності локалізованого магнітного моменту лише на атомі Fe в цьому випадку не важлива). Якщо склад ВЕСу представити у вигляді $\text{CrMn}(\text{Fe}_n)_{1/n}\text{CoNi}$, то концентрація кластерів може бути знайдена з рівняння:

$$4x + x/n = 1. \quad (3.9),$$

з якого маємо що $x = n/(4n+1)$. Отже, концентрація комплексів з n атомів заліза, $c_{n\text{Fe}}$, буде дорівнювати:

$$c_{n\text{Fe}} = x(1/n) = 1/(4n+1). \quad (3.10)$$

а локалізований момент на атом сплаву CrMnFeCoNi буде рівним:

$$m^2 = 4c_{n\text{Fe}}\mu_B^2 [nS_{\text{Fe}}(nS_{\text{Fe}} + 1)] = 4\mu_B^2 [nS_{\text{Fe}}(nS_{\text{Fe}} + 1)]/(4n+1). \quad (3.11)$$

Останнє рівняння є квадратним відносно величини n , і для його розв'язання слід використати експериментальні величини m та наступні значення спіну, які можуть характеризувати атом заліза: 1) $S_1 = 1.1$, що відповідає 2.2 неспареними електронам в чистому феромагнітному залізі [89]; 2) $S_2 = 1.2$, характерного для парамагнітного заліза ($\mu_{\text{Fe}} \approx 3,18\mu_B$) [89]; 3) $S_2 = 1.4$ – відповідає 2.8 неспареним електронам в атомі заліза (характеризує феромагнітний стан Fe у сплавах, зокрема сплаву FeCo). Розраховані таким чином значення n наведено в Таблиці 3.3, з якої видно що значення n залежить від величини спіну і може набувати значення від 34 до 6 залежно від стану сплаву.

Одержані значення n для сплаву у вихідному стані досить великі. Для ГЦК ґратки сплаву CrMnFeCoNi , що містить 4 атоми, атоми заліза в середньому будуть займати 4/5 елементарних ґраток. Отже, у випадку максимального значення $n=34$ при такій оцінці матимемо $34 \cdot 5/4 \approx 43$ ґратки. Тобто розмір магнітної неоднорідності складатиме величину, що не перевищує $4 \cdot 4 \cdot 4$ ґратки. Якщо ж вважати, що параметр комірки сплаву CrMnFeCoNi складає $a \approx 0,360$ нм [104], то розмір такої неоднорідності не перевищить 1.5 нм.

Постає питання наскільки стійкою є феромагнітна взаємодія, якщо характер обмінної взаємодії визначається переважно найближчими сусідами [128]. По-перше, моделювання атомних структур багатокомпонентних

еквіатомних сплавів з точки зору максимуму ентропії [123] показує, що в п'ятикомпонентному ГЦК сплаві при умові однорідності розподілу елементів біля 47.3% атомів будуть мати в найближчому оточенні однакові атоми. Тобто, оскільки ймовірність однакових сусідів є досить великою, то існує ймовірність утворення ланцюжків з трьох і більше однакових атомів, які й забезпечують виникнення між ними обмінної взаємодії, достатньої для їх магнітного упорядкування. Розмір таких неоднорідностей, тобто протяжність області дії обмінної взаємодії, різко зменшиться, якщо припустити, що спіни, які феромагнітно упорядковані відносно спіну заліза, наявні на інших атомах (для атома Со це розглянуто в [116]). Потрібно також відмітити, що розглянута модель, для якої магнітні моменти наявні лише на певних типах атомів, досить нагадує картину, що має місце в розбавлених магнетиках. Відповідно до роботи [130] в цьому випадку доцільно використовувати теорію перколяції, згідно якої повністю феромагнітний стан буде виникати лише тоді, коли концентрація компоненту, здатного нести магнітні моменти буде перевищувати перколяційний поріг p_c (концентрацію). При концентрації, нижче цього порогу має місце утворення кластерів з різною кількістю спінів (Рис.3.14). В такому випадку феромагнітний стан зникає і сплав буде поводити себе подібно парамагнетику (суперпарамагнетику) з певним середнім значенням спіну, що відрізняється від спіну ізолюваного атому.

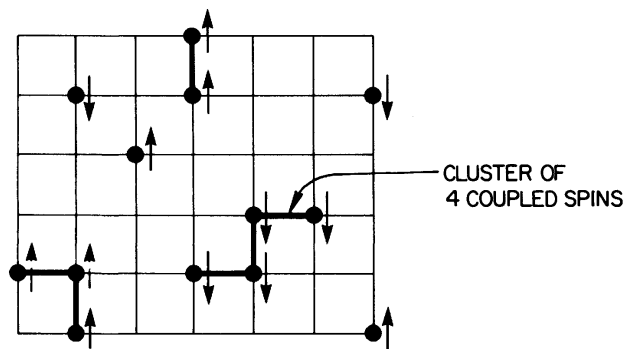


Рис. 3.14. – Схематичне представлення розбавленого феромагнетика при концентрації магнітної компоненти, нижче концентрації (взято з [129])

Загальні особливості перколяції в найпростішій системі, що містить лише дві складові, проаналізовані в роботі [130], в якій також показано, що теорія перколяції може бути застосована і для багатокомпонентних ВЕСів. Результати аналізу та моделювання чисто геометричних аспектів перколяційної теорії вказують на те, що перколяційний поріг p_c для ГЦК сплаву складає величину $p_c=0.198$. Таким чином, еквіатомний, п'ятикомпонентний сплав з $x=0.2$ знаходиться поблизу порогу перколяції (перколяції по положенням, яка розглянута в [130]). Отже, з геометричних аспектів (з точки зору формування неперервного кластеру) такий сплав знаходиться в структурно нестабільному стані. При розгляді магнітної структури в рамках такої перколяційної теорії слід також врахувати і той факт, що магнітна взаємодія буде визначатися найближчим локальним оточенням. Це підтверджують результати розрахунку електронної структури [123], відповідно яким локальні магнітні моменти атомів,

а отже і характер обмінної взаємодії, суттєво залежать від найближчого оточення. Разом з фактом, що концентрація компонентів знаходиться поблизу "геометричного" перколяційного порогу, залежність обмінної взаємодії від локального оточення може призвести до додаткового магнітного подрібнення кластерів навіть і в тому випадку коли їх розмір буде перевищувати розмір одного магнітного домену, що є достатньо для одержання феромагнітного впорядкування в такій структурі.

Така поведінка нагадує парамагнітний стан легованих аморфних металевих сплавів на основі заліза або кобальту [123], в яких деякі з легуючих компонент можуть призводити до формування магнітних неоднорідностей, внаслідок чого середній локалізований магнітний момент базового компоненту виявляється відмінним від локалізованого магнітного моменту цього компоненту в чистому парамагнітному стані.

У випадку ВЕСів ситуація значно ускладнюється через наявність досить великої кількості компонент. Цілком зрозуміло, що характер та розподіл таких магнітних неоднорідностей, для яких "локальна" обмінна взаємодія є найбільшою, буде складним також і при температурах значно вищих за температуру Кюрі.

Особливості розподілу магнітних властивостей. Дослідження магнітних неоднорідностей проводили на зразках, вирізаних з попередньо гомогенізованого і додатково підданого термічній дії та механічному впливу ВЕСу, які в сукупності переводили даний ВЕС в нерівноважний стан, що не відповідає мінімуму ентропії та однорідному розподілу елементів (тобто призводить до утворення значної кількості суперпарамагнітних комплексів). Проте під час нагрівання в процесі магнітних вимірювань, а також після додаткових відпалів при 800°C та 950°C досліджувані сплави намагаються досягнути рівноважного стану (максимуму ентропії та рівномірного розподілу елементів), причому, чим вищою є температура, тим більше утвориться менших за розміром комплексів.

Природно, що зменшення за розміром таких комплексів повинно відбуватися за рахунок зміщень атомів, що утворюють такий комплекс, в інші положення, в тому числі і за рахунок дифузійних процесів. Сплавам же ВЕСів, як відомо, властива сповільнена дифузія [6], але виявляється, що і короткий час експерименту є достатнім для руйнування магнітного комплексу зі зміщенням атому чи в найближче сусіднє положення, чи то в інший щільно-пакований ряд. Оскільки обмінна взаємодія, є близькодіючою, то переходу лише одного атому в сусіднє положення виявляється достатнім для руйнування цілісності обмінної взаємодії всього такого комплексу. Очевидно також, що дефектність структури ВЕСу в нерівноважному стані буде значно сприяти цьому процесу.

Отже, як видно з результатів моделювання магнітної структури сплавів ГЦК ВЕСів, отриманих авторами [123] та нами [116], припущення про те, що їх температурні залежності $\chi(T)$ визначаються суперпарамагнітними кластерами, утвореними атомами, які несуть локалізований магнітний момент, виглядає

цілком обґрунтованим. Розглянуті оцінки дали можливість визначити кількість атомів у таких багатокомпонентних кластерах. Вважається, що в реальній кристалічній структурі виникнення великих кластерів, утворених однотипними атомами, є маловірогідним. Проте найбільш вірогідним є утворення кластерів з двох або більшої кількості різних магнітних атомів. Причому, якщо кластер містить два типи атомів (Fe та Co), то його розмір суттєво зменшується [116].

Оскільки висока чутливість методу Фарадея дозволяє проводити вимірювання на об'єктах малого розміру, це дає можливість дослідити розподіл магнітних характеристик певного злитку ВЕСу. З цією метою з країв фрагментів ВЛ злитку відділялись кусочки матеріалу, для яких і проводилось вимірювання магнітної сприйнятливості. Для кожного такого фрагменту вимірювання були проведені для кусочків, що були відкушені з двох кінців, тому результати для "кінця" n-го фрагменту були досить слабо рознесені по L з результатами "початку" (n+1)-го фрагменту.

Виявилося, що додаткове деформування матеріалу, яке мало місце при підготовці зразків, дало свій внесок у значення магнітної сприйнятливості та обумовлювало певну необоротність залежності $\chi(T)$. Типові залежності $\chi(T)$ двох циклів вимірювань для кусочка, взятого з фрагменту ВЛ1 при $L=0$, зображені на Рис.3.15а.

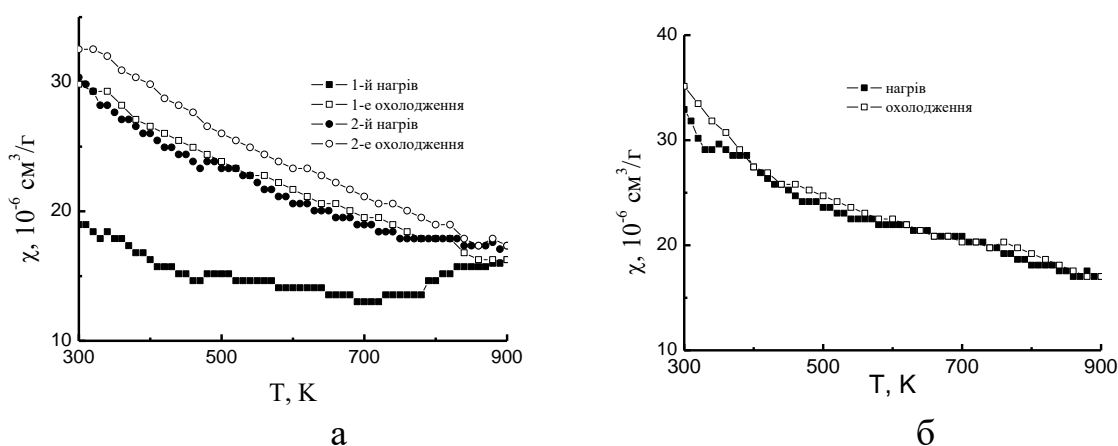


Рис. 3.15. Залежності $\chi(T)$ для зразка з фрагменту ВЛ1 при $L=0$ в двох циклах вимірювань (а) та залежність $\chi(T)$ для цього ж зразка після його відпалу при 950°C на протязі 30 хв.

Видно (Рис. 15), що деформування матеріалу суттєво впливає на величину та характер залежності $\chi(T)$. Так, після релаксації, наведених мікродеформацій в процесі першого нагрівання характер, хід експериментальних залежностей $\chi(T)$ може бути описаний законами Кюрі або Кюрі-Вейса. Слід також відмітити, що для відпаленого при $T=950^{\circ}\text{C}$ зразка необоротність процесу зникає практично повністю (Рис.3.15,б).

Залежності від положення L величини магнітної сприйнятливості при $T=300\text{ K}$ (χ_{300}) у вихідному (перед першим нагріванням) та кінцевому (після

другого циклу охолодження) показано На Рис. 3.16,а. Подібна залежність магнітної сприйнятливості при $T=900$ К (χ_{900}), зображена на Рис. 3.16,б. З Рис. 3.16 видно, що при першому циклі нагрівання розподіл χ практично не залежить від L , але в подальшому при нагріванні зразка до 900 К встановлюється розподіл χ від L , який деяким чином нагадує розподіл $\varepsilon(L)$ (див. Рис. 3.9, б).

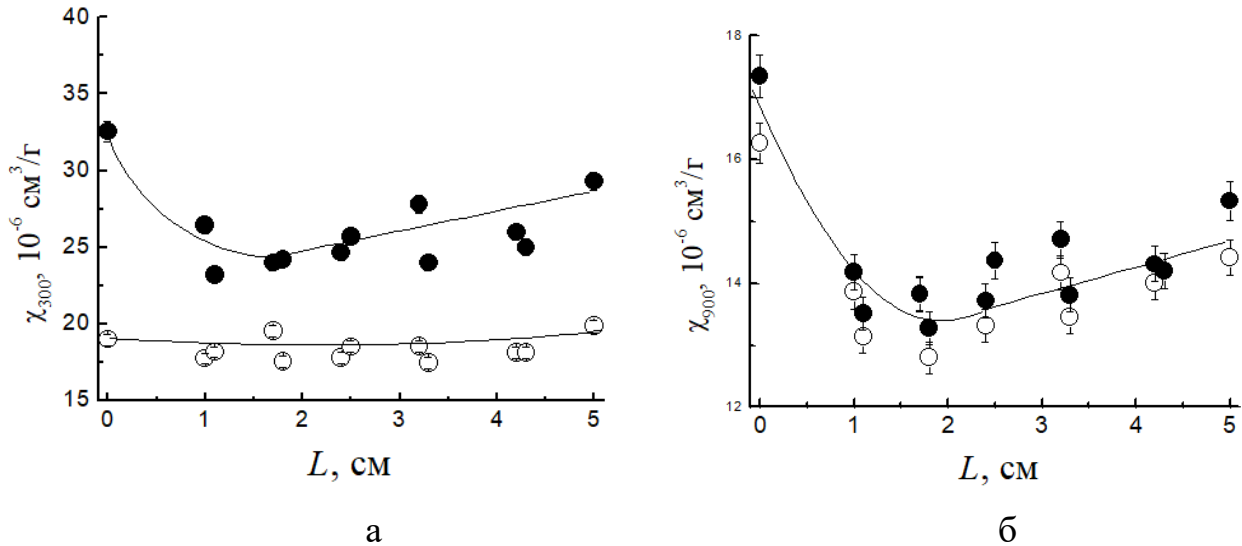


Рис. 3.16. Розподіл значення магнітної сприйнятливості при температурі $T=300$ К, χ_{300} , (а) та $T=900$ К, χ_{900} , (б) в першому циклі нагрівання (світлі кружки) та в другому циклі охолодження (чорні кружки).

Відомо, що магнітні властивості матеріалів значною мірою визначаються найближчим оточенням певного атому, що властиво і ВЕСам [85,104,105]. Тому будь-які мікроспотворення структури призводять до зміни параметрів такої взаємодії. Тобто, залежність χ від L може визначатися вихідним локальним характером мікроспотворень у ВЕСах, яке відбувається в тому числі і за рахунок різних за розміром атомів. Можна припустити, що значною мірою такий характер залежностей $\chi(T)$ буде визначатися типом ближнього порядку, який встановлюється при виготовленні матеріалу.

Розподіл розрахованих магнітних моментів вздовж зразка довжиною $L=5$ см показано на Рис.3.17. Видно, що магнітний момент, визначений для температурного інтервалу 300-700К в першому циклі нагріву, дещо вищий за магнітний момент, визначений в другому циклі охолодження для температурного інтервалу 300-800К. На жаль, жодна з залежностей по довжині такого зразка параметрів, визначених по дифракційним дослідженням, не корелює з залежністю $\mu(L)$, Але є певна кореляція у вихідному стані із залежністю для мікротвердості $H_V(L)$ (див. Рис. 3.10). Зокрема, максимум величини $H_V(L)$ по довжині вздовж зразка співпадає з максимальним значенням μ у вихідному стані (в першому циклі нагрівання). Низькотемпературний відпал в процесі двох циклів вимірювань призводить до практично не залежного від L значення магнітного моменту μ , що складає величину біля $6\mu_B$ по всій довжині

зразка. Дещо нижче значення μ (біля п'яти магнетонів бора) може бути обумовлено сегрегацією певних неконтрольованих домішок на одній з поверхонь злитку.

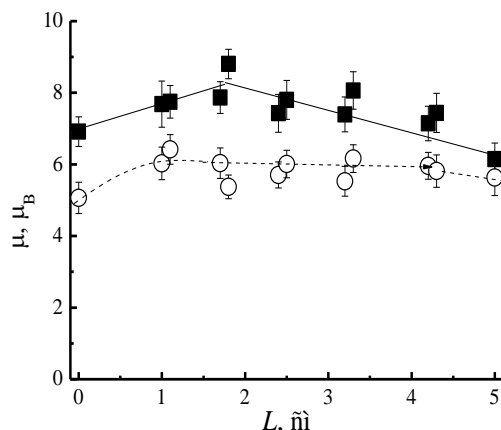


Рис. 3.17. Розподіл магнітних моментів по довжині L зразка ВЕСу FeCrCoNiMn, одержаний апроксимацією кривих $\chi(T)$ залежністю Кюри: в першому циклі вимірювань (темні квадрати) та в другому циклі охолодження (світлі кружки)

Зваживши на те, що розподіл компонентів по довжині зразка не виявляє суттєвого відхилення від деякого рівноважного (див.Рис. 3.8). З урахуванням впливу на магнітні властивості попередніх відпалів можна вважати, що характер розподілу магнітного моменту по довжині визначається неоднорідністю характеру розподілу ближнього порядку, який встановлюється в процесі відливки сплаву та подальшої його обробки. Повністю однорідний в статистичному розумінні характер ближнього порядку, що повинен бути властивий твердим розчинам, може бути досягнутий лише в результаті відпалів при більш високих температурах, що і підтверджено за результатами магнітних досліджень.

Стислі висновки. Отримані результати дослідження магнітних властивостей ВЕСів CrFeCoNiMn свідчать про те, що саме утворення різних за складом та розміром кластерів визначає температурну залежність магнітної сприйнятливості в парамагнітній області.

3.2.3. Електротранспортні властивості ВЕСів у вихідному стані

Результати досліджень електротранспортних властивостей ВЕСів CrFeCoNiMn та CrMnFeCoNi₂Cu, опубліковані нами в [113-116], в подальшому були підтверджені додатковими дослідженнями температурних залежностей електроопору ρ . Отримані при цьому залежності $\rho(T)$ для ВЕСів CrFeCoNiMn та ВЕСів деяких інших складів наведені на Рис. 3.18, а визначені значення їх питомого електроопору при кімнатній температурі ρ_{300} та величина температурного коефіцієнту опору (ТКО) при цій температурі подані в Таблиці 3.4. Слід зазначити, що даний час дослідження електричних властивостей систематично проводилось для ВЕСів загального складу Al_xCoCrFeNi

[79,99,107,131] (Таблиця 3.4), а результати дослідження електричних властивостей ВЕСу CrMnFeCoNi приведені лише в роботах [104, 138].

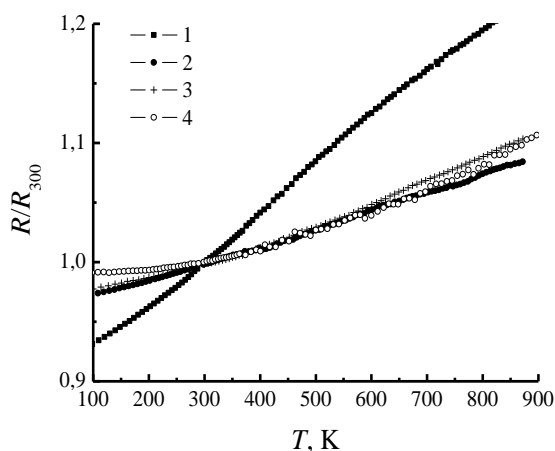


Рис. 3.18 Температурні залежності нормованого електроопору R/R_{300} ВЕСів: CrFeCoNiMn (1), CrMnFeCoNi₂Cu (2), TiZrHfVNb (3) та Ti₃₀Zr₂₅Hf₁₅Nb₂₀Ta₁₀ (4).

З даних Таблиці 3.4 видно, що питомий опір ρ_{300} досліджених ВЕСів є значним і, незважаючи на різний склад та структуру зразків, наявні відмінності в його значенні не перевищують 20-30%. Крім цього, визначене ТКО ВЕСів на порядок менше за ТКО чистих металів, що видно з Таблиці 3.5, яка містить дані робіт [104,122,138] про кристалічну структуру, а також значення питомого опору ρ та ТКО α для чистих металів, які входять у склад досліджених ВЕСів. Виключення складає лише Mn, у якого ρ для його низькотемпературної модифікації значно перевищує ρ синтезованих ВЕСів.

Наведені в Таблиці 3.4 дані свідчать також і про тенденцію до зростання питомого опору ρ ВЕСів при збільшенні в ньому кількості компонентів. Однак, навіть для сплавів однакового складу, електроопір та його температурна залежність можуть суттєво відрізнятись (в Таблиці 3.4 див. дані для сплавів CoCrFeNi та CoCrFeNiAl₂). Так, концентраційна залежність $\rho(x)$ сплавів Al_xCoCrFeNi в літературному огляді [9] розглядається як лінійно зростаюча для однофазних областей з ГЦК та ОЦК структурами. В той же час, як концентраційні залежності $\rho(x)$, обумовлені різними технологічними режимами виготовлення зразків, за результатами робіт [99,79] дають різницю в значеннях величини ρ до 30%. Як можна бачити з Таблиці 3.4, у випадку трьохкомпонентного сплаву CoFeNi питомий опір є найменшим (17 мкОм·см), проте, питомий опір чотирьохкомпонентного ВЕСу вже суттєво залежати від його складу.

Очікувану величину питомого опору ρ у ВЕСах можна оцінити в рамках моделі Друде-Зоммерфельда, за якої:

$$\rho = \frac{m}{\tau n e^2}, \quad (3.12)$$

де m – маса електрону, e – його заряд, n – концентрація електронів провідності.

Час релаксації τ в свою чергу пов'язаний з довжиною вільного пробігу l електронів провідності та їх швидкістю v_F (швидкістю Фермі) рівнянням:

$$\tau = l / v_F. \quad (3.13)$$

Таблиця. 3.4. Значення питомого електроопору, ρ_{300} , та величина температурного коефіцієнту опору (ТКО) при кімнатній температурі, для ВЕСів.

ВЕС	Оброб-ка	Гратка	a, нм	ρ_{300} , мкОм·см	α_{300} , 10^{-4} K^{-1}	Інтервал досліджен- ь К	Літера-тура
CrMnFeCoNi	as-cast	ГЦК	0,3592(7)	109	4,01	77-900	[138],
CrMnFeCoNi ₂ Cu	as-cast	ГЦК1 ГЦК2	0,3600(2) 0,3630(2)	113	1,42	77-900	[138]
TiZrHfVNb	as-cast	ОЦК	0,3385(4)	130	1,15	77-900	-
Ta ₁₀ Nb ₂₀ Hf ₁₅ Zr ₂₅ Ti ₃₀	as-cast	ОЦК	0,3373(6)		0,91	77-900	-
CrMnFeCoNi	рекристи- л.	ГЦК	0,3590		4,93	2-400	[104]
CoCrFeNi	as-cast	ГЦК		142	6,2		[79]
	гомоген.	ГЦК		147	6,2		[79]
	гомоген.	ГЦК		106	-		[99]
	as-cast	ГЦК		114	3,6	300-1300	[131]
CoCrFeNiAl ₂	as-cast	ОЦК		211	2,3		[79]
	гомоген.	ОЦК		163	0,8		[79]
	гомоген.	ОЦК		156	-		[99]
		ОЦК		120	0,58	4,2-360	[107]
	as-cast	ОЦК		155	~0,7	300-1300	[131]
CoFeNi		ГЦК	0,3599	17			[86]
CoFeNiAl _{0,5}		ГЦК	0,3609	75			[86]
CoFeNiAl		ОЦК	0,28824	68			[86]
CoFeNiMn _{0,25} Al _{0,25}	as-cast	ГЦК		100			[132]
	деформ.	ГЦК		110			[132]
	відпал.	ГЦК(В 2)		91			[132]
Ta ₃₄ Nb ₃₃ Hf ₈ Zr ₁₄ Ti ₁₁		ОЦК	0,336	46	7,2		[109]
Co ₇₂ Ni ₈ B ₂₀		АМС		124	3,7		[133]
Co ₇₂ Si ₁₈ B ₁₀		АМС		156	1,14		[133]
Co ₇₈ Fe ₂ B ₂₀		АМС		106	3,41		[133]
Fe ₆₁ Co ₂₀ Si ₂ B ₁		АМС		162	1,71		[133]
Fe ₈₆ B ₁₅		АМС		148	1,65		[133]
Fe ₆₄ Co ₂₁ B ₁₅		АМС		138	4,35		[133]

Припустимо, що у ВЕСах внаслідок наявності атомів різного сорту періодичний характер потенціалів розсіювання призводить до того, що довжина вільного пробігу електронів буде рівна відстані між сусідніми атомами (для ГЦК структури $l = a/\sqrt{2}$, а для ОЦК - $l = a/\sqrt{3}$, де a – параметр елементарної комірки), а значення v_F пов'язане з вектором Фермі k_F рівнянням: $v_F = (\hbar/m)k_F$.

Тоді в моделі вільних електронів значення k_F визначається концентрацією вільних електронів (електронів провідності) n як $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$.

Таким чином, швидкість Фермі буде рівна:

$$v_F = (\hbar/m)(3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (3.14)$$

А для електроопору остаточно будемо мати:

$$\rho = \frac{mv_F}{ne^2 l} = \frac{m(\hbar/m)(3\pi^2 n)^{1/3}}{ne^2 l} = \frac{\hbar(3\pi^2)^{1/3}}{n^{2/3} e^2 l}. \quad (3.15)$$

Таблиця 3.5. Значення параметрів кристалічної структури та електричних характеристик для деяких чистих металів

Метал	Гратка	a, нм (с, нм)	ρ_{300} , мкОм·см	α_{300} 10^{-3} К $^{-1}$	Θ_D , К	Метал	Гратка	a, нм (с, нм)	ρ , мкОм·см	α , 10^{-3} К $^{-1}$	Θ_D , К
Cr	ОЦК	0,2884	15,0	3,0	357	Cu	ГЦК	0,3615	1,68	4,33	345
Mn	Куб. α	0,8912	258	1,7	450	Ti	Гекс.	0,2951 (0,4679)	58,0	3,0	430
	Куб. β	0,6315	-	-			ОЦК	0,3306			
	ГЦК γ	0,3862	80	1,35		V	ОЦК	0,3028	22,0	3,4	399
	ОЦК δ	0,2932	69	1,42		Zr	ГЦУ α	0,3223 (0,5147)	46,0	4,35	237 290
Fe	ОЦК α	0,2866	9,7	6,57	478		ОЦК β	0,3610			310
	ГЦК β	0,3637				Nb	ОЦК	0,3300	15	3,95	276,2
Co	ГЦУ α	0,2505 (0,409 0)	6,24	6,04	445	Hf	Гекс. α	0,3197			
	ГЦК β	0,3540					ОЦК β	0,3615	41	4,4	219
Ni	ГЦК	0,3524	6,84	4,63	76						

Тобто, для оцінки величини ρ необхідно знати значення густини електронів провідності n , які можна отримувати з результатів дослідження ефекту Холла [79] та відповідно за якими величина n для серії сплавів $Al_xCoCrFeNi$ з $x=0,25-1,25$ лежить в межах від $3.9 \cdot 10^{22}$ до $13.3 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$.

Для нижнього значення n ГЦК ВЕСу матимемо:

$$\rho = \frac{1.05 \cdot 10^{-34} \cdot (3 \cdot 3.14^2)^{1/3} \cdot 2^{1/2}}{(3.9 \cdot 10^{28})^{2/3} (1.6 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 0.36 \cdot 10^{-9}} \approx 430 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м} = 430 \text{ мкОм} \cdot \text{см}.$$

В даному наближенні для верхній межі $n=13.3 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$ значення ρ складатиме 190 мкОм·см, що є близьким до експериментально отриманого

значення ρ . Аналогічні умови виконуються також і для аморфних сплавів, які характеризуються густиною носіїв струму, близькою до традиційних металевих сплавів, але мають вищий опір (Таблиця 3.4).

Подібності та відмінності в електричних властивостях ВЕСів та аморфних сплавів, на наш погляд, базуються на особливостях топологічного та хімічного дальнього та ближнього порядків формування цих матеріалів [134]. Якщо топологічний дальній та ближній порядок в основному обумовлений різними розмірами атомів компонентів, то внаслідок різних величин ентальпій H_{AB} атомної взаємодії в металічних матеріалах можуть виникати області з особливим типом хімічного ближнього порядку. В аморфних металевих сплавах та ВЕСах наявність таких областей знаходить своє відображення у вигляді особливостей на залежностях $\chi(T)$. Тобто, саме з цієї точки зору і слід було б розглядати одержані результати досліджень електротранспортних властивостей ВЕСів.

Один з таких ефектів, так званий Кондо-ефект, це наявність низькотемпературного мінімуму на залежностях електроопору металічних сплавів, аморфних сплавів, ВЕСів [133]. Однак, в даній роботі низькотемпературна границя досліджень залежностей $R(T)$ обмежувалась температурою рідкого азоту (77 К), вище якої у досліджених сплавів мінімум електроопору не спостерігався (Рис. 3.18).

Наявність в структурах досліджених ВЕСів малих за розміром неоднорідностей проконтрольована методом малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРР), яке проводиться на просвіт на тонких зразках. Тому *as-cast* сплави ВЕСу CrFeCoNiMn були прокатані до рівня деформації ~90%. Деформування було здійснено на зразках прямокутної форми розмірами $1 \times 1 \text{ мм}^2$ (зразок 1) та $2 \times 0.8 \text{ мм}^2$ (зразок 2), вирізаних з масивної заготовки.

Отримані МКРР залежності для цих зразків наведені на Рис. 3.19.

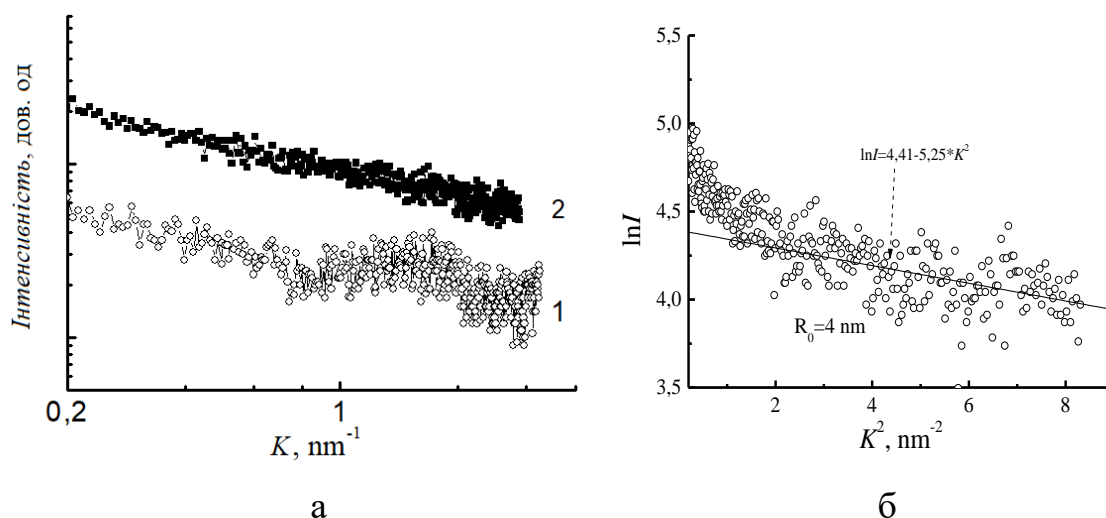


Рис. 3.19 МКРР криві для ВЕСів CrFeCoNiMn (а) та залежність $\ln I$ від K^2 для зразка 2 (б).

Видно (Рис. 3.19), що для зразка 1 спадаюча залежність інтенсивності J від вектора розсіювання $K = (2\pi/\lambda)\sin\theta$ (λ довжина рентгенівського випромінювання, θ кут розсіювання) при великих значеннях K закінчується існуванням широкого піку. На відміну від цього аналогічна залежність для зразка 2 є монотонно спадаючою у всьому інтервалі значень K . Обидва типи МКРР залежностей спостерігалися також в деяких аморфних сплавах на основі заліза [135,136].

Наявність додаткового протяжного піка на кривих МКРР пов'язують з флуктуаціями електронної густини, які в аморфних сплавах виникають під час гартування сплавів [135], а монотонність спадаючої залежності слідує з класичної апроксимації МКРР кривих функцією Гіньє. Більш складний розгляд такої залежності полягає у розгляді певних кореляційних функцій, або наявності розподілу неоднорідностей за розміром [161].

Встановлено, що у експериментальній МКРР залежності 2 існує досить протяжна область значень K , для якій залежність $\log J$ vs. K^2 є лінійною (Рис. 3.22,б). Саме така залежність у класичному випадку притаманна розрідженої монодисперсної системи:

$$J = J_e \exp\left(-\frac{K^2 R_0^2}{3}\right), \quad (3.16)$$

де J_e – множник, що залежить від інтенсивності первинного пучка, концентрації неоднорідностей, різниці електронних густин матриці та неоднорідності, R_0 – електронний радіус інерції, залежний від форми частинок (для сферичних частинок $R_0 = \sqrt{3/5}R = 0.77R$, де R – радіус частинки).

Апроксимацією лінійної області отриманої МКРР залежності (3.19б) даним рівнянням визначено, що розмір неоднорідностей R_0 в досліджених зразках ВЕСів складає 4-5 нм.

Стислі висновки. Дослідження електричних властивостей ВЕСів та аналіз отриманих результатів вказують на те, що розсіювання електронів провідності даних сплавів обумовлено неупорядкованістю їх атомної структури та існуванням в них кластерів розміром 4-5 нм. Саме особливості такої неупорядкованої структури з домінуванням впливу ближнього атомного впорядкування знаходять своє відображення на температурних залежностях електричного опору.

IV ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВЕСУ FECRCONIMN

Дослідженню впливу деформації на властивості ВЕСів присвячена низка робіт [120,124,137], в яких переважно висвітлюються результати вивчення механічних характеристик деформованих сплавів, вивчення характеру руйнування та особливостей механізмів деформацій, тощо. Серед способів надання деформації слід відмітити такі як деформація розтягом або стисненням, вальцювання та волочіння [120,137]. Об'єктами таких досліджень виступав також і ВЕС FeCrCoNiMn [120].

Оскільки на сьогодні ВЕСи зазвичай формуються у вигляді злитків невеликих розмірів, то вплив на технологічні характеристики сплавів таких типів деформацій як вальцювання та волочіння є особливо важливим. Нижче наведені результати впливу таких типів деформацій на зразки ВЕСів FeCrCoNiMn, вирізаних з масивного злитка, не підданого додатковому рекристалізаційному відпалу.

4.1. Результати дослідження впливу деформації на електричні властивості ВЕСів

4.1.1. Вплив на ВЕСи деформації вальцюванням

Дослідження проведено на серії зразків ВЕСів FeCrCoNiMn, підданих пластичній деформації шляхом холодного вальцювання. Надану при цьому деформацію (обтиснення) ε , визначали як: $\varepsilon = (d_0 - d) / d_0 \cdot 100$ (%), де d_0 та d – товщини вихідного та вальцьованого зразків, відповідно.

Серію дифрактограм, одержаних від деформованого сплаву CrMnFeCoNi, подано на Рис. 4.1

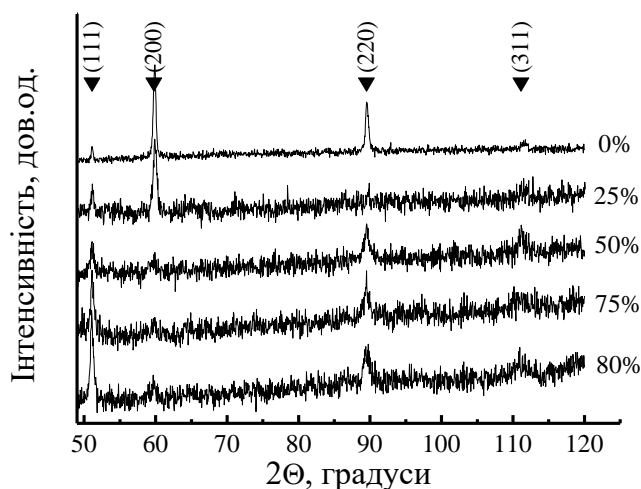


Рис. 4.1. Фрагменти дифрактограм зразків ВЕСу CrMnFeCoNi, підданих впливу деформації вальцюванням ε , значення яких наведені біля дифрактограм

З Рис. 4.1. видно, що якщо вихідний зразок (при $\varepsilon=0$) був суттєво текстурований в напрямку [200], то зі збільшенням величини деформації ε ступінь текстури поступово зменшується до практично повного її знищення, тобто, до суто хаотичного орієнтування в зразку кристалітів. Дослідження періоду кристалічної ґратки a ВЕСу показує, що його значення від величини деформації не залежить.

Досліджені залежності від величини деформації ε питомого електроопору ρ_{300} та температурного коефіцієнту опору (ТКО) α_{300} , визначених при $T=300\text{K}$, показані Рис.4.2, з якого видно, що величина α_{300} монотонно збільшується в області деформацій 0-80%, а при більших деформаціях залишається практично не змінною, в той час як залежність величини ρ_{300} від ε незначна.

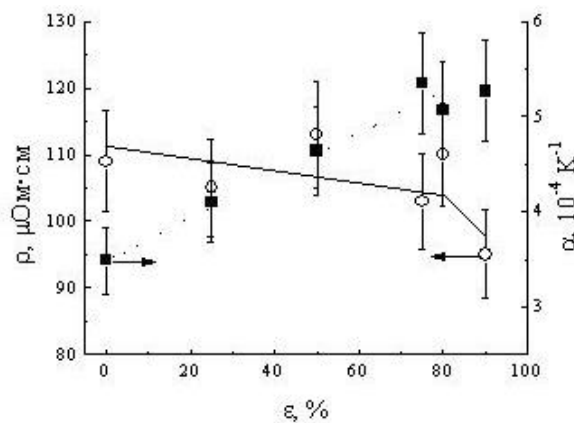


Рис. 4.2. Залежність питомого електроопору ρ (білі кружки) та ТКО α (чорні квадрати) при $T=300\text{ K}$ від величини деформації ε

Фрагменти температурних залежностей нормованого електроопору $R(T)/R_{300}$ для різних значень ε зображені на Рис. 4.3. Саме з цих залежностей і були визначені описані вище величини α_{300} .

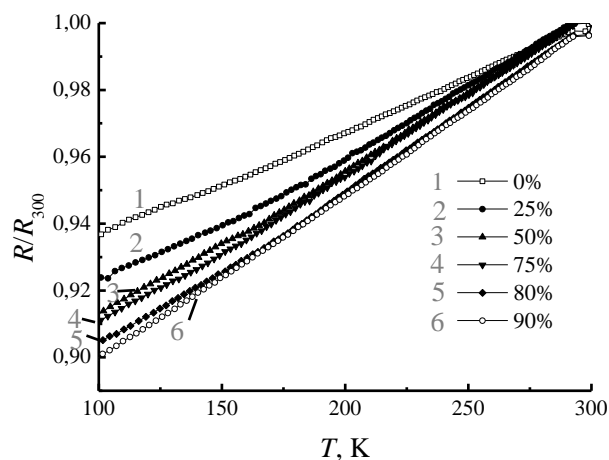


Рис. 4.3. Температурні залежності нормованого електроопору $R(T)/R_{300}$ в температурній області 77-300 К зразків, вальцьованих до різної величини

Аналіз отриманих результатів показує, що параметри електроопору ВЕСу CrFeCoNiMn дещо незвично змінюються від деформації вальцюванням (Рис. 4.2), оскільки зазвичай збільшення величини деформації ε обумовлює збільшення ρ_{300} та зменшення α_{300} .

Отримана залежність деформаційної термо е.р.с. $\Delta S_T = S_T(\varepsilon) - S_T(0)$, яка виникає між еталонним зразком, в якості якого виступає зразок Pb або недеформований ВЕС, та деформованим зразком ВЕСу зображена на Рис. 4.4. Видно, що додатково до термо е.р.с. між парою двох цих матеріалів виникає додаткова величина ΔS_T , яка при деформації до $\varepsilon < 75\%$ зростає та практично не змінюється при деформації $\varepsilon \geq 75\%$, досягаючи свого насичення.

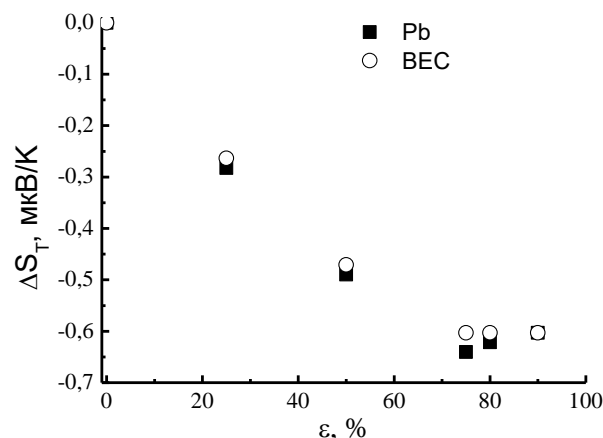


Рис. 4.4. Залежності від ε додаткової деформаційної термо е.р.с. ΔS_T , які були одержані відносно недеформованого ВЕСу (світлі кружки) та свинцю (темні квадрати).

Зростання $|\Delta S_T|$ в першій області ($\varepsilon < 75\%$, Рис. 4.4) можна розглядати як наслідок накопичення різного роду дефектів в деформованій частині термопари, що є типово для металічних систем. Незмінність $|\Delta S_T|$ в другій області ($\varepsilon \geq 75\%$) може свідчити про насичення дефектоутворення і зміну механізму деформації при вальцюванні. Цей результат корелює з даними, одержаними при вимірюванні електроопору (Рис. 4.2).

Крім відміченого вище незвичного характеру зміни величин ρ_{300} та α_{300} слід відмітити також й не типову деформаційну залежність мікротвердості H_V зразків, підданих деформації вальцювання (Рис.4.5). Так, для зразків, що вирізані безпосередньо зі злитку, при збільшенні деформації до $\varepsilon \sim 80\%$ має місце певне зменшення величини H_V , проте залежність H_V для попередньо відпалених зразків має дещо інший характер (Рис.4.5), а саме, величина H_V при $\varepsilon \sim 0\%$ є значно меншою, а залежність H_V від ε є зростаючою у всьому інтервалі деформацій, що узгоджується із результатами роботи [120], одержаних для попередньо рекристалізованих зразків ВЕСу FeCrCoMnNi.

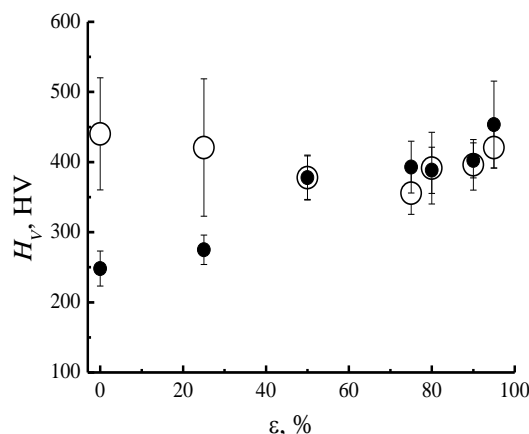


Рис. 4.5. Залежність мікротвердості H_V від величини деформації ε для вальцьованих зразків без відпалу (світлі кружки) та для зразків, підданих перед вальцюванням відпалу при 950°C (темні кружки)

Типові температурні залежності нормованого електроопору R/R_{300} деформованого ВЕСу, наведені на Рис. 4.6. Добре видно, що особливості на вивчених залежностях $R(T)/R_{300}$ вихідного (недеформованого) ВЕСу CrMnFeCoNi відсутні. Раніше ж для ВЕСу $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ було встановлено наявність необоротних змін (зменшення) електроопору внаслідок термічної дії [138], що може бути пов'язано з процесами, які відбуваються в цьому сплаві внаслідок його двофазності.

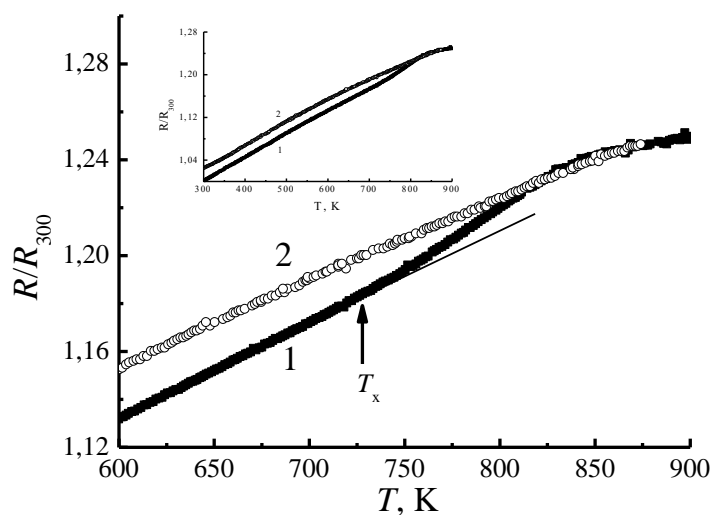


Рис. 4.6. Типові температурні залежності нормованого електроопору R/R_{300} деформованого ВЕСу в температурній області 600-900 К: 1 - перший цикл нагрівання, 2 – другий цикл нагрівання. На вставці: ті ж само залежності в температурній області 300-900 К

Необоротність залежності електроопору в циклі нагрівання-охолодження проявляється і в деформованих ВЕСах CrMnFeCoNi . Встановлено, що на відміну від сплаву $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$, електроопір деформованого сплаву CrMnFeCoNi в

результаті подібних відпалів зростає. Це видно з Рис.4.6, де залежність 1 - перший цикл нагрівання, а 2 – другий цикл нагрівання після охолодження того ж самого зразка. Збільшення ρ в цьому випадку невелике (близько 3%), але сам факт його зростання суперечить загальним уявленням про вплив відпалів на електроопір деформованих зразків, оскільки величина ρ внаслідок відпалів наявних дефектів зазвичай зменшується.

Додатковими експериментами було встановлено, що характер зміни $R(T)$ залежить від швидкості нагрівання зразка. Певні особливості виявляють залежності $R/R_{700}(T)$ (700-900 К), які були отримані при різних швидкостях нагрівання v (від 8 до 34 К/хв.) (Рис. 4.7), а саме, значення величини $R/R_{700}(T)$ на них зі зменшенням швидкості нагрівання (залежності від 1 до 4) певною мірою зсувається.

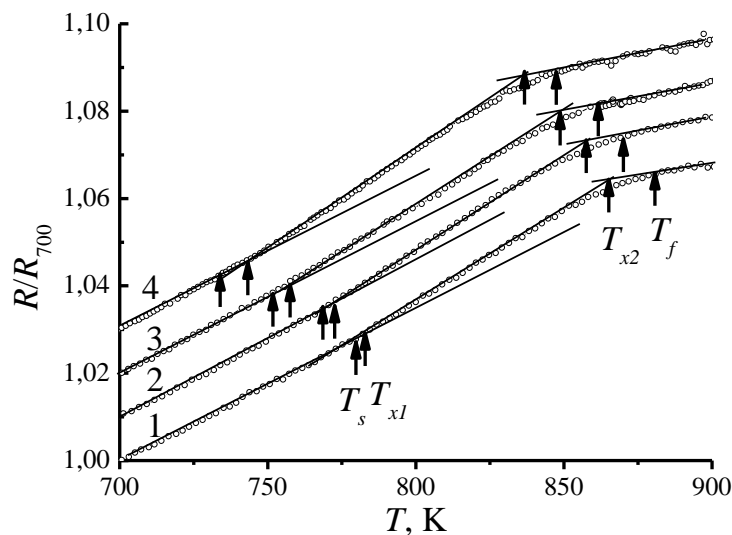


Рис. 4.7. Характерні температури S-подібної області на залежностях R/R_{700} (R_{700} – електроопір при $T=700\text{K}$) при нагріванні зі швидкостями: 1 – 34,4; 2 – 20,4; 3 – 13,6 та 4 – 8,2 К/хв. (графіки зсунуті послідовно один відносно другого на величину $\Delta(R/R_{700})=0,01$)

Описані вище залежності (Рис. 4.7) можуть бути інтерпретовані процесом зародження та росту нових фазових утворень, для аналізу якого можна використати метод Кіссінджера [139]. В цьому методі енергія процесу активації таких утворень E визначається як тангенс кута нахилу залежності $-\ln(v/T_x^2)$ від $1/T_x$, де T_x – температура процесу для даної швидкості v . Взагалі, відповідно до [139], T_x відповідає максимуму швидкості перетворення, що досягається при кількості утвореної фази біля $x \sim 0.63$, але можна показати, що подібний спосіб визначення E може бути застосовним і для будь-якого іншого значення x [140]. Коректне визначення максимуму швидкості перетворення із залежностей,

наведених на Рис.4.7., на жаль, практично неможливе, що обумовлено порівняно малими ефектами. Тому для визначення величини E було використано декілька значень температур T , які визначають температури абсолютного початку та кінця перетворень T_s та T_f , відповідно (границі перетворень визначалися для помітних відхилень залежностей від їх апроксимаційних ліній). Умовні температури початку та кінця перетворень T_{x1} та T_{x2} визначалися як точки перетину близьких до лінійних залежностей областей перетворення, а $T_x = (T_{x1} + T_{x2})/2$ умовно було прийнято за температуру, яка і відповідає максимуму швидкості перетворення.

Графіки Кіссінджера для різних рівнів визначення температур перетворення зображені на Рис.4.8, з якого видно, що всі вони є близькими до лінійних, а при зміні температури в ряду $T_s \rightarrow T_{x1} \rightarrow T_x \rightarrow T_{x2} \rightarrow T_f$ величина E (кДж/моль) змінюється як: $(124 \pm 9) \rightarrow (197 \pm 20) \rightarrow (238 \pm 21) \rightarrow (282 \pm 23) \rightarrow (246 \pm 11)$, відповідно (Похибка у визначенні E при цьому не перевищує 10%). Відмітимо, також що, такі особливості поведінки енергії активації можуть розглядатися як наслідок проходження процесів зародження та росту доменів.

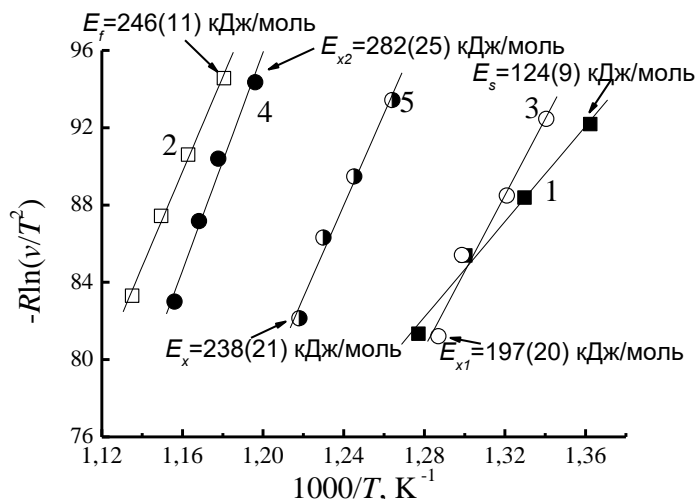


Рис. 4.8. Графіки Кіссінджера (залежності $\ln(v/T_x^2)$ від $1/T_x$), побудовані для різних рівнів визначення температур перетворення: (1) - T_s , (2) - T_f , (3) - T_{x1} , (4) - T_{x2} та (5) - T_x . Значення відповідних енергій активації наведені на рисунку.

4.1.2. Вплив на ВЕСи деформації волочіння при формуванні дротів

Важливим для практичного використання ВЕСів є відпрацювання технології одержання з цих матеріалів виробів необхідної форми, в тому числі і в вигляді дротів, які зазвичай виготовляють методом волочіння [141]. Наведені вище дослідження ВЕСів системи FeCrCoNiMn показують, що вони мають сукупність всіх необхідних пластичних параметрів для виготовлення з них виробів у вигляді дротів. Застосовуваний для цього метод волочіння базується на протягуванні вирізаних з масивного матеріалу квадратних заготовок через каскад пуансонів, розмір яких змінювався з дискретністю 0,5 мм. Ступінь деформації при цьому процесі визначали як $\varepsilon = (d_0 - d)/d_0 \cdot 100$ (%), де d_0 та d

діаметри вихідного та деформованого на даному етапі зразків (за d_0 умовно приймалась довжина діагоналі прямокутного перерізу). Максимальна деформація при волочінні складала 60% і була обмежена мінімальним діаметром наявних пуассонів ($\varnothing 0,5$ мм). Проведена технологічна обробка вихідних заготовок до виду готових дротів навіть візуально показує (Рис. 4.9), що вироби у вигляді дротів можна виготовляти з ВЕСу CrMnFeCoNi цілком успішно. Зважаючи на те, що раніше з цього сплаву виготовляли лише «дроти» розміром 16.5 мм (загальне обтиснення при цьому не перевищувало 60%) [137], формування наведених на Рис. 4.9 тонких дротів проведено вперше.



Рис. 4.9. Зображення дроту, отриманого з ВЕСу CrMnFeCoNi шляхом деформації волочіння.

Оскільки отриманий дріт мав малі розміри, то зареєструвати від нього якісну дифракційну картину було вельми складно. Проте було показано, що отримані дифракційні картини характеризуються наявною текстурою типу [95].

Досліджений характер температурних залежностей електроопору підданих волочінню зразків виявився подібним до характеру описаних вище залежності $R(T)$ для деформованих методом вальцювання сплавів. Отримані залежності питомого електроопору ρ_{300} , термічного коефіцієнту опору α_{300} та деформаційної термо е.р.с. ΔS_T від величини деформацій волочінням ε наведені на Рис. 4.10, на якому також приведені аналогічні залежності, одержані для ВЕСів після вальцювання.

Отримані результати показують, що деформація вальцюванням практично не змінює значення ρ_{300} в області деформацій до 80%, але призводить до його зменшення в області значних деформацій (Рис. 4.10). Тобто, як вже було

відмічено вище, характер змін величин питомого опору ρ , температурного коефіцієнту опору α та наведеної деформацією термо е.р.с. ΔS_T від типу деформації, волочіння або вальцювання, в цілому подібний (Рис. 4.10).

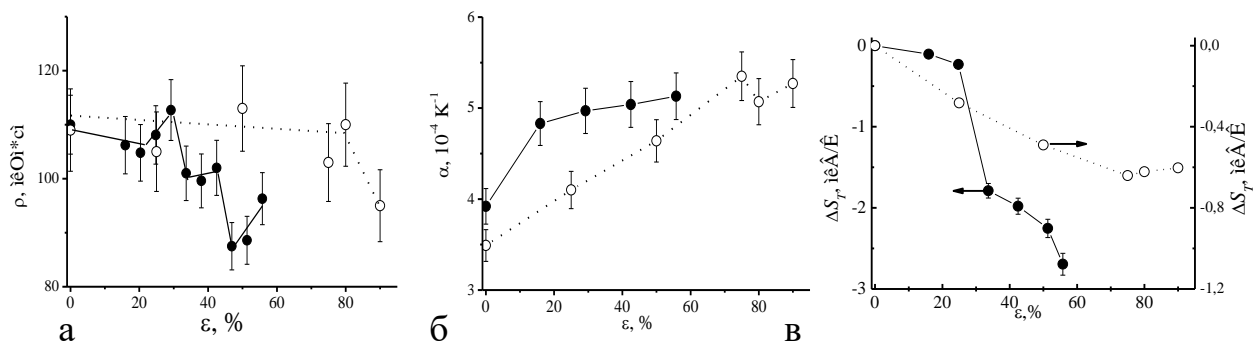


Рис. 4.10. Залежність питомого опору ρ (а), температурного коефіцієнту опору α (б) та неведеної деформацією термо е.р.с. ΔS_T (в) від деформації волочінням (чорні кружки) та вальцювання (білі кружки).

Результат обробки за методом Кіссінджера температурних залежностей опору $R(T)$, отриманих при різних швидкостях нагрівання ВЕСу (Рис. 4.11), привів до наступних результатів: так, для процесу деформації волочінням в ряду температур $T_s \rightarrow T_{x1} \rightarrow T_x \rightarrow T_{x2} \rightarrow T_f$ енергія активації змінюється (кДж/моль) як: $(190 \pm 6) \rightarrow (204 \pm 5) \rightarrow (211 \pm 6) \rightarrow (226 \pm 13) \rightarrow (220 \pm 10)$ кДж/моль; в той час як для процесу деформації вальцюванням енергія активації змінюється (кДж/моль) як: $(124 \pm 9) \rightarrow (197 \pm 20) \rightarrow (238 \pm 21) \rightarrow (282 \pm 23) \rightarrow (246 \pm 11)$ кДж/моль. Отже, для обох типів деформацій величини енергій активації є близькими і визначаються процесами зародження та росту нових кристалітів, дендритів, тощо [138].

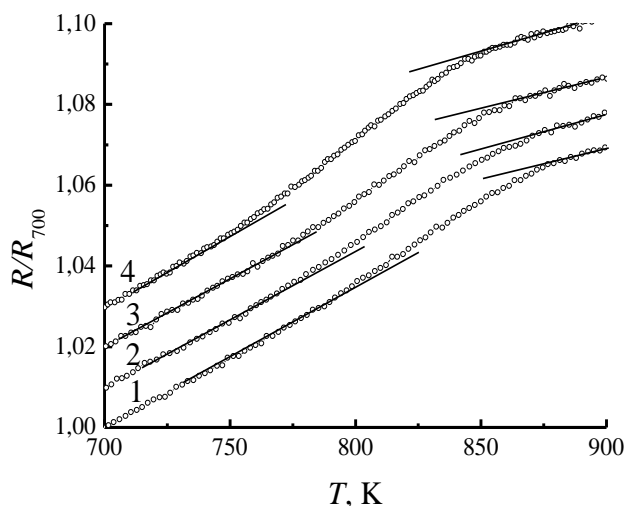


Рис. 4.11. Температурні залежності нормованого електроопору R/R_{700} (R_{700} – електроопір при $T=700$ К) зразків підданих деформації волочіння

4.1.3. К-стан у деформованих ВЕСах

Наведені вище результати однозначно вказують на те, що ВЕСи складу CrMnFeCoNi при різних типах деформації виявляють нетипову залежність електроопору, яка полягає в зменшенні електроопору та зменшенні ТКО зі збільшенням ступеню деформації, хоча у більшості типових металевих сплавів загальний електроопір ρ при цьому повинен зростати, а ТКО бути незмінним.

Іншою особливістю електроопору деформованого сплаву FeCrMnCoNi є те, що після нагрівання зразків величина ρ зростає. Таке зростання питомого опору проходить при порівняно невисоких T у вигляді S-подібної форми залежності $\rho(T)$. Дослідження показують, що такий процес є необоротним і його природа визначається процесами зародження та росту певних областей сплаву (окремих доменів).

Наявні літературні дані показують, що рекристалізація зерна в деформованих зразках CoCrFeMnNi відбувається з енергією активації $E \approx 325$ кДж/моль [120, 124], значення якої є близьким до одержаного значення E_{x2} (див. вище). Але відповідно до робіт [120, 124] рекристалізаційні процеси у даних сплавах починаються при T , більших за 600 °С (~1000 K), які перевищують температури прояви S-подібної особливості на залежностях $\rho(T)$. При $T > 800^\circ\text{C}$ стає помітною також і зміна мікроструктури (ріст зерна) в деформованих сплавах CoCrFeMnNi [120]. Отже, S-подібна особливість, наявна на залежностях $\rho(T)$, не може бути пов'язаною зі структурними або фазовими змінами, які відбуваються в зразках та реєструються методами електронної мікроскопії [120, 124].

Відомо, що в ряді деформованих сплавів-твердих розчинів заміщення часто проявляється так званий „К-стан”, який супроводжує характер збільшення електроопору при відпалі попередньо холодно-деформованих зразків [142]. При цьому більший електроопір відпалених зразків пов'язують з утворенням стабільних доменів, які мають певний тип ближнього порядку, та призводять до появи для електронів провідності додаткових розсіювальних центрів [143, 144]. Вважається, що прототипом такого стану є утворення зон Гіньє-Престона з особливим характером sd-розсіювання [145-147].

Отже, для деформованого ВЕСу CrMnFeCoNi його температурна поведінка електроопору повністю відповідає поведінці, притаманній К-стану. Наявність в цьому ВЕСі великої кількості перехідних елементів цілком може задовольнити умови щодо складових, для яких цей ефект спостерігався раніше. Інформацію про утворення доменів з певним типом ближнього порядку можна було б одержати з дослідження дифузного розсіювання рентгенівських променів, проте для сплаву такого складу зробити це практично неможливо через значний дифузний внесок, обумовлений різними складовими цього сплаву [15].

Енергія активації дослідженого процесу за величиною є близькою до енергії активації процесу кристалізації аморфних металевих сплавів, яка відбувається за рахунок зародження та росту нових доменів [148]. ВЕСи, як вже

було відмічено вище, за своїми електричними характеристиками близькі до властивостей аморфних сплавів, яким також притаманне значне розупорядкування. Хоча зазвичай кристалізація аморфних сплавів супроводжується зменшенням електричного опору, але у деяких з таких матеріалів (типу FINMET, або NANOPERM) процес кристалізації на залежностях $R(T)$ або практично не проявляється, або навіть призводить до збільшення електроопору [149].

Можна припустити, що домени, які сприяють розсіюванню електронів провідності, частково вже існують у виготовленому сплаві, а в процесі його деформування ці домени руйнуються із зростанням дефектності структури, про що, наприклад, свідчить зростання термо е.р.с. Тоді, коли дефектоутворення досягає насичення (насичення у величині термо е.р.с), а руйнування доменних областей ще продовжується, електроопір починає зменшуватися швидше. Щодо температурного коефіцієнту опору, то його зростання пов'язане не тільки з сумарним зменшенням електроопору (змінюю ρ_d в рівнянні (4.1)), але й зі змінами якісних особливостей розсіювання (фононного спектру, електронної структури тощо), які безпосередньо впливають на температурну залежність ρ_{ph} в рівнянні (4.1):

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_d. \quad (4.1)$$

Додаткова термічна обробка, яка має місце при вимірюваннях $R(T)$, знову призводить до утворення подібного роду доменів, внаслідок чого і спостерігається зростання електроопору. Слід також сказати, що утворення/руйнування доменів відбувається за рахунок дифузійних процесів, які у ВЕСах є дуже повільними і характеризуються значними енергіями активації. Так енергії активації дифузії Q окремих елементів ВЕСу CoCrFeMnNi складають: для Ni – 317.5 кДж/моль, Cr – 292.9 кДж/моль і Mn – 288.4 кДж/моль [6]. Серед значень енергій активації, наведених вище для обох типів деформацій, розраховані значення Q є дещо нижчими. Дослідження температурних особливостей початкової стадії процесів пластичної деформації ВЕСу CoCrFeMnNi дозволили визначити, що цей процес відбувається по вакансійному механізму з енергією активації $1,72 \pm 0,35$ еВ (104 ± 21 кДж/моль) [150], які є близькою до енергії $E_s = 124 \pm 9$ кДж/моль, одержаній нами.

Слід відмітити, що важливу роль для утворення однофазних ВЕСів відіграє не тільки конфігураційна ентропія, яка у випадку еквіатомного сплаву буде визначатися як $\Delta S_{mix} = -R \ln N$ (R – універсальна газова стала, N – кількість компонентів), але й ентальпія змішування ΔH_{AB}^{mix} бінарних компонентів A та B [24]. Відповідно даним [29] для сплаву CoCrFeMnNi серед 10 можливих варіантів значень ΔH_{AB}^{mix} , ентальпії змішування між Ni та Cr і між Ni та Mn складають -7 та -8 кДж/моль і є за абсолютною величиною ΔH_{AB}^{mix} більше ніж для інших пар (для прикладу, для пари Co та Mn $\Delta H_{AB}^{mix} = -5$ кДж/моль). З урахуванням наведених даних, а також одержаних експериментально значень енергій активації, можна припустити, що утворення доменних структур відбувається саме між Ni, Cr та

Mn за рахунок дифузії Cr або Mn до Ni (але ні в якому випадку не за рахунок дифузії Cr до Mn, або навпаки [29]).

Авторами [79] досліджено температурну залежність (в інтервалі 4.2-300 K) електроопору ВЕСів складу $Al_xCoCrFeNi$ ($x=0-2$), вальцьованих до $\varepsilon=75\%$ ($x=0-0,875$) та $\varepsilon=50\%$ ($x=0,25$). Оскільки при таких низьких температурах K -ефект відсутній, то питомий опір вивчених деформованих зразків є більшим порівняно з недеформованими.

4.1.4. Мікротвердість деформованих ВЕСів

Залежності мікротвердості від ε також узгоджуються з припущенням про наявність в сплавах нанодоменів, тобто розміщених у матричній структурі областей з особливим типом впорядкування. Руйнуванням цих нанодоменів (зон Гіньє-Престона) пояснюється зменшення величини H_V на початковій стадії деформації (до $\varepsilon \sim 80\%$) [145]. В подальшому ж працює звичайний деформаційний механізм зміцнення ВЕСу, який обумовлює зростання H_V при більших деформаціях.

Результати досліджень авторів робіт [120] впливу деформації на мікротвердість сплавів CrMnFeCoNi вказують на те, що величина H_V зі збільшенням ε при деформуванні ВЕСу до $\varepsilon \sim 95\%$ зростає (до 453 ± 25) HV). Відпал зразків при $T=950^\circ\text{C}$ призводить до пониження мікротвердості H_V до (248 ± 25) HV.

Відомо, що рекристалізація при T вище ніж 600°C призводить до зменшення величини H_V [120], але на залежності H_V вальцьованих зразків CrMnFeCoNi відмічається зростання мікротвердості на 10-15% після їх відпалу при температурі $400-500^\circ\text{C}$ [120]. Це нижче ніж початок рекристалізаційних процесів, але співпадає з температурою, при якій спостерігається особливість на залежності $R(T)$. Крім цього, рекристалізовані зразки сплаву CrMnFeCoNi характеризуються значенням H_V , яке складає величину $125 \div 220$ HV [120], що нижче ніж мікротвердість вальцьованих зразків у вихідному стані (440 ± 50 HV), що також на користь припущення про наявність в досліджуваних зразках нанодоменних областей.

4.2. Магнітні властивості деформованих ВЕСів

В ході рентгенівських досліджень ніяких фазових та структурних змін при деформації ВЕСу CrMnFeCoNi не виявлено, вочевидь, через малі розміри доменів, які при деформації зазнають певні перетворення. Однак, результати магнітометричних досліджень парамагнітних залежностей магнітної сприйнятливості показують [116], що існування локалізованих магнітних доменів ВЕСу CrMnFeCoNi не може бути пояснено з точки зору наявності локалізованих магнітних моментів у окремих складових цього сплаву, а може бути лише наслідком існування або утворення (руйнування) в даному сплаві

локалізованих областей з сильною обмінною взаємодією, які за своєю природою подібні до суперпарамагнітних частинок.

Вплив деформації на магнітні параметри ВЕСу CrMnFeCoNi вивчено методом Фарадея для серії зразків, підданих деформації вальцюванням на 25, 50 та 90 %, а також деформації волочінням ($\varepsilon \approx 50\%$) (Рис.4.12).

Особливістю представлених залежностей (Рис. 4.12) є досить близькі значення χ_{300} на початку вимірювань, які, не залежно від величини і типу деформацій, складають значення $\chi_{300} \approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. Таке ж значення χ_{300} було одержано і при дослідженні магнітної сприйнятливості вздовж зразка цього сплаву (Розділ 3.2.2, Рис.3.15.). Як і у вихідному стані (без деформації), залежність $\chi(T)$ в першому циклі вимірювань виявляє необоротність, яка зменшується (практично зникає) в наступних циклах вимірювань.

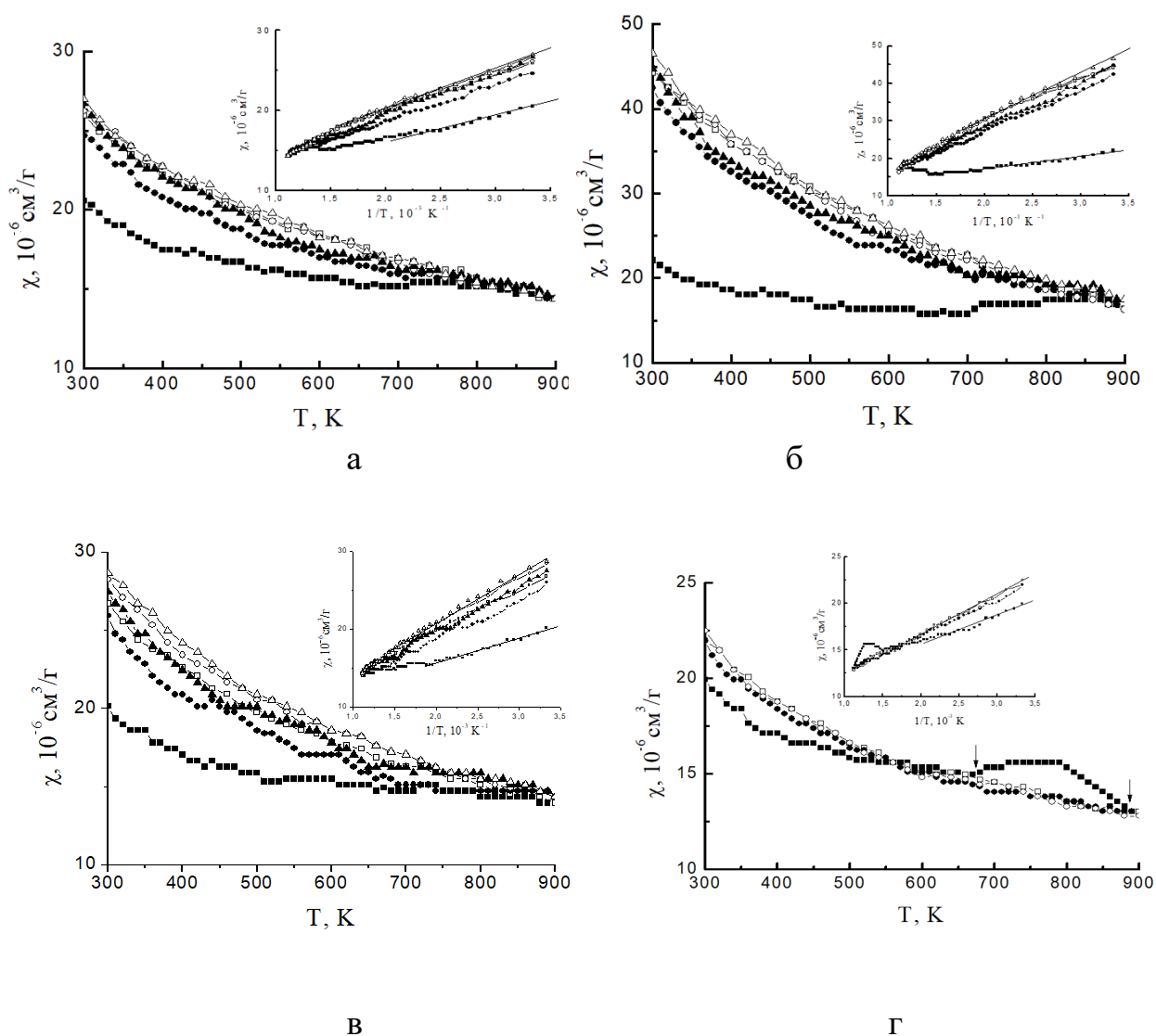


Рис. 4.12. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ ВЕСів після деформації прокатки $\varepsilon = 25\%$ (а), 50% (б), 90% (в) та після деформації волочіння $\varepsilon \approx 50\%$.

Відмічена необоротність є наслідком певної перебудови структури, яка має місце при T вищих за 670 К. Цей температурний інтервал співпадає з проявом S-подібної аномалії на залежності $R(T)$ деформованих зразків. Особливо чітко характер змін $\chi(T)$ в першому циклі видно для зразків, підданих волочінню. Як видно з Рис. 4.12., г, монотонно спадаюча залежність $\chi(T)$ при $T > 670$ К змінюється на залежність, яка спочатку зростає, а потім спадає, утворюючи "пік" в першому циклі нагрівання. В подальших циклах нагрівання-охолодження такої особливості вже не виявляється. Слід відмітити, що у випадку зразків у as-cast стані та зразків, деформованих вальцюванням, на залежностях $\chi(T)$ в першому циклі нагрівання ця особливість також проявляється.

Подібна особливість на залежностях $\chi(T)$ (а правильніше моменту M від T) була виявлена і в прокатаних зразках сплаву FeCoCr_xNi ($x=0.5-1.15$) [97], автори якої порівнюють таку аномальну поведінку з реінтрантною (re-entrant) поведінкою [151]. Автори роботи [97] вважають, що при прокатці має місце «хімічне» розупорядкування доменів, пов'язане з руйнуванням антиферромагнітних зв'язків між Cr та Fe, Co, і Ni, або утворення дефектів пакування з координацією, подібною до ОЦК структури. При відпалах відбуваються процеси впорядкування, і така аномалія зникає. Подібне явище, відоме як 550°C –аномалія, спостерігалася раніше у сплавах FeCo.

Наявність лінійної, низькотемпературної області на залежностях χ від $1/T$ (див. вставки на Рис.4.12,а-г) дозволяє у припущенні парамагнетизму Кюрі визначити магнітні моменти, які характеризують низькотемпературну, структурно-стабільну область. Розраховані значення магнітних моментів для першого циклу нагрівання та останнього циклу охолодження наведені в Таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Значення магнітних моментів для сплаву FeCrCoNiMn

Зразок		χ_{01}	χ_{0j}	μ_1	μ_j
as-cast	БВ	10,9	9,7	6,5	5,7
as-cast	БВ	-	-	7,5	5,6
вальц. 25%	БВ	11,0	10.2	7.2	5,4
вальц. 50%	БВ	10.8	6.8	6.7	3,5
вальц. 90%	БВ	9.5	8.9	6,8	4.9
волоч.	БВ	10.1	7,9	7.1	5,8

Зміни, що відбуваються при циклічних відпалах магнітних вимірювань, виявляють певну тенденцію до деформаційного впливу на магнітні параметри. Зокрема, досить чітко проявляється зменшення магнітного моменту при

збільшенні деформації вальцюванням до 50%. При деформації 90%, вочевидь, має місце вже часткове руйнування зразка з утворенням різного роду дефектної структури.

Стислі висновки. Одержані результати, отримані при вивченні магнітних властивостей деформованих ВЕСів, скоріш за все можна пояснити процесом кластероутворення. Так, при збільшенні деформації має місце руйнування вихідної кластерної структури, а при низькотемпературних відпалах формується структура, яка є більш близькою до структури неоднорідного твердого розчину. Зокрема, деформація зразків при 50% призводить до утворення магнітної структури, подібною до тої, що була у зразках після їх відпалу при 800°C і вище (див. таблицю 3.3). При деформації волочінням руйнування таких кластерів практично не відбувається, тому і магнітні моменти практично відповідають магнітним моментам у вихідному стані заготовок.

V СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВЕСІВ, ОТРИМАНИХ МЕХАНОХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

Зазвичай сплави ВЕСів виготовляють традиційними металургійним способом електродугової плавки з послідуною швидкою розливкою отриманого матеріалу. Метод механохімічного синтезу не є поширеним, але він придатний для синтезу нанокристалічних матеріалів з унікальним комплексом властивостей [58,59, 111,112,118]. Результати щодо апробації методу синтезу ВЕСів CrFeNiCo та FeCrCoNiMn в високоенергетичному планетарному млині та вивчення деяких властивостей виготовленого матеріалу наведені нижче.

5.1. Результати одержання ВЕСів методом механохімічного синтезу

5.1.1. Синтез матеріалу CrFeNiCo

Перш за все метод механохімічного (MX) синтезу був апробований для виготовлення чотирьох-компонентного сплаву CrFeNiCo. Проте синтез тривалістю 60 хв виявився невдалим, бо дифрактограма отриманого продукту була суперпозицією дифракційних картин вихідних порошків: Cr, Fe, Ni та Co з домішкою фази твердого розчину CrFeNiCo, що утворився в процесі обробки (Рис. 5.1 а). До утворення ж однофазного твердого розчину CrFeNiCo привело збільшення тривалості механохімічної обробки до 120 хв (Рис. 5.1 б). Відпал продуктів синтезу при 950°C протягом 60 хв не змінює їх фазовий склад, проте змінюються основні параметри реальної структури порошків (Таблиця.5.1).

Зображення синтезованих після 120 хв розмелювання продуктів, які були отримані методом растрової електронної мікроскопії, наведені на Рис. 5.2. Добре видно, що одержаний порошок складається з різних за розміром часток, серед яких присутні як окремі частинки розміром до 100 мкм, так і пластинчаті фрагменти, які можуть розглядатися як конгломерати, що утворюються в результаті механічної активації та взаємодії вихідних складових шихти.

Оброблені протягом 120 хв в високоенергетичному млині порошки було компактовано у графітовій прес-формі методом гарячого пресування (температура 950°C, $p=30$ МПа, витримка 60 хв, додатковий відпал 6 год при 800 °C) в вигляді таблеток діаметром 10 мм. Дифрактограми, одержані від компактованого таким чином матеріалу наведені на Рис.5.3.

Зважаючи на значне уширення дифракційних відбиттів отриманих дифрактограм (Рис. 5.1, 5.3), за їх профілем були визначені основні параметри реальної структури кристалічних ґраток синтезованих твердих розчинів CrFeNiCo, а саме величини періодів кристалічних ґраток (a), розмірів блоків когерентного розсіювання (D), мікроспотворень ґратки (ϵ) та дефектів пакування (α) (Таблиця 5.1).

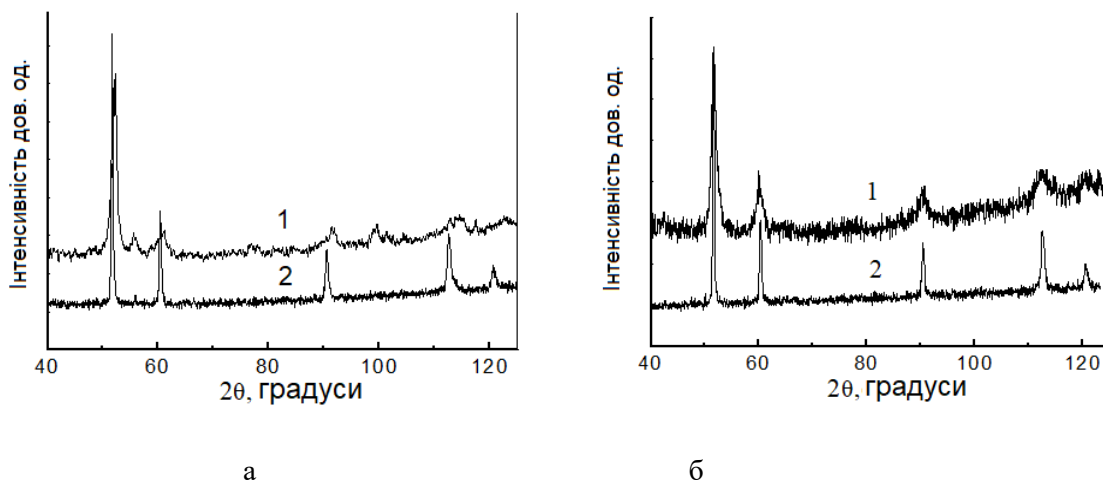


Рис. 5.1. Дифрактограми порошку CrFeNiCo після 60 (а) та 120 (б) хвилин механохімічної обробки: 1 – безпосередньо після розмелювання, 2 – після відпалу протягом 60 хв при 950°C

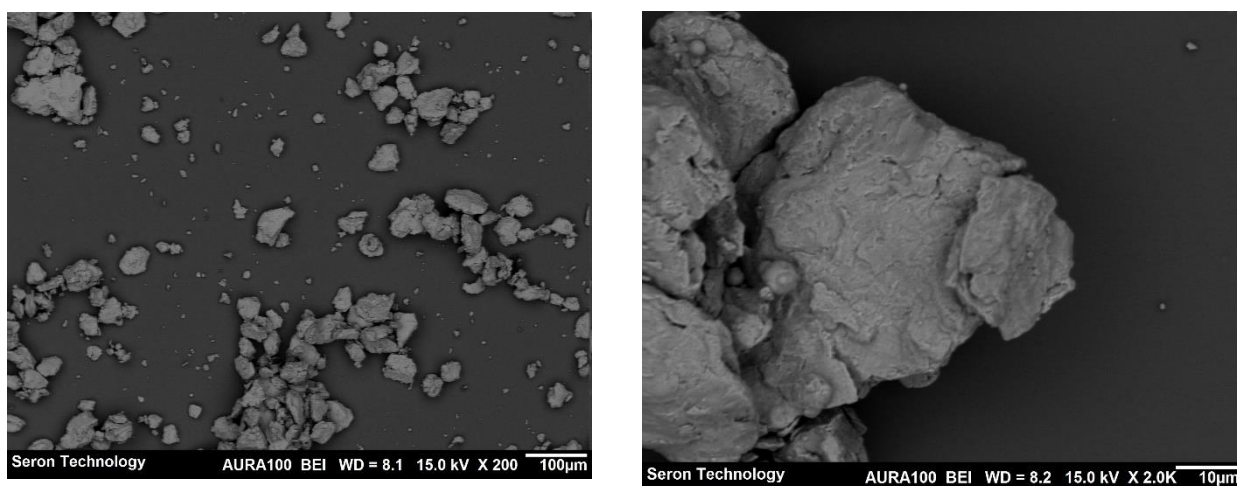


Рис. 5.2. Різні за масштабом РЕМ зображення порошку CrFeNiCo після 120 хвилин його механохімічної обробки

Визначені методом рентгенівської дифракції періоди кристалічної ґратки фази CrFeNiCo в одержаних порошках складають: $a=0,3532(3)$ нм при 60-ти хв. обробці та $a=0,35739(3)$ нм при 120 хв. В літературі наявні такі дані для твердих розчинів CrFeNiCo: при механохімічному синтезі $a=0,3613$ нм [47], а при синтезі методом лиття $a=0,3575$ нм. Тобто, отриманий в даній роботі продукт наближений до продукту, синтезованого литтям.

Наявні в літературі дані про дослідження кінетики процесу механічного сплавлення показують, що розмір кристалів D з часом розмелювання зменшується, а ε навпаки зростає. В фінальних продуктах синтезу величина D зазвичай складає 10-15 нм, а ε перевищує 1% [52,54,46,45]. Отримані в даній роботі продукти синтезу CrFeNiCo дещо крупніші (Таблиця 5.1), проте тривалість механохімічної обробки дуже мала (120 хв). Немає сумнівів, що збільшення часу обробки приведе до суттєвого диспергування матеріалу. Великі

на даному етапі досліджень є і значення вмісту дефектів упаковки (Таблиця 5.1), які виникають в процесі ударної дії на матеріал зі сторони куль реактору та викликають утворення великих внутрішніх напружень.

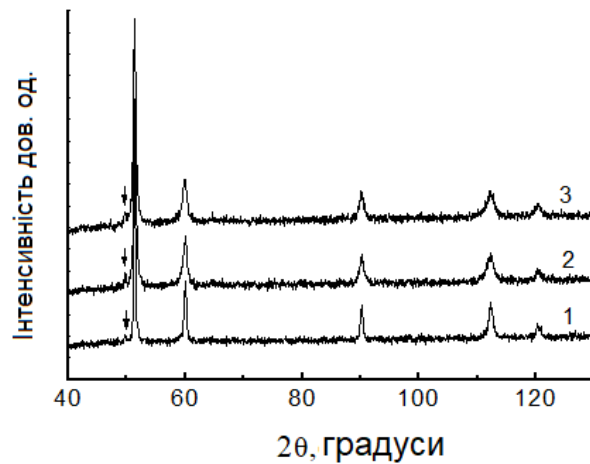


Рис. 5.3. Дифрактограми компактованого порошку CrFeNiCo після гарячого пресування (1), після полірування (2) та після відпалу при 800°C протягом 6 годин (3).

Таблиця 5.1 Значення періоду ґратки a , розміру блоків D , мікронапружень ε та концентрації дефектів пакування α сплаву CrFeNiCo

Зразок		a , nm	α	D , nm	ε , %
Порошок					
H1a	60 хв	0,3532(3)	0,047	>20	1.3±0.6
H1b	120 хв	0,35739(3)	0,044	35±14	0.55±0.10
H1c	60 хв+950°C	0,35721(3)	0,005	162±100	0.09±0.01
H1d	120 хв+950°C	0,35709(3)	0,008	90±50	0.04±0.04
Компактований метаріал					
H1f	Гарячепресований p=30 МПа 60 хв	0,35740(6)	0,008	-	-
H1fpol	поліровка	0,3576(1)	0,025	-	-
H1g	відпал 800°C 6 годин	0,35773(9)	0,020	-	-

Гаряче пресування практично не змінює фазовий склад компактованого зразка CrFeNiCo. Проведене для нього дослідження мікротвердості вказує, що для вихідного відполірованого зразка ця величина складає 3.7 ± 0.3 ГПа, а після

відпалу при 800 °С – 4.2 ± 0.3 ГПа. Хоча отримане значення є більшим за твердість литого сплаву CrFeNiCo [16], проте воно є меншим за твердість деяких інших синтезованих аналогічним методом багатокомпонентних ВЕСів, яке може досягати значень більших ніж 7 ГПа [47,43,52,45].

5.1.2. Синтез матеріалу FeCrMnCoNi

Підготовлена шихта з п'яти компонентів CrFeNiCoMn піддавалася обробці в високоенергетичному планетарному млині протягом 90 та 180 хв. Тестові проби, відібрані після певного часу механохімічної обробки, були досліджені методом рентгенівської дифракції (Рис. 5.4).

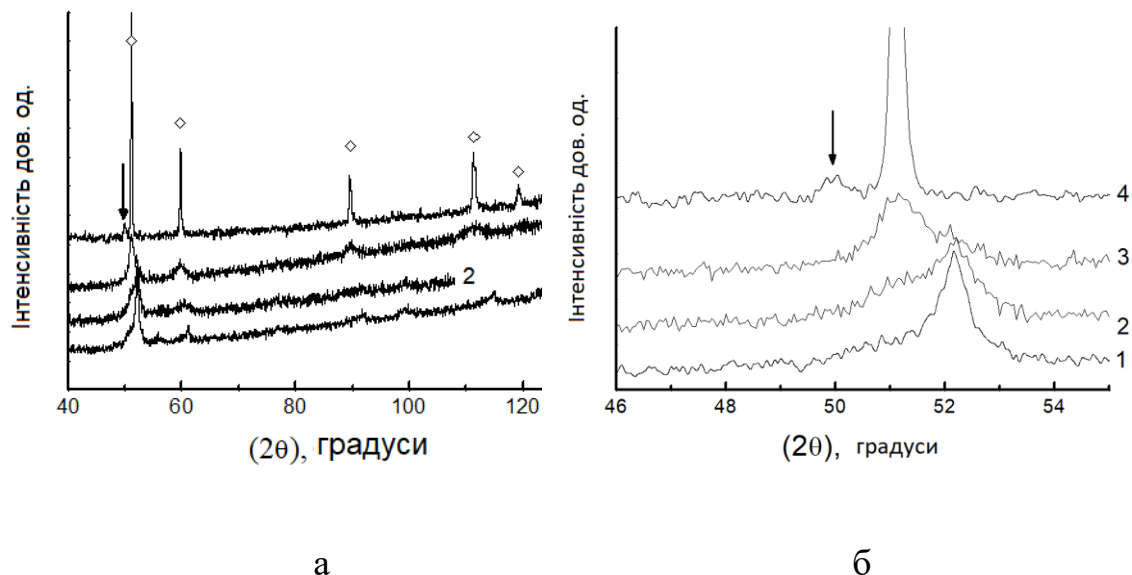
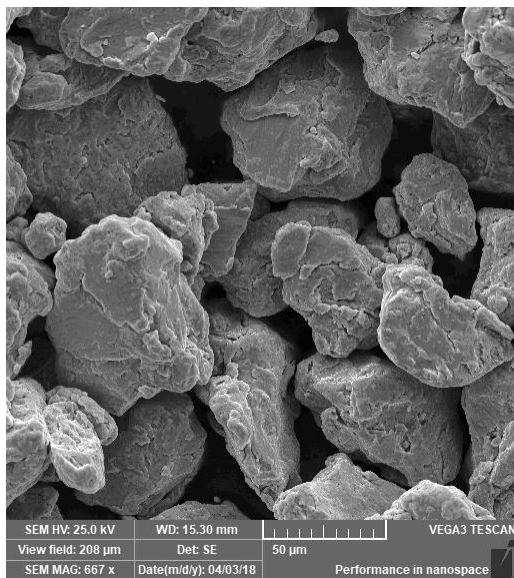


Рис. 5.4. Дифрактограми від порошків ВЕСу CrFeNiCoMn після розмелювання 60 хв (1), 90 хв (2), 180 хв (3) та після 90 хв розмелювання та відпалу при 950°C (4) (а) та фрагмент цих дифрактограм в околі дифракційного максимуму (111) твердого розчину CrFeNiCoMn (б) (положення максимумів фази CrFeNiCoMn показано на (а) ромбами).

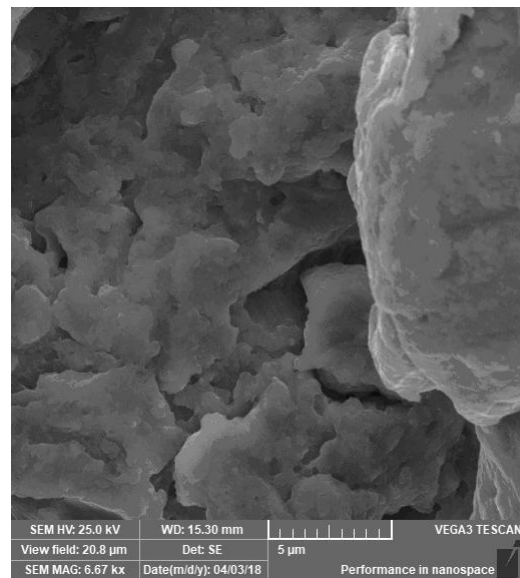
Як видно з Рис.5.4а, по мірі збільшення часу розмелювання поступове проходить зміна фазового складу продуктів синтезу аж до утворення після 180 хв обробки практично однофазного твердого розчину CrFeNiCoMn. На користь цього свідчить збільшення періоду ґратки ГЦК-фази, яке становить 0,3529(4), 0,3537(16) та 0,3590(2) нм після розмелювання протягом 60, 90 та 180 хв, відповідно. Період ґратки відпаленого при 950 °С порошку складає $a=0,3597(3)$ нм, що практично співпадає з періодом ґратки масивного матеріалу ($a \approx 0,360$ нм за даними [104,122]). Трансформацію в процесі МХ обробки змін положення та напівширини дифракційного відбиття (111) порошку твердого розчину CrFeNiCoMn ілюструє Рис.5.4 б, з якого видно, що зі збільшенням часу

розмелювання має місце поступове утворення багатокомпонентного твердого розчину CrFeNiCoMn. За даними роботи [51] пріоритети для механічного сплавлення елементів добре корелюють з їх точкою топлення. Тоді в розглянутій системі можна припустити наступну послідовність участі компонентів в утворення багатокомпонентного твердого розчину CrFeNiCoMn, а саме, $Mn \rightarrow Co \rightarrow Ni \rightarrow Fe \rightarrow Cr$.

За результатами досліджень методом растрової електронної мікроскопії порошковий продукт синтезу (180 хв обробки) являє собою набір часток з розмірами від 20 до 100 мкм (Рис.5.5). Характерним є те, що кожен таку частку слід вважати конгломератом, утвореним при сплавленні менших за розміром частинок. Видно, що кожен такий конгломерат утворюється з плоских частинок (лусочок) (Рис.5.5, розміром менший за 50 нм. Подібна структура є типовою для металічних порошків, одержаних методом механохімічного синтезу [39,46, 52-54,57,88].



а



б

Рис. 5.5. РЕМ зображення порошку ВЕСу CrFeNiCoMn після 180 хв розмелювання при різних збільшеннях.

Інформацію про характер розподілу компонент в синтезованих порошках було отримано за результатами їх досліджень методом енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) (Рис. 5.6). Отримані при цьому карти розсіювання окремих компонентів (Рис. 5.6) показали, що розподіл елементів по певній ділянці зразка є більш менш рівномірним. Однак більш коректні результати були отримані за графіками їх розподілу вздовж вибраних вертикальних на горизонтальних ліній (Рис. 5.7).

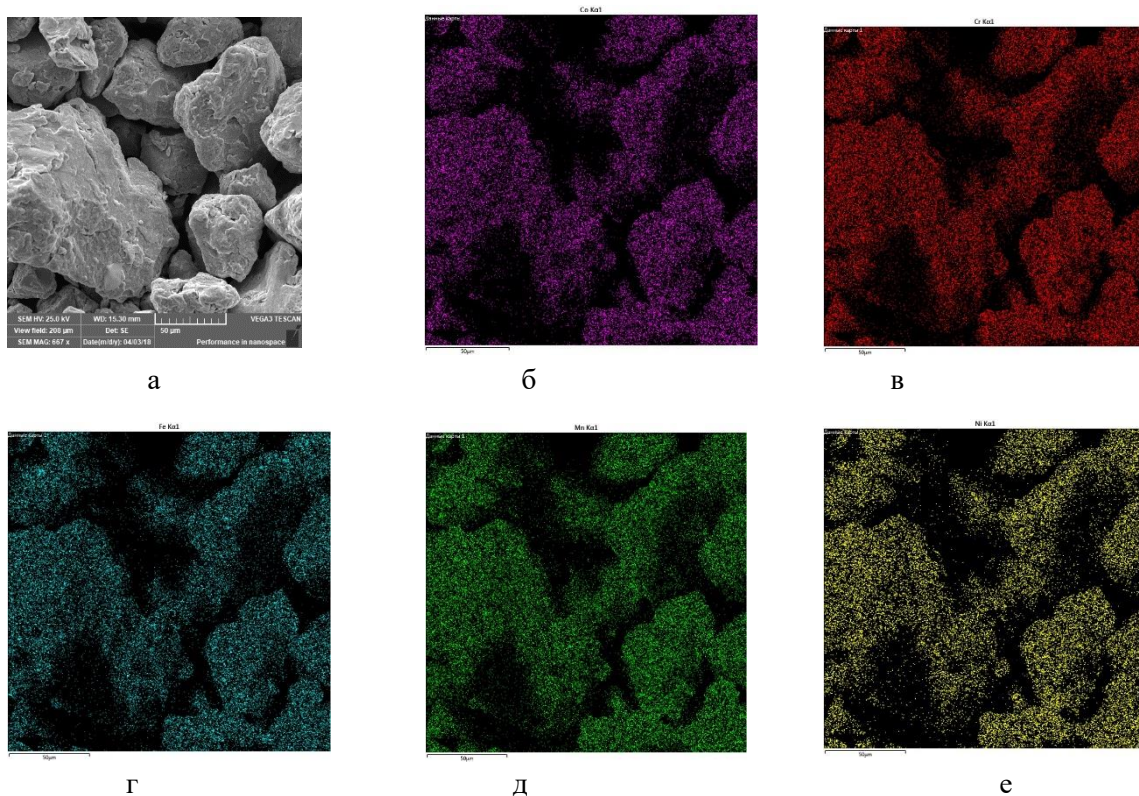


Рис. 5.6. РЕМ зображення порошку ВЕСу після 180 хв розмелювання (а) та карти розподілу металічних компонентів у цій області: (б) - Co, (в) - Cr, (г) – Fe, (д) – Mn, (е) – Ni.

В цілому, отримані значення концентрацій компонент варіюються на графіках (Рис. 5.7) з точністю до 20%, а їх середні величини відповідають складу виготовленого ВЕСу.

Стислі висновки. Отже, отримані результати рентгенівських та електронно мікроскопічних досліджень показують, що 3 годинна обробка виготовленої шихти в високоенергетичному планетарному млині веде до синтезу багатокомпонентних неупорядкованих твердих розчинів (ВЕСів) складу CrFeNiCo та CrFeNiCoMn, структура яких після компактування та відпалу при 950 °C в цілому зберігається.

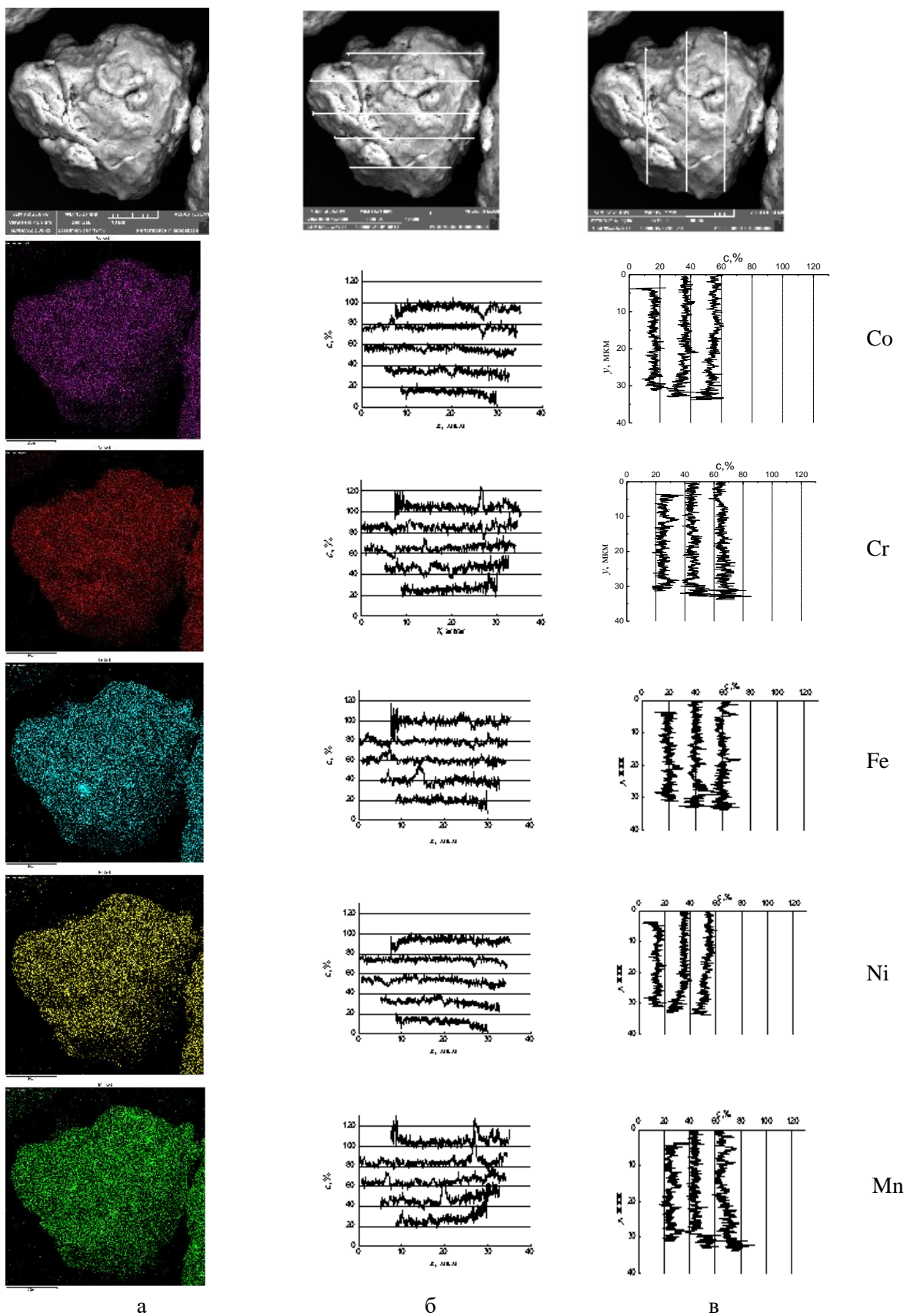


Рис. 5.7. РЕМ зображення порошку ВЕСу та ЕДС карти компонент (а) а також наближений розподіл концентрацій цих компонент вздовж горизонтальних (б) та вертикальних (в) ліній.

5.2. Магнітні властивості порошків ВЕСів отриманих методом МХ синтезу

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ порошків чотирьохкомпонентного ВЕСу складів FeCrCoNi, Fe_{0.9}CrCoNi та Fe_{0.8}CrCoNi зображені на Рис.5.8. Перш за все звертає на себе увагу той факт, що значення магнітної сприйнятливості зазначених сплавів значно більші за ті, що були отримані для литого сплаву FeCrCoNiMn (див. Розділ 3.1).

У випадку еквімолярного зразка FeCrCoNi залежності $\chi(T)$ можуть розглядатися як такі, що є суперпозицією залежностей, характерних для парамагнітного стану з додавкою феромагнітного внеску вихідних металів. Два інші сплави, Fe_{0.9}CrCoNi та Fe_{0.8}CrCoNi, вже після релаксації в першому циклі нагрівання показують лінійність обернених залежностей $\chi(1/T)$, що є типовими для залежностей Кюрі-Вейсса. В результаті їх апроксимації було одержано наступні значення магнітних параметрів:

- для сплаву Fe_{0.9}CrCoNi: $\mu=0,31(1)\mu_B$, $\Theta=167(12)K$, $\chi_0=-1.26(19)\cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.
- для сплаву Fe_{0.8}CrCoNi: $\mu=0,27(3)\mu_B$, $\Theta=153(36)K$, $\chi_0=-1.72(52)\cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$.

Отримані результати показують, що температура Кюрі та магнітний момент зразків при зменшенні вмісту заліза дещо знижуються. Щодо величини Θ , то її значення попадає в інтервал Θ , характерний для сплавів подібного складу [138]. Визначений магнітний момент є досить малим, проте, якщо провести його теоретичну оцінку за вмістом в сплаві заліза, то для зразків Fe_{0.9}CrCoNi та Fe_{0.8}CrCoNi це величини: $\mu=0,64\mu_B$ та $\mu=0,59\mu_B$, відповідно. Неповне сплавлення компонент ВЕСу FeCrCoNiMn, яке має місце навіть після 180 хв обробки, виявляється і на результатах магнітних досліджень цього зразку, результати якого наведені на Рис. 5.9.

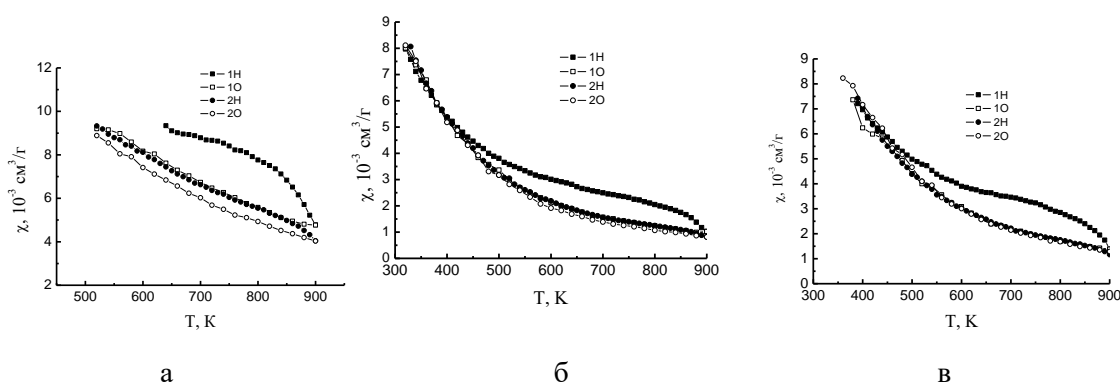


Рис. 5.8. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ порошків FeCrCoNi (а), Fe_{0.9}CrCoNi (б) та Fe_{0.8}CrCoNi (в). Послідовність циклів вказана на графіках: темні символи – криві нагрівання, світлі – криві охолодження.

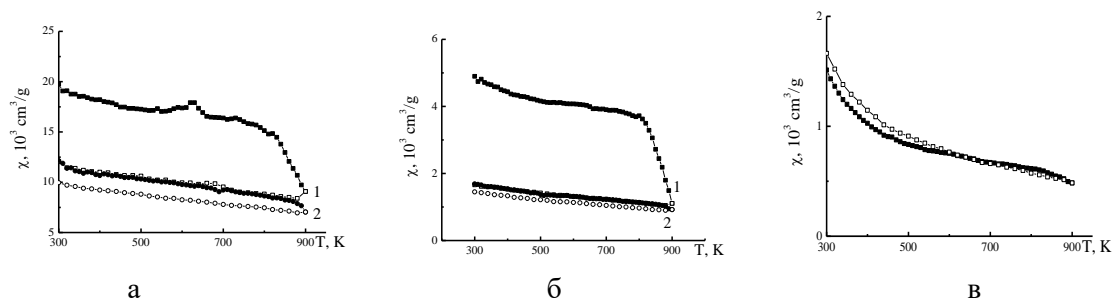


Рис. 5.9. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ порошку FeCrCoNiMn після синтезу протягом 90 (а) та 180 (б) хв та після відпалу при 950°C. Цифри біля залежностей – номер циклу вимірювання. Темні символи – крива нагрівання, світлі – крива охолодження.

Із наведених залежностей (Рис. 5.9) видно, що при збільшенні часу розмелювання магнітна сприйнятливість при $T=300$ К (χ_{300}) зменшується. Оскільки $\chi(T)$ при охолодженні та в наступних циклах має характер, відмінний від залежності $\chi(T)$ в першому циклі нагрівання, то це зменшення аж ніяк не може бути віднесене до магнітного переходу, а скоріше є результатом структурної перебудови сильно активованого, механічним способом, порошку. Зваживши на те, що ВЕС FeCoCrNiMn при кімнатній температурі і вище є парамагнітним, то початкова залежність $\chi(T)$, яка може розглядатися суперпозицією різних внесків (феромагнітних, парамагнітних та антиферомагнітних) поступово трансформується в парамагнітну залежність. Для зразка відпаленого при 950°C (однофазного зразка за даними рентгенівської дифракції) така залежність має суто парамагнітний характер, особливо в циклі охолодження (Рис.5.9.б). Залежність $\chi(T)$ для відпаленого при 950°C порошку досить близька до парамагнітної і добре описується узагальненим законом Кюрі-Вейса.

Стислі висновки. Показано, що магнітні властивості ВЕСів складу CoCrFeMnNi та CoCrFeNi, отриманих методом механохімічного синтезу вихідних компонент в високоенергетичному планетарному млині, обумовлені існуванням в них магнітних кластерів певного складу та розміру.

Заключення

Отже, висвітлені в монографії результати дослідження та аналізу показують, що зразки ВЕСів, вирізані із злитків, характеризуються очікуваною структурною неоднорідністю (мають різні локальні значення мікрдеформацій, дисперсності, текстурованості), навіть при складі, близькому до номінального. Ця структурна неоднорідність частково успадковується з вихідного стану, за рахунок градієнтних явищ при охолодженні злитків, а при низьких температурах, коли роль ентропійного внеску не суттєва, виникає внаслідок неоднорідного характеру дії зовнішніх чинників (тепловідвід, неоднорідність деформації, локальні температурні впливи тощо). Вочевидь, такий неоднорідний характер структури повністю або частково зникає при зростанні ентропійного внеску в енергію системи при відпалах.

На прикладі досліджень магнітної сприйнятливості та мікротвердості по зразкам показано, що структурна неоднорідність призводить до неоднорідного характеру розподілу властивостей, що можна розглядати як наслідком різного характеру ближнього впорядкування, що утворюється під дією неоднорідних зовнішніх чинників.

Крім такої технологічної неоднорідності, ВЕСи характеризуються і неоднорідністю на менших масштабах.

Так, на основі аналізу температурних залежностей магнітної сприйнятливості показано, що великі локалізовані магнітні моменти можуть розглядатися з точки зору формування суперпарамагнітних кластерів. Нестійкість таких кластерів під дією зовнішніх чинників (деформація, відпал), що знаходить відображення на локалізованих магнітних моментах, в тому числі і не однорідний розподіл магнітних властивостей по зразках, може бути наслідком близького вмісту елементів до перколяційного порогу п'ятикомпонентних ВЕСів з точки зору поліхроматичної перколяції по положенням. Ця близькість до критичної точки призводить до легкої зміни величини локалізованих магнітних моментів як наслідок до утворення та розпаду суперпарамагнітних кластерів внаслідок дії зовнішніх чинників.

В цілому, електроопір ВЕСів та його температурні залежності визначаються композиційним безладом внаслідок багатоконпонентності. Проте, конкретні особливості температурних залежностей слід розглядати з точки зору формування кластерних утворень з певним типом ближнього порядку. Це підтверджує S-подібна аномалія (так званий К-стан) на кривих $R(T)$ в околі температур біля 700K, що спостерігається в деформованих ВЕСах FeCrMnCoNi. Характер такої поведінки, разом з аномальною поведінкою електроопору при деформації, дають підстави віднести її до К-стану, що раніше спостерігався у звичайних сплавах на основі 3d-перехідних металів, і тісно пов'язаних з формуванням кластерних структур зі своїм ближнім впорядкуванням. Дослідження кінетики поведінки аномалії, показали, що енергія активації

процесів розпаду таких кластерних структур досить добре узгоджується з енергетичним та термодинамічними параметрами складових ВЕСу FeCrMnCoNi.

Методом волочіння одержано тонкі дроти із сплаву FeCrMnCoNi. Цей метод, разом з методом вальцювання, значно може розширити практику використання ВЕСів для різних технологічних цілей цього та інших складів з відносно високими пластичними параметрами.

Як альтернативний метод формування виробів із ВЕСів можна розглядати методи з використанням методів порошкової металургії. Зокрема, порошки, як вихідний матеріал, для порошкової металургії, можна отримувати методом механічного сплавлення. Застосування методу високоенергетичного механічного сплавлення для одержання порошків ВЕСів може значно підвищити продуктивність отримання порошків, що показано на прикладі синтезу сплавів FeCrMnCoNi та FeCrCoNi. У цих сплавах при застосуванні високоенергетичного механічного сплавлення практично однофазна структура утворюється вже після 15-30 хв обробки, що значно менше типових часів утворення однофазних структур подібними методами механічного сплавлення (десятки годин). Зменшення часів синтезу цих, а в перспективі інших, ВЕСів значно підвищує ефективність методу, що може розширити перспективи практичного використання ВЕС.

В цілому ж, відносна метастабільність ВЕСів при понижених температурах внаслідок зниження ентропійного, стабілізуючого, фактору призводить до утворення неоднорідностей різних масштабних рівнів (в тому числі різний характер ближнього впорядкування) на різних етапах синтезу або обробки. Такий фактор повинен враховуватися не тільки при синтезі, але й при виготовленні та експлуатації виробів з ВЕС, особливо в неоднорідних, жорстких зовнішніх умовах.

Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (Тема №24БФ051-01 «Синтез біосумісних металокерамічних композитів для підвищення зносостійкості медичних інструментів та імплантів на основі титану»; грант МОН України для перспективного розвитку наукового напрямку “Математичні науки та природничі науки” в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Cantor B., Chang I.T.H, Knight P., Vincent A.J.B. 2004 Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng*, **213** 375–377.
- [2] Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., et al. 2004 Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater.* **6** 299–303.
- [3] Yeh J.W. 2006 Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci Mater* **31**(6) 633–648.
- [4] Матеріалознавство і механіка матеріалів / НАН України. Наук. т-во ім. Т. Шевченка.— Львів: Наукове тов-во ім. Шевченка, 2001.— Т. VI .
- [5] Chang H.W., Huang P.K., Yeh J.W., Davison A., Tsau C.H., Yang C.C. 2008 Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings, *Surf. Coat. Technol.* **202** 3360–3366.
- [6] Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. 2013 Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni highentropy alloys, *Acta Mater.* **61** 4887–4897.
- [7] Brown A.M., Ashby M.F., 1980 Correlations for diffusion constants, *Acta Metall.* **28** 1085–1101.
- [8] Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T., et al. 2004 Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metall Mater Trans* **35**(8) 2533–2536.
- [9] Miracle D.B., Senkov O.N. 2017 A critical review of high entropy alloys and related concepts *Acta Materialia* **122** 448–511
- [10] Miracle D.B., Miller J.D., Senkov O.N., Woodward C., Uchic M.D., Tiley J. 2014 Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Entropy* **16** 2014 494–525.
- [11] Ranganathan S. 2003 Alloyed pleasures: multimetallic cocktails *Curr. Sci.* **85** 1404–1406.
- [12] Huang P.K., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K. 2004 Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating *Adv. Eng. Mater.* **6** 74–78.
- [13] Hsu C.Y., Yeh J.W., Chen S.K., Shun T.T. 2004 Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition *Metall. Mater. Trans.* **35** 1465–1469.
- [14] Murty B.S., Yeh J.-W., Ranganathan S. 2014 High-entropy Alloys.
- [15] Yeh J. W., Chang S.Y., Hong Y.D., Chen S.K., Lin S.J. 2007 Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of CuNiAlCoCrFeSi alloy systems with multi-principal elements. *Mater Chem Phys* **103** 41–46.

- [16] Kao Y.F., Chen T.J., Chen S.K., Yeh J.W. 2009 Microstructure and mechanical property of As-cast, homogenized, and deformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ (0.6 x 6.2) high-entropy alloys. *J Alloy Compd* **488** 57–64.
- [17] Cantor B. Multicomponent and High Entropy Alloys 2014 *Entropy*. **16**, 4749–4768.
- [18] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys *Prog. Mater. Sci.* 61, 1 (2014).
- [19] A. Takeuchi, T. Wada, H. K. 2019 Solid Solutions with bcc, hcp, and fcc Structures Formed in a Composition Line in Multicomponent IrRhRuWMo System. *Mater. Trans.* **60**, 11 2267–2276.
- [20] Yeh J.W. High-Entropy Alloys 2012 Fundamental Understanding of High-Entropy Alloy Formation and their Properties – *Mater. Sci. & Tech.* 2012.
- [21] Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kubenova M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. 2016 Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures *Acta Mater.* **112** 40e52
- [22] Zhang Y., Zhou Y. J. 2007 Solid solution formation criteria for high entropy alloys *Ibid.* **561—565** 1337—1339.
- [23] Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K. 2008 Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys *Adv. Eng. Mater.* **10** 534–538.
- [24] Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. 2013 Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys *Acta Materialia* **61**, 2628–2638.
- [25] George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. 2019 High- entropy alloys *Nature Rev. Mater.* **4** 515–534.
- [26] Fazakas É., Varga B., Varga L. K. 2013 Processing and Properties of Nanocrystalline CoCrFeNiCuAlTiXVMo (X=Zn,Mn) High Entropy Alloys by Mechanical Alloying *ISRN Mech. Enging.* **2013**.
- [27] W. Hume-Rothery, R. W. Smallman and C. W. Haworth. The Structure of Metals and Alloys. — London : The Institute of Metals, 1969..
- [28] Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys *Mater. Chem. and Phys.* **132** 233– 238.
- [29] Takeuchi A., Inoue A.. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element *Mater. Trans.* **46** 2817 -2829.
- [30] Troparevsky M. C., Morris J. R., Kent P. R. C., Lupini A. R., Stocks G. M. Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys *Phys. Rev.* **5** 011041.
- [31] Poletti M.G., Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems *Acta Mater.* **75** 297–306.
- [32] Dong Y., Lu Y., Jiang L., Wang T., Li T. 2014 Effects of electro-negativity on the stability of topologically closepacked phase in high entropy alloys *Intermetallics* **52** 105–109.

- [33] 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. *J. Appl. Phys.* **109** 103505.
- [34] Tian F., Varga L. K., Chen N., Shen J., Vitos L. 2015 Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness *Intermetallics* **58** 1-6.
- [35] Chen S., Yang T., Liaw P. K. 2018 Additive Manufacturing of High-Entropy Alloys: A Review *Entropy* **20** 937 1-18.
- [36] Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. 2011 Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy *Acta Mater.* **59** 182–190.
- [37] Xing Q.-W. Zhang Y. 2017 Amorphous phase formation rules in high-entropy alloys *Chin. Phys. B* **26**, 1 018104(6)
- [38] Calka A., Radlinski A.P. 1991 Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying *Mater. Sci. and Eng.* **134**, 1350 – 1353.
- [39] Wang L.M., Chen C.C., Yeh J.W., Ke S.T. 2011 The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Si}_z\text{AlTi}_{0.2}$ high-entropy alloys. *Mater. Chem. Phys.* **126** 880-885.
- [40] Zhang H., Pan Y., He Y. 2011 Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding. *J Therm Spray Technol* **20** 1049–1055.
- [41] Chang S.Y., Lin S.Y., Huang Y.C., Wu C.L. 2010 Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$ multi-component coatings. *Surf. Coat. Technol.* **204** 3307–3314.
- [42] Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W. 2010 Evolution of structure and properties of multi-component $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$ films. *Thin Solid Films* 2010 **518** 2732–2737.
- [43] Fu Z., Chen W., Wen H., Zhang D., Chen Z., Zheng B., Zhou Y., Lavernia E. J.. 2016 Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$ high-entropy alloy *Acta Mater.* **107** 59-71
- [44] Varalakshmi S., Appa Rao G., Kamaraj M., Murty B. S. 2010 Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying *J Mater. Sci.* **45** 5158–5163
- [45] Feuerbacher M., Heidelmann M., Thomas C. 2015 Hexagonal High-entropy Alloys *Mater. Res. Lett.* **3** 1–6.
- [46] Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. 2015 Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering *Intermetallics* **56** 24-27.
- [47] Zaddach A.J., Niu C., Koch C.C., Irving D.L. 2013 Mechanical Properties and Stacking Fault Energies of NiFeCrCoMn High-Entropy Alloy *JOM* **65** 1780-1789.
- [48] Wang J., Zheng Z., Xu J., Wang Y. 2014 Microstructure and magnetic properties of mechanically alloyed FeSiBAlNi(Nb) high entropy alloys *JMMMM* **355** 58–64.

- [49] Hammond V.H., Atwater M.A., Darling K.A., Nguyen H.Q., Kechskes L. J. 2014 Equal-Channel Angular Extrusion of a Low-Density High-Entropy Alloy Produced by High-Energy Cryogenic Mechanical Alloying *JOM* **66** 2021-2029.
- [50] Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. 2008 Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying *J. of Alloys and Comp.* **460** 253–257.
- [51] Yu-L.C., Ya-H. H., Cheng-An H., Jien-Wei Y., Swe-K. C. 2009 Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system *J. of Alloys and Comp.* **481** 768–775.
- [52] Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J. 2009 Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying *J. of Alloys and Comp.* **485** 31–34
- [53] Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Wang W.M., Lee S.W., Niihara K. 2010 Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying *J. of Alloys and Comp.* **495** 33–38
- [54] Fu Z., Chen W., Fang S., Zhang D., Xiao H., Zhu D. 2013 Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} high entropy alloy processed by spark plasma sintering *J. of Alloys and Comp.* **553** 316–323
- [55] Chen W., Fu Z., Fang S., Xiao H., Zhu D. 2013 Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy. *Materials and Design* **51** 854–860.
- [56] Fu Z., Chen W., Chen Z., Wen H., Lavernia E. J. 2014 Influence of Ti addition and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a medium-entropy Al_{0.6}CoNiFe alloy *Materials and Science Eng.* **619** 137–145.
- [57] Ji W., Fu Z., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F. 2014 Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy *J. of Alloys and Comp.* **589** 61–66.
- [58] Suryanarayana C. 2001 Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* **46** 1-184.
- [59] Murty B. S., Ranganathan S. 1998 Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling *Int. Mater. Rev.* **43** 101-141.
- [60] Zhang Y., Chen G.L., Gan C.L. 2010 Phase change and mechanical behaviors of Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}Al_y high entropy alloys *J. ASTM Int* **7** 102527.
- [61] R. HOSEMANN, 1950 *Z. Phys.* **128**, 1, 465.
- [62] Hosemann R., Bagchi S.N. 1962 Direct analysis of diffraction by matter. *Amsterdam: North-Holland publishing. Interscience, New York.* **734**
- [63] Chervinka L., Hosemann R., Vogel W. 1969 Paracrystalline lattice distortions and microdomains in manganese ferrites near the cubic-to-tetragonal transition *Acta Cryst.* **26** 277.
- [64] Kulsreshta K., Dweltz N.E. 1971 The Fourier Coefficients of Paracrystalline X-ray Diffraction *Acta Cryst.* **27** 670.
- [65] Hosemann R., Loboda-Čackovic J., Wilke W. 1968 Equilibrium particle size and paracrystalline distortions. *Anisotropy in sing.-cryst. Refrac. Comp.* 37-5.

- [66] Hindeleh A.M., Hosemann R. 1991 Microparacrystals: the intermediate stage between crystalline and amorphous *Jour. of Mater. Sci.* **26** 5127 – 5133
- [67] Hindeleh A.M., Hosemann R. 1995 Structure of Crystalline and Paracrystalline Condensed Matter *J. Macromol. Sc.* **34** 327-356.
- [68] Hindeleh A.M., Hosemann R. 1988 Paracrystals representing the physical state of matter *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 4155–4170.
- [69] Lucas M. S., Wilks G. B., Mauger L., Munoz J. A., Senkov O. N., Michel E., Horwath J., Semiatin S. L., Stone M. B., Abernathy D. L., Karapetrova E. 2012 Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi *Appl. Phys. Lett.* **100** 251907.
- [70] Niu C., Zaddach A. J., Oni A. A., Sang X., Hurt J. W., LeBeau J. M., Koch C. C., Irving D. L. 2015 Spin-driven ordering of Cr in the equiatomic high entropy alloy NiFeCrCo *App. Phys. Lett.* **106** 161906.
- [71] Otto F., Dlouhyr A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. 2013 The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy *Acta Mater* **61**, 5743-5755.
- [72] Laurent-Brocq Mro, Akhatova A., Perrie`re L., Chebini S., Sauvage X., Leroya E., Championa Y. 2015 Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy *Acta Mater.* **88** 355–365.
- [73] Ren B., Liu ZX., Li D.M., Shi L., Cai B., Wang M.X. 2010 Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system. *J. Alloy Compd.* **493** 148–153.
- [74] 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** 698–706.
- [75] Qiao J.W., Wang S., Zhang Y., Liaw P.K, Chen G.L. 2009 Large plasticity and tensile necking of Zr-based bulk-metallic-glass-matrix composites synthesized by the Bridgman solidification. *Appl. Phys. Lett.* **94** 151905.
- [76] Tsai M. H. 2013 Physical Properties of High Entropy Alloys. *Entropy* **15** 5338-5345.
- [77] Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. 2007 Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys *Intermetallics* **15** 357–362.
- [78] Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J. 2010 Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy *J. Alloys Compd.* **502** 295–299.
- [79] Kao Y.F., Chen S.K., Chen T.J., Chu P.C., Yeh J.W., Lin S.J. 2011 Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.* **509** 1607–1614.
- [80] Lucas M.S., Mauger L., Munoz J.A., Xiao Y.M., Sheets A.O., Semiatin S.L., Horwath J., Turgut Z. 2011 Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys *J. Appl. Phys.* **109**.
- [81] Singh S., Wanderka N., Kiefer K., Siemensmeyer, K., Banhart, J. 2011 Effect of decomposition of the Cr-Fe-Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties *Ultramicroscopy* **111** 619–622.

- [82] Liu L., Zhu J.B., Li J.C., Jiang Q. 2012 Microstructure and Magnetic Properties of FeNiCuMnTiSn_x High Entropy Alloys *Adv. Eng. Mater.*, **14** 919–922.
- [83] Ma S.G., Zhang Y. 2012 Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloys. *Mater. Sci. Eng.* **532** 480–486.
- [84] Zhang K.B., Fu, Z.Y. 2012 Effects of annealing treatment on properties of CoCrFeNiTiAl_x multi-component alloys. *Intermetallics* **28** 34–39.
- [85] Zhang Y., Zuo T., Cheng Y., Liaw P.K. 2013 High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity, and Malleability *Sci. Report.* **3**.
- [86] Zuo T.T., Li R.B., Ren X.J., Zhang Y. 2014 Effects of Al and Si addition on the structure and properties of CoFeNi equal atomic ratio alloy *JMMM* **371** 60–68
- [87] Damien C., Olivier T., 2011 First-principles study of nickelsilicides ordered phases *Jour. of All. and Comp.* **509** 2639-2644.
- [88] Yu P.F., Zhang L.J., Cheng H., Zhang H., Ma M.Z., Li Y.C., Li G., Liaw P.K., Liu R.P. 2016 The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering *Intermetallics* **70** 82-87.
- [89] Tian F., Varga L.K., Chen N., Delczeg L., Vitos L. 2013 Ab initio investigation of high-entropy alloys of 3d elements *Phys. Rev.* **87** 075144
- [90] Huang S., Vida Á., Molnár D., Kádas K., Varga L. K., Holmström E., Vitos L. 2015 Phase stability and magnetic behavior of FeCrCoNiGe high-entropy alloy *Appl. Phys. Lett.* **107** 251906.
- [91] Wang Y. P., Li B. S., Fu H. Z. 2009 Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy *Adv. Eng. Mater.* **11** 641-644.
- [92] Tariq N.H., Naeem M., Hasan B.A., Akhter J.I., Siddique M. 2013 Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy *Jour. of All. and Comp.* **556** 79–85.
- [93] Zhang Y., Yang X., Liaw P.K. 2012 Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys *JOM* **64** 830-838.
- [94] Dong Y., Zhou K., Lu Y., Gao X., Wang T., Li T. 2013 Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy *Materials and Design* **57** 67-72.
- [95] Chen M.R., Lin S.J., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Chuang M.H. 2006 Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy *Metall. Mater. Trans.* **37** 1363-1369.
- [96] Kurniawan M., Perrin A., Xu P., Keylin V., McHenry M. 2014 Curie Temperature Engineering in High Entropy Alloys (HEAs) for Magnetocaloric Applications. *IEEE Magnet. Lett.* **6**, 6105005.
- [97] Lucas M. S., Belyea D., Bauer C., Bryant N., Michel E., Turgut Z., Leontsev S. O., Horwath J., Semiatin S. L., McHenry M. E., Miller C. W. Thermomagnetic analysis of FeCoCr_xNi alloys: Magnetic entropy of high-entropy alloys *J. Appl. Phys.* **113** 17A923.
- [98] Crangle J., Goodman G.M., 1971 The magnetization of pure iron and nickel *Proc. Roy. Soc. Lond.* **321** 477-491.

- [99] Chou H.-P., Chang Y.-S., Chen S.-K., Yeh J.-W. 2009 Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys *Mater. Sci. and Eng.* **163** 184–189.
- [100] Klaver T. P. C., Drautz R., and Finnis M. W. 2006 Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe-Cr alloys *Phys. Rev. B* **74** 094435
- [101] Wang W.R., Wang W.L., Wang S.C., Tsai, Y.C., Lai C.H., Yeh J.W. 2012 Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys *Intermetallics* **26** 44–51.
- [102] Calvo-Dahlborg M., Cornide J., Tobola J., Nguyen-Manh D., Wróbel J. S., Juraszek J., Jouen S., Dahlborg U. 2017 Interplay of electronic, structural and magnetic properties as the driving feature of high-entropy CoCrFeNiPd alloys *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 185002 1-12.
- [103] Jin K., Sales B. C., Stocks G. M., Samolyuk G. D., Daene M., Weber W. J., Zhang Y., Bei H. 2016 Tailoring the physical properties of Ni-based single-phase equiatomic alloys by modifying the chemical complexity *Sci. Rep.* **6**, 20159.
- [104] Schneeweiss O., Friák M., Dudová M., Holec D., Šob M., Kriegner D., Holý V., Beran P., George E. P., Neugebauer J., Dlouhý A. 2017 Magnetic properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Phys. Rev.* **96**, 014437(13).
- [105] Maa D., Grabowski B., Körmann F., Neugebauer J., Raabe D. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one *Acta Mater.* **100** 90–97.
- [106] Kormann F., Ma D., Belyea D. D., Lucas M. S., Miller C. W., Grabowski B., Sluiter M. H. F. 2015 “Treasure maps” for magnetic high-entropy-alloys from theory and experiment *Appl. Phys. Lett.* **107** 142404.
- [107] Chen S.K., Kao Y.F. 2012 Near-constant resistivity in 4.2-360 K in a B2 $\text{Al}_{2.08}\text{CoCrFeNi}$ *AIP Adv.* **2** 012111.
- [108] Perzyska K., Go A., Szymaski K., Biernacka M., Hawelek L., Kalska-Szostko B., Oleszak D., Recko K., Waliszewski J., Zaleski P. 2014 Electrical and Magnetic Properties of Selected Fe-Based High Entropy Alloys *Acta Phys. Pol.* **126** 999-1004.
- [109] Koželj P., Vrtnik S., Jelen A., Jazbec S., Jagličić Z., Maiti S., Feuerbacher M., Steurer W., Dolinšek J. 2014 Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy *Phys. Rev. Letter.* **113** 107001.
- [110] Zhang H., Pan Y., He Y. 2007 Effects of Annealing on the Microstructure and Properties of 6FeNiCoCrAlTiSi High-Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding. *J. Therm. Spray Techn.*, **20** 5 1049-1055.
- [111] Boshko O., Dashevskyi M., Mykhaliuk O., Ivanenko K., Hamamda S., Revo S. 2016 Structure and Strength of Iron-Copper-Carbon Nanotube Nanocomposites *Nanosc. Res. Lett.* **11**, 78.
- [112] Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskyi M., Revo S. 2017 Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes *Adv. Powd. Tech.* **28**, 3 964-972.

- [113] Mazur YU.P., Ostapenko R.V., Semen'ko M.P. 2017 Influence of a cold plastic deformation on the electrical resistivity of CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Ukr. J. Phys.* 2017 **62** 5 413 – 421.
- [114] Семен'ко М.П., Остапенко Р.В. 2018 Особливості структури високоентропійного сплаву FeCoNiCrMn. *Журнал нано- та електронної фізики* 2018 **10** 4 04032(10сс).
- [115] Мазур Ю. П., Остапенко Р. В., Семен'ко М.П. 2016 Вплив різних типів деформацій на електроопір високентропійного стопу CrMnFeCoNi. *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології* **14** 4 С. 539-551.
- [116] Семен'ко М.П., Мазур Ю. П., Остапенко Р. В. Особливості термомагнітної поведінки високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi. *Журнал нано- та електронної фізики* 2016 **8** 3 03029(8сс).
- [117] Мазур Ю.П., Остапенко Р. В., Семен'ко М.П. 2016 Зв'язок між текстурою та мікротвердістю високоентропійних сплавів. *Вісник національного університету імені Тараса Шевченка Серія фізико-математичні науки* **2** С. 197-200.
- [118] Revo S. L., Boshko O. I., Dashevskyi M. M., Ivanenko K. O. 2016 Structural Relaxation of the Iron–Copper–Carbon Nanotubes Materials After Mechanochemical Activation. *Nanosys. Nanomat. Nanotech.* **14**, 1 169–180.
- [119] He J. Y., Liu W. H., Wang H., Wu Y, Liu X. J., Nieh T. G., Lu Z. P. 2014 Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. *Acta Mater.* **62** 105-113.
- [120] Otto F., Hanold N.L., George E.P. 2014 Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. *Intermetallics* **54** 39-48.
- [121] Wu Y., Liu W. H., Wang X. L., Ma D., Stoica A. D., Nieh T. G., He Z. B., Lu Z. P. 2014 In-situ neutron diffraction study of deformation behavior of a multi-component high-entropy alloy. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 051910(5).
- [122] Laplanche G., Gadaud P., Horst O., Otto F., Eggeler G., George E.P. 2015 Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *J. Alloy Compd.* 632, 25, 348-353.
- [123] Wang S. 2013 Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy. *Entropy* **15**, 12, 5536-5548
- [124] Liu W.H., Wu Y., He J.Y., Nieh T.G., Lu Z.P. 2013 Grain growth and the Hall-Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy. *Scripta Materialia* **68** 526-529.
- [125] Куровець М. І. Кристалографія і мінералогія : навч. посіб. для студ. втузів : в 2 ч. / М. І. Куровець. – Львів : Світ, 1996. – 225 с.
- [126] Zakharenko M., Babich M., Semen'ko M., Yeremenko G. 2006 The influence of 3d-impurities on magnetic and transport properties of CoSiB metallic glasses. *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, 2, 525-527.

- [127] Самсонов Г.В., Физико-химические свойства элементов: справочник. (Київ: Наукова думка, 1965)
- [128] Кузьменко П.П., Захаренко Н.И., 1980. Металлы **6**, 221.
- [129] Zallen R. 1998 The Physics of Amorphous Solids. *Wiley Class. Libr. Edit. Publ.*, 305.
- [130] Takeuchi A., Yubuta K., Wada T. 2019 Wada Critically Percolated States in High-Entropy Alloys with Exact Equi-Atomicity. *Mater. Transact.* **60**, 2, 330 – 337.
- [131] S. Samrand, Guo S., Hu Q., Fahlquist H., Erhart P., Palmqvist A. 2015 High-entropy alloys as high-temperature thermoelectric materials. *Jour. of App. Phys.* **118**, 184905.
- [132] Li P., Wang A., Liu C.T. 2017 A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties. *J. of All. and Comp.* **694** 55-60.
- [133] Семенько М. П. 2010 Взаємозв'язок електротранспортних властивостей невідпорядкованих систем з їх електронною та атомною структурами : дисертація доктора фіз. – мат. наук : 01.04.13. — К., 325 с.
- [134] Miracle. D. B. A structural model from metallic glasses *Nature materials*. 2004. Vol. 3
- [135] Cocco G., Enzo S., Antonione C., Riontino G., Venturello G.. 1984 SAXS study of the structure of amorphous Fe₇₅TM₅B₂₀ (TM = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). *Solid State Communi.*, **51**, 10, 777-780.
- [136] Warren B. E.. 1959 X-Ray Studies of Deformed Metals. *Prog. in Metal Phys.* **8** 147-202
- [137] Laplanche G., Horst O., Otto F., Eggeler G., E.P. 2015 Microstructural evolution of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy after swaging and annealing. *J. of All. and Comp.* 2015 **641**.
- [138] Крапивка М.О., Мазур Ю.П., Семенько М.П., Фирстов С.А. 2015 Структура виоксоентропійних стопів CrMnFeCoNi та CrMnFeCoNi₂Cu та термостабільність їх електротранспортних властивостей. *Металлофиз. новейшие технол.* **37**, 731.
- [139] Kissinger H.E. 1957 Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, **29**, 1702.
- [140] Liu F., Sommer F., Bos C., Mittemeijer E.J. 2007 Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes. *Int. Mat. Rew.* **52**, 193.
- [141] Хільчевський В. В., Кондратюк С. Є., Степаненко В. О., Лопатько К. Г. К. 2002 Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів / [навч. посібник для учнів проф. навч. зал.]. *Либідь*, 328 с.
- [142] H. Thomas. 1951 *Z. Phys.* **129**, 219.
- [143] Ruedl E., Delavignette P. and Amelinckx S.. 1968 Electron Diffraction and Electron Microscopic Study of Long- and Short-Range Order in Ni₄Mo and of the Substructure Resulting from Ordering† *Phys. Status Solidi* **28**, 305 (1968).
- [144] Spruiell J. E., Stansbury E.E. 1965 X-Ray study of short-range order in nickel alloys containing 10.7 and 20.0 at.% Molybdenum. *J. Phys. Chem.*, **26**, 811.

- [145] Nicholson D.M.C., Brown R.H., 1993 Electrical resistivity of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$: Explanation of anomalous behavior in short-range ordered alloys *Phys.Rev. Lett.* **70**, 3311.
- [146] Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I. 2015 Misfit stabilized embedded nanoparticles in metallic alloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27249-27257.
- [147] Lowitzer S., Ködderitzsch D., Ebert H., Tulip P. R., Marmodoro A., Staunton J. B. 2010 An ab initio investigation of how residual resistivity can decrease when an alloy is deformed. *Europhysics Letters* **92**, 37009.
- [148] Nunes E., Freitas J.C.C., Pereira R.D., Takeuchi A.Y., Larica C., Passamani E.C., Fernandes A.A.R. 2004 Phase transformation in iron/cobalt-based amorphous alloys revealed by thermal and magnetic techniques *J. Alloys Comp.* **369**, 131-135.
- [149] Stoklosa Z., Rasek J., Kwapulinski P., Haneczok G., Badura G., Lelatkó J. 2003 Optimization of soft magnetic properties in nanoperm type alloys. *Mater. Sci. Eng. C.* **23**, 49.
- [150] Zhu C., Lu Z.P., Nieh T.G. 2013 Incipient plasticity and dislocation nucleation of FeCoCrNiMn high-entropy alloy. *Acta Mater.* **61**, 8, 2993-3001.
- [151] Senoussi S. 1985 Reentrant magnetism: New aspects. *Phys. Rev. B* **31**, 6086.