

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Михайлов Дмитрий Вячеславович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА, СТРУКТУРА И
СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Трофимов Евгений Алексеевич

Челябинск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	15
1.1 Интерметаллиды.....	15
1.1.1. Интерметаллиды в системе Fe–Ni	17
1.1.2. Интерметаллиды в системе Ni–Al	19
1.1.3. Интерметаллиды в системе Fe–Al	23
1.2. Высокоэнтروпийные сплавы.....	25
1.3. Высокоэнтропийные интерметаллиды	29
1.3.1. Концепция энтропийной стабилизации	30
1.3.2. Системы ВЭИС	32
1.4. Сравнение свойств высокоэнтропийных сплавов с другими материалами.....	45
1.4.1. Механические свойства.....	45
1.4.2. Функциональные характеристики	52
Выводы по главе 1	52
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ МЕТОДОВ	54
2.1. Методы синтеза	54
2.1.1. Индукционное плавление	55
2.1.2. Вакуумное плавление	55
2.1.3. Методика выплавки ВЭИС на основе цинка.....	55
2.1.4. Высокотемпературный отжиг	56
2.1.5. Легирование ВЭИС бором	56
2.2. Методы нанесения покрытий	57
2.2.1. Получение порошков.....	57
2.2.2. Детонационное напыление	57
2.3. Методы характеристики образцов	57
2.3.1. Изучение фазового состава	58
2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия.....	58
2.3.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия и	

термогравиметрический анализ	58
2.4. Изучение эксплуатационных характеристик полученных образцов	59
2.4.1. Микротвердость.....	59
2.4.2. Изучение стойкости к высокотемпературному окислению.....	59
2.4.3. Изучение магнитных свойств	59
2.4.4. Трибологические испытания	60
Выводы по главе 2	60
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ.....	61
3.1 Результаты исследования алюминидов	61
3.2. Результаты исследования алюминидов-титанидов.....	65
3.3. Результаты исследования (NiCoFeCuMn)Zn ₃	68
3.4. Станниды	70
3.5. Интерметаллические системы на основе меди и р-элементов.....	74
3.5.1. Обоснование возможности синтеза ВЭИС с высокоэнтропийной подрешёткой, образованной р-элементами.....	74
3.5.2. Фазовый состав и микроструктурный анализ образцов.....	77
3.6. Интерметаллиды со структурой сплавов Гейслера.....	81
3.7. Результаты исследования FeNiCrV-TiNb	85
3.8. Результаты исследования (FeNiCoCrMn)(MoCr)	87
3.9. Критерий устойчивости ВЭИС.....	89
Выводы по главе 3	94
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСЕГРЕГАЦИИ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ	95
4.1. Экспериментальное изучение	96
4.1.1. Фазовый состав ВЭИС	96
4.1.2. Микроструктурный анализ литых ВЭИС	97
4.1.3. Влияние различных режимов охлаждения/отжига	102
4.2. Моделирование кристаллизации и диффузии.....	105
Выводы по главе 4	108

ГЛАВА 5. СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ	109
5.1. Микротвердость литых образцов	109
5.2. Коррозионная стойкость	111
5.3. Магнитные свойства.....	113
5.3.1. Магнитные свойства $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$	114
5.3.2. Магнитные свойства $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$, FeNiCrV-TiNb и $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$	117
5.3.3. Магнитные свойства $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$, $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$, $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$	120
5.4. Термическая стабильность $(\text{NbTaVNiTiFe})\text{Al}_3$ и $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$..	123
5.5. Механические свойства покрытий	124
Выводы по главе 5	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Современная наука и техника предъявляют всё более высокие требования к материалам, используемым в экстремальных условиях эксплуатации: при высоких температурах, повышенных нагрузках, агрессивных средах и в узкоспециализированных функциональных приложениях.

Перспективным классом неорганических соединений, которые могут стать основой материалов нового поколения для описанных выше сфер применения являются интерметаллические соединения – химические соединения двух или более металлов. Связь между атомами в таких соединениях имеет, как правило, металлический характер, хотя иногда может идти речь и о ковалентной или ионной связи. Интерметаллиды в сплавах часто играют отрицательную роль, снижая уровень механических характеристик, однако растёт число примеров, когда интерметаллиды выступают в роли конструкционных или функциональных материалов, а также основы таких материалов. К такого рода материалам относятся жаропрочные никелевые сплавы, материалы с памятью формы, катализаторы и пр.

Наравне с полезными свойствами, которые позволяют использовать некоторые интерметаллиды в качестве материалов, ряд их свойств препятствует более широкому их использованию. К таким свойствам относятся высокая хрупкость (низкая пластичность) и низкая стабильность многих интерметаллических структур.

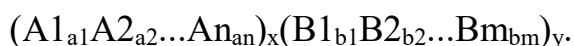
В поисках решения этих и других проблем интерметаллических соединений, с точки зрения использования их как материалов, относительно недавно (впервые в 2017 году) было предложено обратиться к концепции высокоэнтропийных материалов, в частности, высокоэнтропийных соединений (идея, появившаяся в середине 2010-х, которая уже привела к созданию высокоэнтропийных оксидов, карбидов, боридов и т. п.).

Высокоэнтропийная структура позволяет решить ряд проблем стабильности и механической прочности соединений различных классов, а также получить новые материалы с полезными функциональными характеристиками.

Высокоэнтропийные интерметаллические соединения (ВЭИС), которым посвящена представляемая работа – интерметаллиды, одна или более подрешёток структуры которых представляют собой систему с высоким значением конфигурационной энтропии смешения. В ВЭИС одна или несколько подрешёток кристаллической решётки целенаправленно заполнены множеством элементов в эквимолярных или близких к ним концентрациях. Такая архитектура приводит к существенному снижению свободной энергии Гиббса за счёт роста энтропии смешения, что обеспечивает стабилизацию однофазных упорядоченных структур при температурах, при которых их низкоэнтропийные аналоги уже распадаются или приобретают нежелательные вторичные фазы.

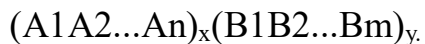
Состав таких фаз (для которых прототипом является бинарная структура) в общем случае можно выразить формулой вида $(A_1, A_2, \dots, A_n)_x (B_1, B_2, \dots, B_m)_y$. Между элементами (металлами) видов А и В реализуется химическая связь и, в связи с этим такие фазы являются интерметаллическими. Однако, в рамках подрешёток А и/или В компоненты этих подрешёток (в случае их достаточного количества и близкой к эквимолярной концентрации) образуют высокоэнтропийный раствор замещения, что сказывается на конфигурационной энтропии системы в целом и, как следствие, на энергии Гиббса многокомпонентной кристаллической фазы, стабилизируя её. В этом смысле такие фазы будут являться не только интерметаллическими, но и высокоэнтропийными.

В литературе, посвящённой ВЭИС, для обозначения их состава иногда используются формулы, в которых включены числа, отражающие ат.% или атомные доли образующих их элементов:



Для случаев, когда состав компонентов высокоэнтروпийной подрешётки эквимолярен, иногда используется формула:

$(A_1, A_2, \dots, A_n)_x (B_1, B_2, \dots, B_m)_y$, или, чаще, сокращённый вид записи такого рода формул:



Последний способ записи используется для обозначения большей ВЭИС, о которых пойдёт речь в настоящей работе.

Благодаря сочетанию упорядоченных интерметаллических структур (B_2 , L_{12} , L_{21} , фазы Лавеса и др.) и химической сложности ВЭИС могут демонстрировать сочетание высокой прочности и твёрдости, улучшенную термическую и коррозионную стабильность, хорошую износостойкость, а также перспективные магнитные и функциональные характеристики. Конкретный набор свойств зависит от выбора элементов, их соотношения и условий синтеза, что делает необходимым дальнейшую оптимизацию составов и технологий получения. Это открывает перспективы применения ВЭИС в жаропрочных конструкционных сплавах, износостойких покрытиях, магнитных и электронных устройствах, а также в системах накопления и преобразования энергии. Однако для того, чтобы это стало возможным, требуется установить закономерности формирования и стабилизации структуры ВЭИС, а также оценить влияние состава и структуры на их свойства.

Научная новизна

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

1. Разработаны и синтезированы образцы новых высокоэнтропийных интерметаллидов различных составов (к ним относятся $(NbTaVNiTFe)Al_3$, $(Fe_{20}Co_{23.9}Ni_{20}Cr_{15})(Al_{20}Ti_{1.1})$, $[(Fe_{20}Co_{23.9}Ni_{20}Cr_{15})(Al_{20}Ti_{1.1})]_{98.5}B_{1.5}$, $(FeCoNiCuMn)(AlTi)$, $(NiCoFeCuMn)_3(AlTi)$, $(NiCoFeCuMn)Zn_3$, $(FeCoMnNi)_3Sn_2$, $Cu_3(InSnSbGaGe)$,

(CoFeNiCuV)₂MnAl, Co₂(FeMnNiCuTi)Al, Co₃(FeMnNiCu)Al). Впервые получены высокоэнтропийные соединения (интерметаллиды), в которых высокоэнтропийную подрешётку образуют р-элементы.

2. Получены и изучены высокоэнтропийные интерметаллиды новых структурных типов (прототипы: Cu₅Zn₈ (D8₂), Co₃Sn₂ (D8₈), FeCr (D8_b), Co₂MnAl (L2₁), MgZn₂ (C14), TaAl₃ (D0₂₂)).

3. Разработаны новые варианты методик синтеза высокоэнтропийных интерметаллидов, позволяющие получать достаточно чистые образцы.

4. Впервые исследован ряд характеристик (магнитные свойства, микротвердость, износостойкость, жаростойкость и т.д.) полученных соединений.

5. Предложен новый количественный критерий для подбора составов систем, образующих высокоэнтропийные интерметаллиды.

6. Предложен механизм возникновения микросегрегации элементов в структуре высокоэнтропийных интерметаллидов, продемонстрированы возможности управления сегрегацией в ВЭИС посредством термообработки.

Цели и задачи

Цель настоящей работы – изучить физико-химические основы синтеза и эксплуатации высокоэнтропийных интерметаллидов и, в частности, установить влияние различных характеристик многокомпонентных металлических систем на возможность образования и стабилизации этих соединений, определить их структуру и свойства, а также изучить перспективы их прикладного использования.

Для достижения цели были сформулированы следующие задачи.

1. Проанализировать факторы, способствующие образованию высокоэнтропийных интерметаллидов. Подобрать варианты составов новых систем, в которых возможно образование и стабилизация высокоэнтропийных интерметаллидов.

2. Подобрать методы синтеза и оптимизации параметров этого процесса с целью получения однофазных образцов различного состава. Синтезировать образцы исследуемых систем.

3. Исследовать структуру и состав полученных образцов методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

4. Провести теоретический и экспериментальный анализ хода и результатов процессов сегрегации элементов в высокоэнтропийных интерметаллидах.

5. Изучить механические, магнитные и другие характеристики высокоэнтропийных интерметаллидов.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в развитии фундаментальных представлений о формировании, структуре и свойствах высокоэнтропийных интерметаллических соединений, что вносит существенный вклад в физическую химию многокомпонентных систем.

Разработаны теоретические основы проектирования ВЭИС с заданными свойствами, учитывающие влияние различных факторов на их фазовый состав и структуру. Это позволяет прогнозировать формирование определенных типов структур в зависимости от состава и условий синтеза.

Установлены закономерности микросегрегации элементов в ВЭИС, что расширяет понимание процессов, происходящих при кристаллизации многокомпонентных систем. Показано, что сегрегация элементов в ВЭИС может быть использована для целенаправленного формирования структуры с улучшенными свойствами.

Разработаны положения, описывающие взаимосвязь между составом, структурой и свойствами ВЭИС, что позволяет прогнозировать характеристики новых материалов. Эти модели учитывают влияние различных факторов, таких как тип кристаллической структуры, размер зерна, наличие дефектов и сегрегация элементов.

Предложены новые подходы к моделированию процессов формирования ВЭИС, учитывающие особенности многокомпонентных систем. Эти подходы позволяют более точно прогнозировать фазовый состав и структуру ВЭИС в зависимости от условий синтеза.

Практическая значимость работы определяется разработкой физико-химических основ технологии получения новых материалов с улучшенными свойствами.

Разработаны составы ВЭИС с улучшенными механическими свойствами, включая высокую твердость, прочность и износостойкость, что делает их перспективными для применения в качестве конструкционных материалов. Созданы рефракторные ВЭИС с улучшенной окислительной стойкостью, которые могут работать при высоких температурах без деградации свойств.

Синтезированы ВЭИС типа Гейслера с уникальными магнитными свойствами, которые могут найти применение в спинтронике, магнитных устройствах и сенсорах. Эти материалы демонстрируют интересные магнитные характеристики, такие как высокая намагниченность насыщения и низкая коэрцитивная сила.

Разработаны ВЭИС с р-элементами в высокоэнтропийной подрешетке, которые могут быть использованы в качестве функциональных материалов для электроники и энергетики.

Методология и методы исследования

В работе использовались различные методы синтеза ВЭИС, что позволило получить материалы с различной структурой и свойствами. Для исследования структуры и свойств синтезированных ВЭИС использовался комплекс современных методов.

Для синтеза образцов использовались различные варианты выплавки из чистых металлов, для чего использовали индукционную печь, вакуумную печь, дуговую печь, а также печи сопротивления. Подготовка материала для

выплавки некоторых образцов включала в себя перемалывание в высокоэнергетической мельнице. Образцы покрытий на основе ряда ВЭИС получены методом детонационного напыления. Порошки для реализации этого метода получены в ходе перемалывания слитков в высокоэнергетической мельнице.

Структуру и фазовый состав полученных образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра (РФА) Rigaku Ultima IV. Состав образцов и их микроструктура, морфология и распределение элементов изучали посредством сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Jeol JSM7001F, оборудованного детектором энергодисперсионного анализа (ЭДС).

Для изучения свойств разных образцов полученных ВЭИС использовали такие методы как измерение микротвердости (FM-800 Future-Tech), износостойкости и изучение жаростойкости – прироста массы в ходе высокотемпературного окисления (посредством дериватографа Q-1500).

Магнитные свойства изучали с использованием вибрационного магнитометра CFS-9T-CVTI.

Моделирование процессов кристаллизации и термообработки ВЭИС выполнили посредством современных методов термодинамического и кинетического моделирования, реализованных в ПО Thermo-Calc (включающего модуль DICTRA), с использованием баз данных TCHEA5 и MOBHEA2.

Положения, выносимые на защиту

1 Использование разработанных методик расплавного синтеза даёт возможность синтеза новых составов стабильных высокоэнтропийных интерметаллидов ((CoCuFeMnNi)Al, (NiCoFeCuMn)Zn₃, Cu₃(InSnSb), Cu₃(InSnSbGa), Cu₃(InSnSbGe), Cu₃(InSnSbGaGe), Cu₃(InSnSbGeSi), (CoFeNiCuV)₂MnAl, Co₂(FeMnNiCuTi)Al, Co₃(FeMnNiCu)Al) в том числе относящихся к новым для ВЭИС структурным типам (Cu₅Zn₈ (D8₂), Co₃Sn₂ (D8₈), FeCr (D8_b) Co₂MnAl (L2₁), MgZn₂ (C14), TaAl₃ (D0₂₂)).

2. Гипотеза о возможности формирования высокоэнтропийной подрешётки ВЭИС р-элементами и экспериментальное подтверждение этой гипотезы.

3. Предложенный количественный критерий, опирающийся на среднюю разницу между электроотрицательностями элементов, образующих разные подрешётки и среднее отношение металлических радиусов элементов, образующих разные подрешётки, позволяет прогнозировать составы систем, образующих высокоэнтропийные интерметаллиды.

4. Предложенный механизм возникновения микросегрегации элементов в структуре высокоэнтропийных интерметаллидов, позволяет связать ход и результаты этого процесса с характеристиками бинарных металлических систем.

5. Опирающийся на совокупность полученных в работе экспериментальных данных о составе, структуре, механических, химических и магнитных характеристиках ВЭИС вывод о возможности прикладного использования ВЭИС в качестве материалов для коррозионностойких покрытий, конструкционных и функциональных материалов.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов обеспечивается применением современных методов синтеза, физико-химического анализа и моделирования. Экспериментальные работы по получению образцов выполнены с использованием проверенных технологий плавления, механического помола и детонационного напыления (для получения покрытий). Структурный и фазовый анализ проводился с помощью рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Термодинамическое моделирование осуществлено с использованием программы Thermo-Calc. Полученные данные согласуются с актуальными научными результатами, изложенными в литературных источниках, и подтверждены повторными экспериментами, что свидетельствует о высокой

надежности исследований.

Личный вклад автора

Основу диссертационной работы составляют результаты исследований, выполненных автором лично в период с 2021 по 2025 гг. Автор самостоятельно осуществлял синтез высокоэнтропийных интерметаллических соединений, включая подбор химических составов и оптимизацию технологических параметров. Лично проведены ключевые этапы экспериментальной работы: подготовка исходных материалов, синтез, а также комплексный анализ характеристик полученных образцов. Автор самостоятельно выполнил термодинамическое моделирование фазового состава ВЭИС, моделирование диффузии компонентов ВЭИС, а также предложил критерий стабилизации ВЭИС. Автор провёл глубокую интерпретацию полученных данных и сформулировал основные выводы исследования. Кроме того, автор активно представлял результаты работы на профильных научных конференциях, способствуя их обсуждению и развитию темы исследования. Все ключевые научные результаты и их интерпретация являются личным вкладом автора.

Апробация

Материалы диссертационной работы представлены на следующих конференциях: 1) III Международная школа-конференция «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», 11–15 октября 2021 г., Екатеринбург, Россия. 2) IV Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», 26–30 сентября, 2022 г., Белгород, Россия. 3) V Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», 9 по 13 октября 2023 г., Санкт-Петербург, Россия. 4) XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024», 16–20 сентября 2024 г., Санкт-Петербург, Россия.

Публикация результатов работы

Основные материалы диссертации изложены в 18 печатных работах, в том числе 11 – в журналах, которые индексируются в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 7 материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 152 страниц, включая 54 рисунка и 19 таблиц. Список литературы содержит 226 наименований.

Работа выполнена при поддержке

Российского научного фонда (в рамках проекта № 22-23-00243).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Е.А. Трофимову за поддержку, консультирование и помощь в работе. За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность PhD А. Остовари Могаддам, к.т.н. Н.А. Шабуровой, к.ф.-м.н. В.Е. Живулину, к.х.н. М.В. Сударикову, к.ф.-м.н. С.А. Упорову и к.т.н. К.Ю. Пашкееву.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Интерметаллиды

В зависимости от степени упорядочения атомов часто выделяют две основные категории многокомпонентных металлических материалов: твердые растворы с неупорядоченной структурой и интерметаллиды с упорядоченным расположением атомов. В последних атомы разных элементов занимают строго определенные позиции в решетке, что возможно лишь в узком диапазоне составов. Согласно современным представлениям интерметаллиды (интерметаллические соединения, ИС) – это класс химических соединений, образованных двумя или большим количеством металлов и/или полуметаллов в стехиометрических или близких к ним соотношениях. Интерметаллиды образуют упорядоченные кристаллические структуры с характерным для них типом решётки [1–3]. История использования интерметаллидов насчитывает тысячелетия, начиная с использования их для изготовления бронзовых зеркал [4] и покрытий художественных изделий [5]. Однако существенный прогресс в изучении интерметаллидов был достигнут лишь в начале XX века [6]. В литературе, посвященной интерметаллидам [6–21], указывается, что на их образование и стабильность влияют две основных группы факторов: электронные [11–16], такие как валентность и электроотрицательность образующих их элементов, и геометрические [17–21], включающие разницу в размерах атомов, заполнение пространства и кристаллическую симметрию. Например, Hume-Rothery W. и др. [11, 12] отметили, что ИС с одинаковой электронной концентрацией e/a (где e – число валентных электронов, a – число атомов) склонны к образованию одинаковых кристаллических структур. Это объясняется соотношением размера сферы Ферми и соответствующей зоны Бриллюэна [22–24]. Zintl E и Dallenkopf W. [14, 15] предположили, что образование ИС обусловлено полным переносом заряда от электроположительного элемента к электроотрицательному с формированием конфигурации с заполненной валентной оболочкой, достигаемой за счет

ионизации и приводящей к ионной связи. Laves F. [17, 18] предложил альтернативную концепцию, связывающую образование ИС с энергетически выгодными геометрически предпочтительными атомными упаковками для комбинаций атомов различных размеров и сжимаемости.

Благодаря уникальному сочетанию свойств (высокой прочности при повышенных температурах, термической стабильности, стойкости к окислению и коррозии, обусловленных прочными межатомными связями гибридной металло-ионно-ковалентной природы [25–27]) ИС представляют значительный интерес для различных промышленных применений. Дальний порядок в ИС эффективно препятствует диффузии атомов, повышая устойчивость к миграции границ зерен, развитию дислокаций и росту зерен, что обеспечивает превосходную высокотемпературную прочность и стабильность по сравнению с твердыми растворами [25]. Еще одной важной характеристикой ИС является аномальный предел текучести, возрастающий с температурой [28, 29], что делает их перспективными материалами для изделий, работающих при высоких температурах [30, 31].

В то же время упорядоченная структура и частично ионный характер связи приводят к низкой пластичности и хрупкости ИС при комнатной температуре, ограничивая их практическое применение [32]. Исследования бинарных ИС демонстрируют, что пластичность при комнатной температуре коррелирует с числом атомов в элементарной ячейке и ее симметрией: чем меньше атомов и выше симметрия, тем выше пластичность [25, 33]. Поэтому соединения с относительно простыми структурами с высокой симметрией (структуры типа B2, L1₂ и D0₃) рассматриваются как наиболее перспективные для создания ИС конструкционного назначения.

В качестве примеров рассмотрим ряд бинарных металлических систем с позиций того, какие ИС в них образуются, каковы их структуры и свойства, а также каковы существующие и потенциальные сферы их применения.

1.1.1. Интерметаллиды в системе Fe–Ni

К числу ИС, обладающих достаточно высокой пластичностью, относятся ферроникелевые интерметаллиды. Их наличие не оказывает значительного влияния на механические свойства сплавов на основе Fe и Ni. Однако они находят применение в качестве функциональных материалов. Ферроникелевые ИС обладают полезными характеристиками и широко используются в качестве конструкционных или магниточувствительных элементов в различных механизмах и устройствах [34].

Согласно Paul A.R и др. [27] известно три ферроникелевых ИС: Fe_3Ni , FeNi и FeNi_3 . Fe_3Ni (инвар) и FeNi_3 (пермаллой), обладающих кристаллической структурой $L1_2$, в то время как FeNi , известный как элинвар, имеет кристаллическую структуру $L1_0$. Области стабильности всех трех ИС представлены на рисунке 1.1. $\gamma\text{-Fe}$ – это железо с ГЦК структурой, $\alpha\text{-Fe}$ и $\delta\text{-Fe}$ – это низкотемпературная и высокотемпературная ОЦК фазы, соответственно. Пунктирная линия на фазовой диаграмме обозначает линию магнитного перехода или кривую Кюри, а сплошные линии – линии фазовой трансформации [35].

Энтальпии образования этих соединений представлены в таблице 1.1 [34, 36]. Обычно Fe_3Ni образуется при средней доле Ni около 25%. Это соединение обладает очень низким или отрицательным коэффициентом теплового расширения, известным как эффект инвара. Эффект инвара наблюдается в системе Fe–Ni, причем его максимальная величина достигается при атомной доле никеля около 35% [37].

Инвар имеет коэффициент теплового расширения около $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, однако для обычных сталей этот показатель составляет около $11\text{--}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что почти в 10 раз выше, чем у инвара [27]. Поэтому инвары используются в конструкциях астрономических телескопов, для изготовления компонентов компенсационных подвесок в сейсмических приборах и т. д. Добавление небольшого количества кобальта ($<0,1\%$) в инвар снижает его коэффициент теплового расширения до $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37].

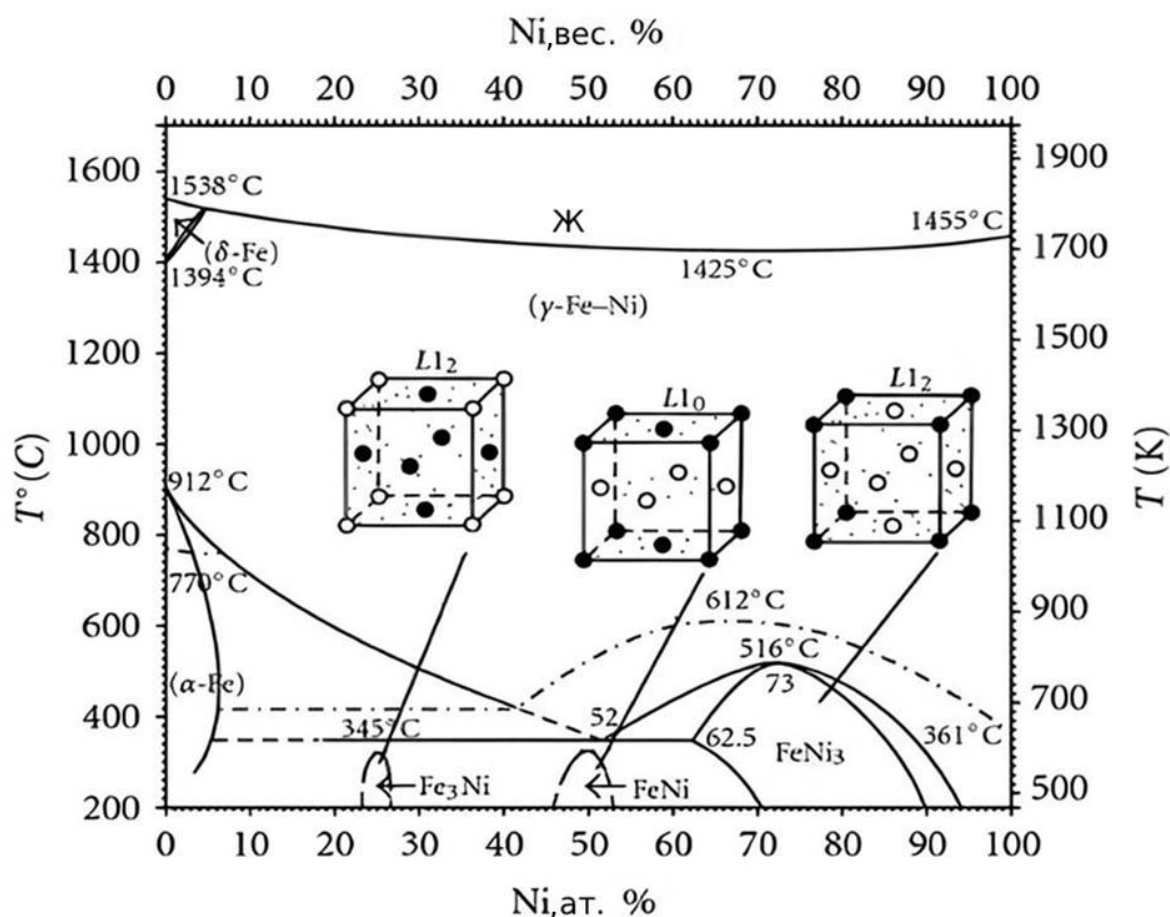


Рисунок 1.1. Фазовая диаграмма системы Fe–Ni [27]

Согласно [27] интерметаллид FeNi обычно образуется при доле Ni порядка 50%. Это ИС демонстрирует устойчивость модуля упругости (E) к изменению температуры [38]. Благодаря этому свойству, элинвар используется для производства пружин, часов, хронометров и т. д. Использование FeNi₃ связано с его высокой магнитной проницаемостью, низкими значениями параметров магнитострикции и низкой магнитной анизотропией [39–42].

Благодаря высокой энтальпии образования Fe₃Ni является метастабильным, поэтому при низких температурах он может преобразоваться в α-Fe и FeNi. FeNi также со временем может выделить FeNi₃ [43]. При этом, как уже было сказано выше, Fe₃Ni и FeNi имеют важные сферы применения. Если за счет добавления других элементов удалось бы стабилизировать структуру этих ИС, не утратив полезных свойств, которые обуславливают их применение, это имело бы существенное прикладное значение.

Таблица 1.1. Структура и энтальпия образования ИС в системе Fe-Ni [27]

ИС	Ат. % Ni	ΔH_f , кДж·моль ⁻¹	Структура
Fe ₃ Ni	25	2,731	L1 ₂
FeNi	50	-1,17	L1 ₀
FeNi ₃	75	-3,562	L1 ₂

1.1.2. Интерметаллиды в системе Ni–Al

Рисунок 1.2 демонстрирует фазовую диаграмму системы Ni–Al. Согласно Paul A.R и др. [27] Среди пяти видов ИС, образующихся в этой системе, Al₃Ni является строго стехиометрическим, т.е. образуется при наличии 25 ат. % никеля. Он редко используется [44]. Al₃Ni₂ и Al₃Ni₅ не обладают высокой стабильностью и разлагаются с выделением более устойчивых ИС AlNi или AlNi₃ [45]. Механические свойства Al₃Ni₂ и Al₃Ni₅ изучены слабо, а то, что о них известно, не вызывает желания изучить их более подробно. В таблице 1.2 представлены кристаллическая структура и энтальпия образования (ΔH_f) для различных ИС в системе Ni-Al [45–50].

Таблица 1.2. Структура и энтальпия образования ИС в системе Al–Ni (по данным [27] и др. источников)

ИС	Ат. % Ni	ΔH_f , кДж·моль ⁻¹	Структура	Лит.
Al ₃ Ni	≈25	-150,6	D0 ₂₀	[47, 48]
Al ₃ Ni ₂	≈39	-282,4	D5 ₁₃	[48]
AlNi	≈50	-118,4	B2	[49]
AlNi ₃	≈74	-278,6	L1 ₂	[45]
Al ₃ Ni ₅	≈63	-492	-	[50]

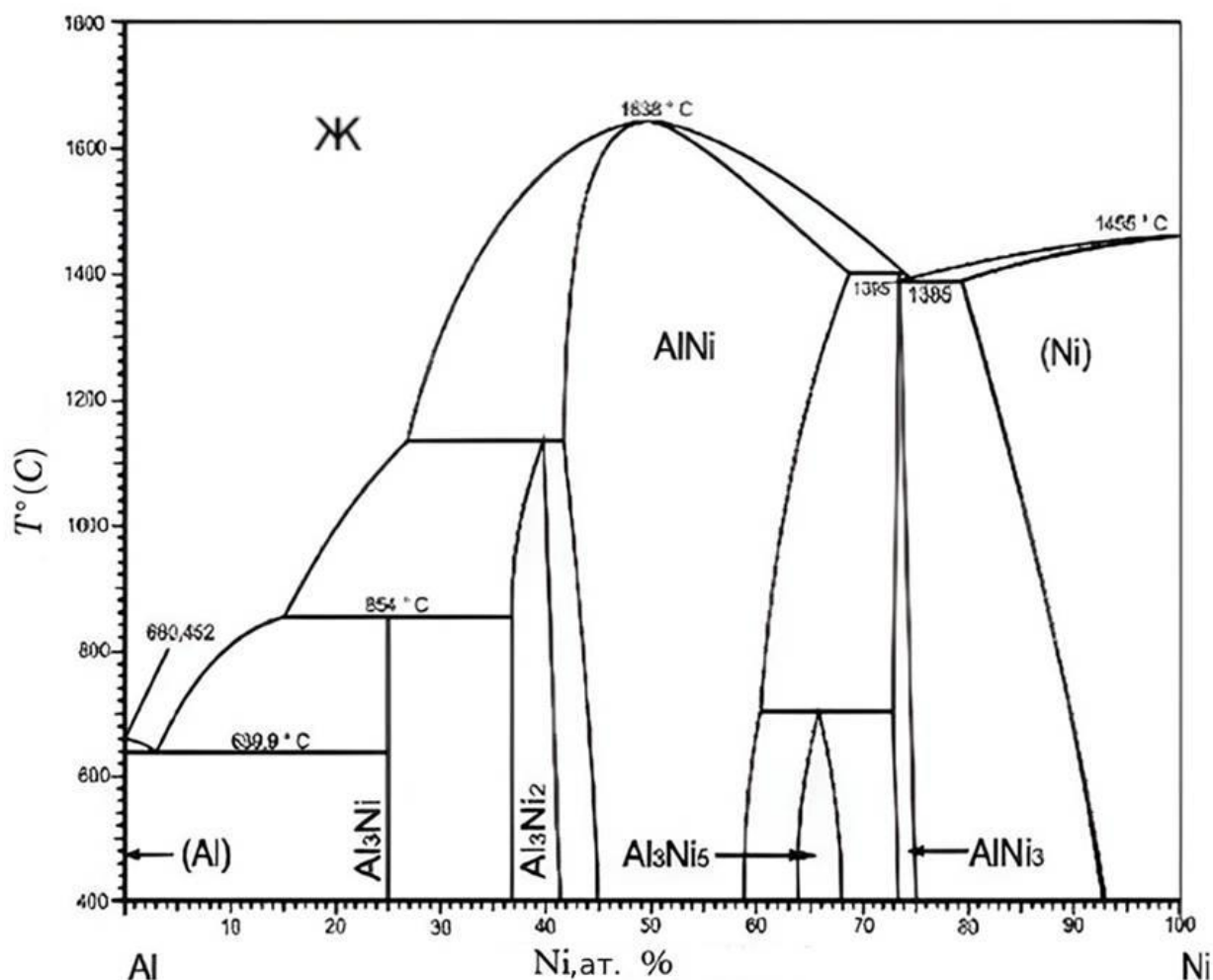


Рисунок 1.2. Фазовая диаграмма системы Ni-Al [27]

Несмотря на самое низкое значение энтальпии образования (ΔH_f), соединение Al_3Ni_2 при температуре 1133°C инконгруэнтно плавится с образованием расплава и AlNi . Только AlNi и AlNi_3 сохраняют свою упорядоченную структуру вплоть до температуры плавления [51]. Соединение AlNi_3 (также известное как γ' -фаза или основа этой фазы), является наиболее изученным и хорошо известным ИС в рассматриваемой системе. Оно является типичной упрочняющей фазой в различных никелевых суперсплавах [52]. AlNi_3 демонстрирует аномальную зависимость предела текучести (0,2%) от температуры. Предел текучести AlNi_3 увеличивается с ростом температуры. Было установлено, что при уменьшении размера зерна не только многократно увеличивается прочность при растяжении интерметаллида, но и аномальная температурная зависимость прочности смещается в область более высоких

температур [53].

Авторы [27] делают вывод, что добавление микро-легирующих элементов, таких как титан, хром и ниобий, значительно повышает предел текучести. Например, введение титана и ниобия увеличивает предел текучести AlNi_3 до значений выше 1000 МПа при температуре около 700 °С [52]. Рисунок 1.3 иллюстрирует влияние микро-легирующих элементов на предел текучести AlNi_3 . Предел текучести при низких температурах может быть улучшен за счет уменьшения размера зерен ИС [52]. Кроме того, было обнаружено, что увеличение содержания углерода в AlNi_3 постепенно повышает предел текучести при низких температурах [54].

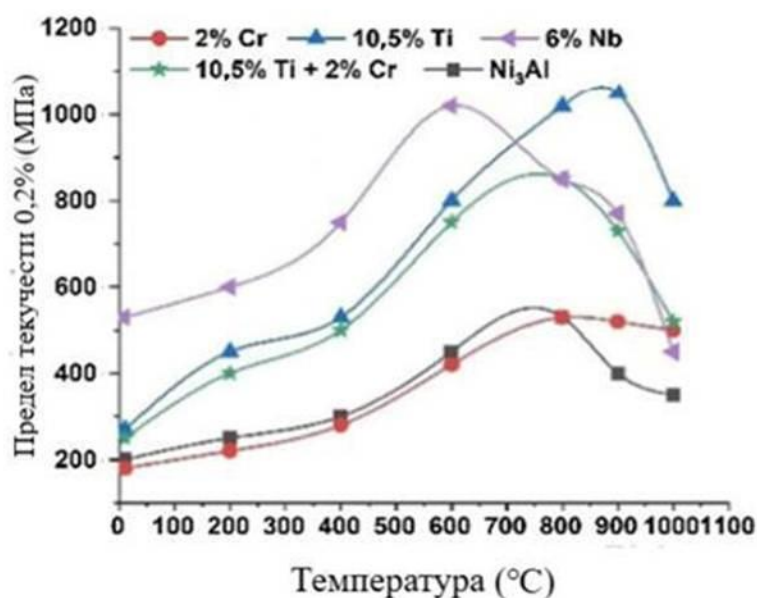


Рисунок 1.3. Влияние микро-легирующих элементов на предел текучести AlNi_3 [27]

Необходимо учитывать, что поликристаллический AlNi_3 является хрупким при комнатной температуре и разрушается по межзеренным границам. Однако монокристаллический AlNi_3 при тех же условиях обладает значительной пластичностью [55]. Это позволяет сделать вывод, что хрупкость изучаемых образцов может быть обусловлена ослаблением межзеренных границ [55].

AlNi обладает способностью к превращению в мартенсит при

содержании никеля более 60% [27]. Это достигается путем предотвращения выделения AlNi_3 или Al_3Ni_5 (или обоих) посредством высокотемпературного отжига с последующим быстрым охлаждением. Температура мартенситного превращения зависит исключительно от содержания никеля в AlNi . Например, при 60% никеля мартенситное превращение происходит при $\approx 240^\circ\text{C}$, а при 70% никеля – при $\approx 1000^\circ\text{C}$ [52]. Во время превращения структура B2 AlNi преобразуется в структуру L1_0 . Однако внешние факторы, такие как напряжение и деформация, также могут влиять на мартенситное превращение AlNi [52].

Помимо повышения прочности, мартенситная структура AlNi способствует проявлению эффекта памяти формы. Этот эффект можно наблюдать у образцов AlNi независимо от метода их получения (например, метод литья или порошковая металлургия) [52].

По сравнению с AlNi_3 , AlNi демонстрирует относительно высокий предел текучести при низких температурах [27]. Предел текучести AlNi резко снижается с увеличением температуры до 680°C , после чего происходит разупрочнение [56]. Однако добавление железа к бинарной системе Al-Ni может дополнительно повысить предел текучести фазы на основе этого ИС [52].

Также показано, что AlNi обладает устойчивостью к окислению и карбидизации, а также высокой теплопроводностью и электропроводностью, что делает его перспективным для металлизации электрических контактов в полупроводниковых структурах и высоковольтных выключателях [57]. Благодаря относительно низкой плотности ($5,98 \text{ г/см}^3$) и высокой температуре плавления, AlNi подходит для аэрокосмических применений [58].

Учитывая всё сказанное выше, AlNi имеет потенциал для использования в качестве магнитных сплавов, сплавов с памятью формы, покрытий и конструкционных материалов [52]. Однако низкая ударная вязкость, плохая прочность на разрыв и низкая пластичность при комнатной температуре ограничивают его широкое применение.

1.1.3. Интерметаллиды в системе Fe–Al

Фазовая диаграмма системы Fe–Al (согласно [27]) представлена на рисунке 1.4. ИС, образующиеся в этой системе, включают в себя Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , Fe_2Al_3 , Fe_2Al_5 и FeAl_3 . Однако из них только FeAl и Fe_3Al используются в качестве конструкционных материалов благодаря таким их свойствам, таким как низкая плотность, устойчивость к окислению и коррозии, высокая износостойкость и простота обработки [46, 59]. Остальные ИС этой системы не применяются в качестве конструкционных материалов [60].

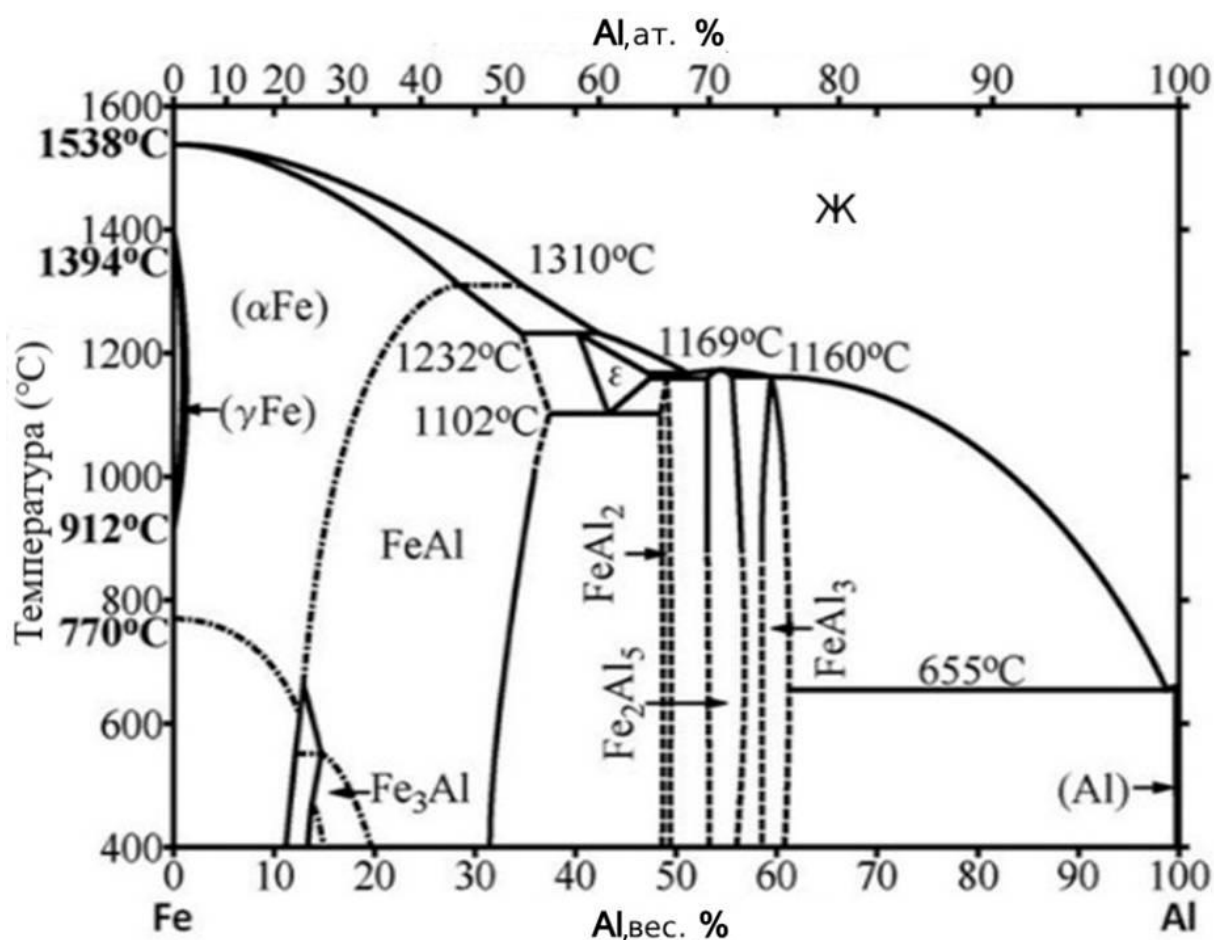


Рисунок 1.4. Фазовая диаграмма системы Fe–Al [27]

Более современные экспериментальные данные и построенные на их основе фазовые диаграммы отрицают существование ИС Fe_2Al_3 и FeAl_3 как устойчивых соединений в системе Fe–Al при 298 К и 1 атм. Согласно этим данным, FeAl_3 это устаревшее обозначение, под которым в действительности

имеется ввиду θ -фаза, состав которой лучше описывается формулой $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ [61]. Составу Fe_2Al_3 не соответствует ни одна устойчивая фаза [62].

Таблица 1.3 содержит информацию о различных типах ИС системы Fe–Al, включая их энтальпию образования и типы кристаллических структур.

Таблица 1.3. Структура и энтальпия образования ИС в системе Fe–Al (по данным [27] и др. источников)

ИС	Ат. % Al	ΔH_f , кДж·моль ⁻¹	Структура	Лит.
Fe_3Al	≈25	-66,94	D0 ₃	[46]
FeAl	≈40	-50,2	B2	[46]
FeAl_2	≈67	-79,07	aP19	[63]
Fe_2Al_5	≈70	-143,5	oC24	[64]
$\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$	≈77	-	D8 ₈	[61]

Fe_3Al обладает высокой магнитной проницаемостью, что делает его пригодным для использования в качестве магнитного материала [65]. Магнитные свойства можно улучшить добавлением кремния, который частично заменяет атомы алюминия в структуре, образуя структуру $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})$ [66]. Этот материал характеризуется высокой относительной магнитной проницаемостью (до 140000), низкой коэрцитивной силой (5 А/м), стабильностью при изменении температуры, нулевой магнитострикцией и нулевой магнитной кристаллической анизотропией [67]. Благодаря этим свойствам они могут заменять пермаллой. Кроме того, $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})$ обладает большей твердостью, что делает его пригодным для применений, связанных с абразивным износом, например, в магнитных головках для записи [52].

Fe_3Al может использоваться как конструкционный материал [27] благодаря его высокой прочности по сравнению с железными сплавами, а также устойчивости к окислению и сульфидированию [68]. Однако низкая

пластичность при комнатной температуре (<5%) и снижение прочности после температуры упорядочения ограничивают его применение такого рода [68]. Добавление никеля и хрома способствует повышению пластичности Fe_3Al [52]. Наилучшее сочетание прочности и пластичности достигается при проведении термомеханической обработки, в ходе которой в структуре выделяется упорядоченная фаза B2 [52]. Введение в сплав третьих элементов сверх пределов их растворимости стимулирует формирование вторичных фаз, что дополнительно укрепляет ИС [52]. Так, при выделении диборида титана (TiB_2) в Fe_3Al относительное удлинение при растяжении возрастает до 15–20% при пределе прочности 965 МПа [68]. Тем не менее пластичность Fe_3Al при комнатной температуре сильно зависит от влажности воздуха: даже малые количества водяного пара приводят к охрупчиванию сплава [52]. Несмотря на указанные ограничения, Fe_3Al широко применяется в промышленности, в том числе в выпускных системах автомобилей, нагревательных элементах сопротивления, дисках паровых турбин и трубах пароперегревателей [52].

1.2. Высокоэнтропийные сплавы

Основу большинства традиционных сплавов составляет один элемент. Для улучшения свойств сплава к основному элементу добавляются различные легирующие элементы, формируя семейства сплавов на основе этого элемента. Например, основой сталей является железо, а бронз – медь. Идея создания сплавов не на основе одного или двух "базовых" элементов, а на основе нескольких элементов одновременно, впервые предложенная в 2004 году, привела к созданию концепции высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Благодаря специфике состава ВЭС они могут обладать необычными свойствами. К числу их преимуществ могут относиться высокие прочность и твердость, высокая износостойкость, исключительная прочность при высоких температурах, хорошая структурная стабильность, а также высокие коррозионная стойкость и стойкость к высокотемпературному окислению. Некоторые из этих свойств не характерны для традиционных сплавов, что делает ВЭС привлекательными

для множества сфер применения. При этом возможность их использования при высоких температурах значительно расширяет области их возможного применения. Производство ВЭС, как правило, не требует специальных технологий или оборудования, что позволяет легко организовать их массовое производство с использованием существующих средств и методов. К настоящему времени в исследованиях по созданию ВЭС в качестве компонентов многокомпонентной основы использовались более 30 металлических элементов, что позволило разработать сотни различных новых составов ВЭС.

Наиболее типичными структурами ВЭС являются ГЦК и ОЦК [69–72]. Классическими для ГЦК-ВЭС являются сплав Кантора (FeCoNiCrMn) и его производные. ОЦК структуру имеют сплавы на основе тугоплавких металлов (Ti , V , Cr , Zr , Nb , Mo , Hf , Ta , W). Исследования, направленные на создание ВЭС, привели к получению сплавов и с более редкими структурами (ГПУ и пр.).

Согласно Tsai M.H. и Yeh J.W. [73] основным фактором, определяющим, будет ли сплав кристаллизоваться в ОЦК или ГЦК структуру, является КВЭ (концентрация валентных электронов). КВЭ сплава рассчитывается как средневзвешенное значение КВЭ его компонентов. Guo и др. обобщили зависимость между КВЭ и структурой для многих ВЭС (рисунок 1.5). Они обнаружили, что при $\text{КВЭ} > 8$ стабилизируется ГЦК структура, а при $\text{КВЭ} < 6,87$ – ОЦК структура. В диапазоне $6,87 < \text{КВЭ} < 8$ наблюдается сосуществование ГЦК и ОЦК фаз [74]. Однако механизм влияния КВЭ на формирование фаз до сих пор полностью не изучен.

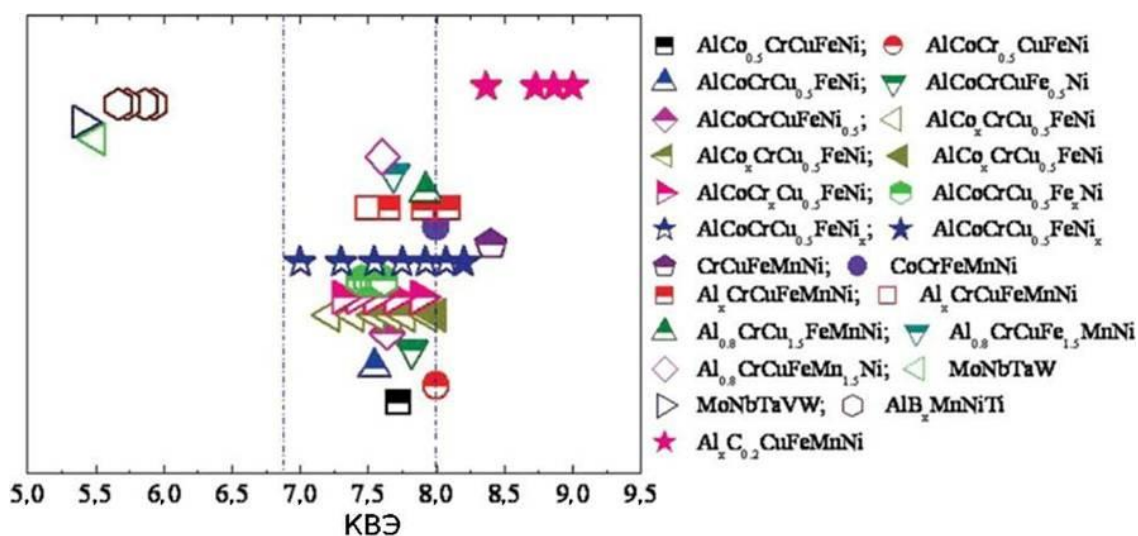


Рисунок 1.5. Связь между КВЭ и стабильностью фаз ГЦК и ОЦК для различных систем ВЭС [73]. Примечания: полностью закрашенные символы обозначают исключительно фазы ГЦК; полностью не закрашенные символы обозначают исключительно фазы ОЦК; символы с закрашенной верхней половиной обозначают смешанные фазы ГЦК и ОЦК

Исследования, направленные на создание и изучение новых ВЭС, быстро привели к выводам о необходимости разработки критериев возможности образования однофазных твёрдых растворов в многоосновной металлической системе.

Согласно классическим правилам Hume-Rothery, на образование бинарных твердых растворов влияют разница в размерах атомов, электронная концентрация и разница в электроотрицательности [75]. Для ВЭС ключевыми параметрами образования фаз являются также энтальпия и энтропия смешения. Исследования Zhang и др. [76] и Sheng и др. [77] показали, что возможность образования ВЭС зависит в основном от энтальпии смешения (ΔH_{mix}), энтропии смешения (ΔS_{mix}) и разницы в размерах атомов (δ). Для образования обычных для ВЭС фаз (ГЦК, ОЦК и их смесей) необходимо одновременное выполнение следующих условий: ΔH должна быть в диапазоне $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7$ кДж/моль, $\delta < 8,5\%$, и $11,5 < \Delta S_{\text{mix}} < 19,5$ Дж/(К·моль). Эти условия вполне объяснимы – ΔH не должна быть слишком большой, так как

это приводит к разделению фаз, а слишком низкая ΔH_{mix} способствует образованию интерметаллидов. Разница в размерах атомов (δ) должна быть небольшой, чтобы избежать стерических эффектов. Высокая ΔS_{mix} стабилизирует растворные фазы.

Tsai M.H. и Yeh J.W. [73] приводят информацию и о другом критерии для оценки образования однофазной твёрдорастворной структуры в ВЭС – параметре ε . Этот параметр отражает соотношение вклада энтропии и энтальпии в формирование фазы. Чем выше значение ε , тем выше вероятность образования твёрдых растворов, что согласуется с проведенным Chen S.T. и др. [78] и Yang X. и др. [79] анализом.

Перечисленные критерии несовершенны. Даже если сплав разработан в соответствии с всеми перечисленными параметрами, он все равно может содержать интерметаллические фазы. Это видно на рисунке 1.6, где область «твёрдых растворов», ограниченная пунктирными линиями, все же включает треугольники, обозначающие наличие ИС.

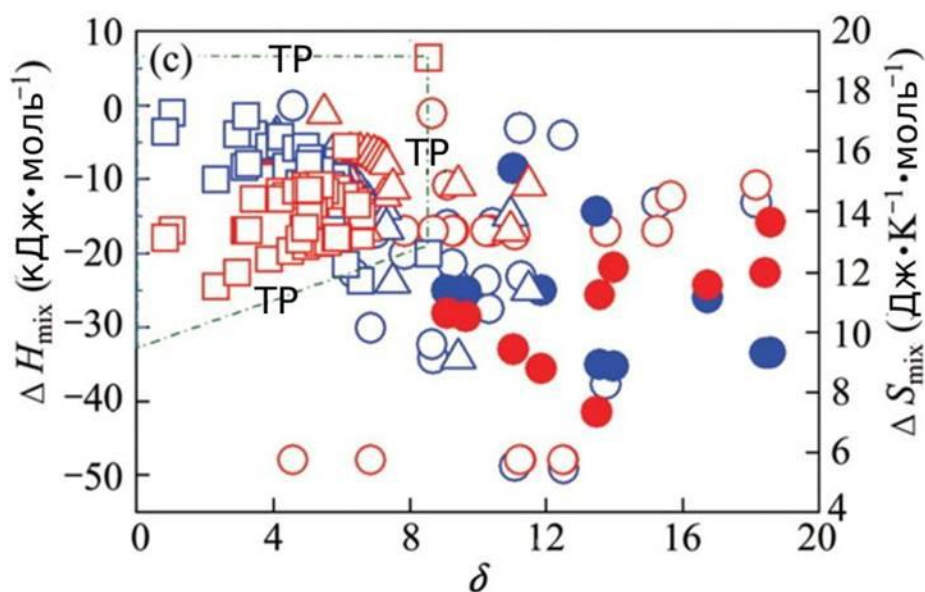


Рисунок 1.6. Совместное влияние ΔH_{mix} , δ и ΔS_{mix} на стабильность фаз в эквиатомных многокомпонентных сплавах и объёмных металлических стёклах. Примечания: Синие символы обозначают связь между ΔH_{mix} и δ , а красные – связь между ΔS_{mix} и δ . Символ $\circ$ обозначает эквиатомные аморфные сплавы; $\bullet$ обозначает неэквиатомные аморфные сплавы; $\square$ обозначает твёрдые растворы и Δ обозначает интерметаллические фазы. Область, очерченная пунктирно-штриховыми линиями, указывает на требования для образования металлических твёрдых растворов [73]

Приведенный выше анализ основан на изучении состояния сплавов в литом виде, так как большинство исследованных ВЭС находятся именно в этом состоянии. Макроскопически наблюдаемые фазы в литых ВЭС могут содержать атомные дефекты или неоднородности. Это подтверждается анализами с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомного зондирования [80–82].

Tsai M.H. и Yeh J.W. [73] пришли к выводу, что в ВЭС часто сосуществуют неупорядоченные и упорядоченные версии одной и той же базовой структуры [69, 83–85]. Также наблюдается сосуществование ГЦК и упорядоченной ГЦК ($L1_2$) фаз [85]. Если эти фазы имеют почти одинаковые параметры кристаллической решетки, их пики на рентгеновской дифракции (РФА) перекрываются. Поэтому, если количество упорядоченной фазы невелико, РФА может показывать только пики, относящиеся к неупорядоченной фазе, даже если упорядоченная присутствует [84, 85]. Для подтверждения наличия упорядоченной фазы необходим анализ с использованием ПЭМ [84, 85].

1.3. Высокоэнтропийные интерметаллиды

Структуру таких фаз для бинарной интерметаллической структурой в общем случае можно выразить формулой вида $(A_1, A_2, \dots, A_n)_x(B_1, B_2, \dots, B_m)_y$. Между элементами (металлами) видов А и В реализуется химическая связь и, в связи с этим такие фазы являются интерметаллическими. Однако в рамках подрешёток А или В компоненты этих подрешёток образуют высокоэнтропийный раствор замещения, что сказывается на конфигурационной энтропии системы в целом и, как следствие, на энергии Гиббса многокомпонентной кристаллической фазы, стабилизируя её. В этом смысле такие фазы будут являться не только интерметаллическими, но и высокоэнтропийными.

Выполненный авторами [86] анализ демонстрирует, что тематика ВЭИС уже стала предметом нескольких обзорных статей [87–89]. В работе Yang и

соавторов [87] рассматриваются микроструктурные особенности, разупорядочение и наноразмерная сегрегация по границам зерен в "химически сложных интерметаллических сплавах", включающих микроструктуры из трех и более элементов, а также влияние многокомпонентных упорядоченных сегрегаций на механические свойства ВЭС. Wang и др. [88] представили обзор фундаментальных принципов ИС в ВЭС, а также их структурных и функциональных характеристик. Liu и соавторы [89] исследуют эволюцию интерметаллидов в ВЭС от стадии вторичного упрочнения к основной.

1.3.1. Концепция энтропийной стабилизации

В 2004 году независимо друг от друга Yeh с соавторами [90] и Cantor и соавторами [91] ввели идею энтропийной стабилизации многокомпонентных сплавов. В 2008 году Li и др. [92] установили, что сплав AlCrCoNiFe образует упорядоченную B2-фазу с частично ионной природой связи между алюминием и переходными металлами. Аналогичные упорядоченные B2-структуры были обнаружены и в высокоэнтропийных сплавах с эффектом памяти формы [93]. В 2016 г. Tsai [94] впервые предложил термин «высокоэнтропийные интерметаллиды», отметив перспективность их свойств по сравнению с традиционными материалами. Затем ряд исследований описал формирование упорядоченных кристаллических фаз в ВЭС. В частности, Yadav и др. [95] сообщили об образовании единственной фазы Лавеса C14 в сплаве TiZrVCrNi, а Tsai и др. [96] исследовали появление фазы Лавеса в серии ВЭС CoCrFeNiX. Значительный прогресс в области упорядоченных ВЭС был достигнут Zhou и соавт. [97] в 2019 году, которые получили группу алюминидов в фазах B2 и D0₂₂. Ими также был предложен предварительный критерий фазовой стабильности для образования единственной B2-фазы в этих сложноупорядоченных сплавах, обозначенных как высокоэнтропийные интерметаллические соединения (ВЭИС).

С точки зрения термодинамики, стабильность твердого раствора определяется изменением свободной энергии Гиббса (ΔG_{mix}) при случайном

перемешивании компонентов:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.1)$$

где ΔH_{mix} и ΔS_{mix} – энтальпия и энтропия смешения соответственно, T – абсолютная температура. Положительное и достаточно большое увеличение энтропии смешения способствует уменьшению свободной энергии Гиббса, повышая стабильность твердого раствора [98]. При фиксированной температуре энтропия зависит от количества элементов и их атомной доли. Энтропию смешения системы, содержащей N компонентов, можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (1.2)$$

где x_i – атомная доля i -го элемента, n – общее число элементов, R – газовая постоянная. Авторы [86] отмечают, что согласно этому уравнению, увеличение числа элементов с равными атомными долями приводит к росту энтропии смешения. Однако вклад энтропии в стабилизацию ВЭИС является предметом дискуссий из-за упорядоченной структуры этих материалов. Энтропия смешения соединений может быть вычислена суммированием конфигурационной энтропии смешения каждой подрешётки в соответствии с уравнением:

$$\Delta S_{mix} = -R \left[\sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i)_{sublattice j} \right] \quad (1.3)$$

где m – общее число отдельных подрешёток упорядоченной интерметаллической системы. Ожидается, что вклад подрешёток, содержащих только один элемент, в энтропию смешения (ΔS_{mix}) ВЭИС будет незначительным. Система обычно классифицируется как высокоэнтропийная при $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$, среднеэнтропийная при $R \leq \Delta S_{mix} < 1,5R$ и низкоэнтропийная при $\Delta S_{mix} < R$. Тем не менее, энтропия, по-видимому, не является определяющим фактором формирования однофазных энтропийно-стабилизированных интерметаллидов, поскольку описаны случаи образования среднеэнтропийных интерметаллидов (составы из 3 или 4 элементов в одной

подрешётке с $R \leq \Delta S_{\text{mix}} < 1,5R$) и других неравномерных многокомпонентных интерметаллидов с единой упорядоченной структурой. Кроме того, хотя ВЭИС должны быть преимущественно однофазными, было показано, что многокомпонентные сплавы с двумя упорядоченными фазами демонстрируют свойства, сопоставимые, а иногда и превосходящие, свойства однофазных аналогов. На рисунке 1.7 [86] показано схематическое изображение занятости площадок в различных обычных и высокоэнтروпийных решетках.

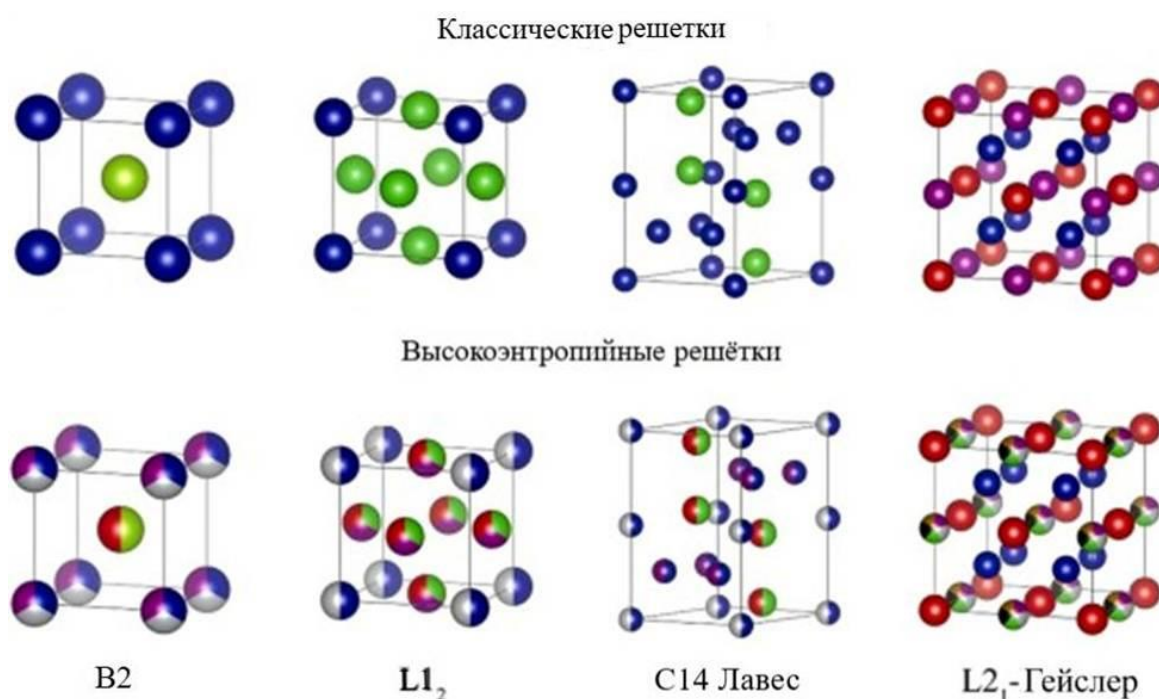


Рисунок 1.7. Схематическая иллюстрация заполнения атомных узлов в обычных и высокоэнтропийных решетках Лавеса B2, L1₂, C14 и L2₁-Гейслера. Данные о занятости участков, показанные для подрешеток ВЭИС, являются гипотетическими и просто указывают на то, что каждая подрешетка может быть занята несколькими элементами [86]

1.3.2. Системы ВЭИС

Структура B2. Упорядоченная структура B2 (тип CsCl) является одной из наиболее изученных интерметаллических структур. Она подобна ОЦК решетке, но с упорядоченным расположением атомов в позициях (000) и (1/2 1/2 1/2). В бинарном интерметаллиде АВ со структурой B2 атомы А и В

окружены восемью атомами другого типа (рисунок 1.7а).

Упорядочение типа В2 в ВЭС впервые наблюдалось Tong и др. [69] в системе $Al_xCoCrCuFeNi$ при высоком содержании Al ($x \geq 2.8$). Авторы предположили, что многокомпонентность системы способствует повышению конфигурационной энтропии фазы В2. Hsu и др. [99] исследовали механические свойства упорядоченных ВЭИ со структурой В2 на примере системы $AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni$ ($x = 0-2.0$). В этой системе наблюдалось образование смеси фаз В2 и σ , в то время как в $AlCoFeMnNi$ σ -фаза отсутствовала [100], вероятно, из-за отсутствия Cr. Li С. и др. [92] показали, что литой сплав $AlCoFeMnNi$ кристаллизуется в структуру В2, которая при нагреве до $1050^\circ C$ в течение 50 часов превращается в неупорядоченную ОЦК и ГЦК фазы.

Согласно авторам [86] механизмы пластической деформации однофазных В2-упорядоченных ВЭИС на основе $AlCoFeMnNi$ изучены недостаточно. Как правило, материалы со структурой В2, за исключением некоторых сплавов с редкоземельными элементами [101, 102], не удовлетворяют критерию фон Мизеса, требующему 5 независимых систем скольжения для однородной пластической деформации. Деформация в материалах со структурой В2 обычно происходит за счет скольжения дислокаций в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ по плоскостям $\{110\}$ [103]. В некоторых случаях возможно скольжение по системам $\{100\} \langle 100 \rangle$ и $\{112\} \langle 111 \rangle$ в зависимости от энергии границ раздела фаз и структуры ядра дислокаций [104]. Сверхдислокации типа $\langle 111 \rangle$ в материалах со структурой В2 обычно диссоциируют [104, 105].

Feuerbacher [106] исследовал механизмы деформации ВЭИС $Al_{28}Co_{20}Cr_{11}Fe_{15}Ni_{26}$, состоящего из упорядоченной матрицы В2 и неупорядоченных включений ОЦК. Деформация в фазе В2 преимущественно происходит посредством гетерогенного скольжения винтовых дислокаций $\langle 111 \rangle$ по плоскостям $\{112\}$. Дислокации представляют собой идеальные сверхдислокации решетки В2 без признаков диссоциации, что свидетельствует

о высокой энергии противофазной границы в данной структуре. Высокая энергия противофазной границы препятствует расширению ядра дислокации, необходимому для снижения трения Пайерлса, что приводит к низкой подвижности сверхдислокаций. Кроме того, наблюдается значительное распространение поля упругих напряжений вокруг дислокаций, что дополнительно снижает их подвижность и, вероятно, обуславливает высокую прочность $\text{Al}_{28}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{26}$.

Также исследовались несколько тугоплавких ВЭИС на основе алюминия с упорядоченной структурой B2. AlNbTiV – хорошо изученный ВЭИС с упорядоченной структурой B2. Степанов и др. [107] первоначально определили его как твердый раствор ОЦК в литом и гомогенизированном состояниях. Для AlNbTiZr также сообщалось о твердом растворе ОЦК со второй фазой Zr_2Al [108]. Кроме того, Степанов и др. описали фазы ОЦК ($x \leq 0,5$) и ОЦК + C14 Лавеса ($x \geq 1$) для легированного хромом $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ [109], а также ОЦК + C14 Лавеса для $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ [110]. В 2017 году те же авторы установили, что AlNbTiV демонстрирует упорядоченную структуру B2 после 24-часового отжига при 1200°C [111]. Легирование AlNbTiV цирконием приводит к образованию гексагональной фазы типа Zr_5Al_3 , а при более высоких концентрациях Zr (для $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$, AlNbTiVZr и $\text{AlNbTiVZr}_{1,5}$) дополнительно выделяется третья гексагональная фаза Лавеса C14 типа ZrAlV . Степень дальнего порядка фазы B2 уменьшается с увеличением содержания Zr. Эти микроструктурные особенности оказывают комплексное влияние на механические свойства. Предел текучести при сжатии при комнатной температуре увеличивается с 1000 МПа для AlNbTiV до 1535 МПа для $\text{AlNbTiVZr}_{1,5}$, что объясняется упрочнением твердого раствора. При 600°C эти значения составляют 780 МПа и 1195 МПа соответственно [111]. Однако при 800°C наблюдается снижение прочности при содержании Zr выше, чем в $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$, что связано со снижением степени упорядоченности фазы B2 и выделением мягких частиц второй фазы [111]. Пластичность AlNbTiVZr_x увеличивается с 6% при $x = 0$ до > 50% при $x = 0,5$ при комнатной температуре,

что коррелирует со снижением степени упорядоченности B2. Однако пластичность снижается до 0,4% для $\text{AlNbTiVZr}_{1,5}$, вероятно, из-за высокого содержания интерметаллидных фаз. По сравнению с AlNbTiV , все ВЭИС, содержащие Zr, демонстрируют меньшую пластичность при 600°C, но деформируются до 50% без разрушения [111]. Также сообщалось о переходе порядок-беспорядок от B2 к ОЦК в $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$, индуцированном пластической деформацией.

Высокоэнтропийные интерметаллиды с высоким удельным пределом текучести востребованы в областях, где критично снижение веса. Tang и др. [112] разработали легкие ВЭИС AlNbZrTi_x ($x = 1, 2, 3$), микроструктура которых эволюционирует от двухфазной B2 + Zr_5Al_3 к однофазной B2 с увеличением содержания Ti. Эти сплавы демонстрируют высокий удельный предел текучести (270, 221 и > 208 кПа·м³/кг при $x = 1, 2$ и 3 соответственно) и значительную деформацию разрушения (17,8%, 21,8% и $> 50\%$ соответственно). Однофазная структура B2 также наблюдалась в легком ВЭИС AlTiVCr [113]. Согласно [113], упорядоченная структура B2 в AlTiVCr характеризуется более низкой энергией Гиббса образования по сравнению с неупорядоченной ОЦК-фазой в широком температурном интервале. В [114] показано, что коррозионная стойкость AlTiVCr в 0,6 М растворе NaCl (питтинговый потенциал 1274 мВ) превосходит таковую для чистого алюминия и большинства нержавеющей сталей. Пассивный слой преимущественно состоит из оксидов Al с небольшим количеством Cr_2O_3 и V_2O_3 , а также неокисленных металлических частиц.

Авторы [86] справедливо отмечают, что Al играет ключевую роль в стабилизации упорядоченных структур B2 в тугоплавких ВЭИС. В частности, Qiao и др. [115] показали, что добавление Al индуцирует переход от неупорядоченной к упорядоченной фазе в $\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{0,5}\text{VNb}_{0,5}\text{Al}_x$, приводя к формированию однофазной структуры B2 при $x = 1$. Этот переход сопровождается значительным упрочнением: предел текучести при комнатной температуре возрастает с 915 МПа (ОЦК) до 1410 МПа (B2). Однако

пластичность при сжатии снижается до 15,1% для однофазного B2 $\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{0,5}\text{VNb}_{0,5}\text{Al}$.

Несмотря на то, что упорядочение типа B2 в ВЭИС чаще всего наблюдается в Al-содержащих системах, существуют и ВЭИС без Al с B2-упорядочением, например, ZrTiHfCuNiFe и TiZrHfCoNiCu . Meng и др. [116] исследовали фазовую стабильность B2-упорядоченного ZrTiHfCuNiFe в виде ленты и стержня. В литом стержне наблюдалась однофазная структура B2, а в ленте – аморфная структура. Литой стержень ZrTiHfCuNiFe с B2-структурой продемонстрировал высокую фазовую стабильность, сохраняя свою структуру даже после отжига при 600°C в течение 1000 часов. Отжиг аморфной ленты при 600°C приводил к выделению фаз $(\text{Cu,Ni})_{10}(\text{Zr,Hf})_7$, упорядоченной ГПУ, B2 и FeTi.

Высокотемпературный отжиг в диапазоне 750-850°C индуцировал фазовое разделение как в стержневых, так и в ленточных образцах. Улучшенная стабильность B2 фазы при температурах 600°C и ниже, в сравнении с аморфной структурой, вероятно, обусловлена замедленной диффузией на значительных расстояниях, а также кинетическими ограничениями эвтектоидного превращения в B2 ZrTiHfCuNiFe .

Структура B2, являясь исходной фазой во многих интерметаллидах с памятью формы, таких как сплавы на основе NiTi и CuAlNi, также проявляет мартенситное превращение и эффект памяти формы в некоторых ВЭИС, например, TiZrHfCoNiCu [93], CoNiCuAlGaIn [117] и NiCuPdTiZrHf [118], обычно основанный на мартенситном фазовом переходе B2-B19.

В работе [86] анализируются результаты Zhou и др. [97], которые экспериментально исследуя различные составы, полученные механическим легированием, обнаружили, что $(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Cu}_{0,25})\text{Al}$, $(\text{Co}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,25})\text{Al}$ и $(\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,20}\text{Mn}_{0,20}\text{Cu}_{0,20})\text{Al}$ кристаллизуются в однофазную структуру B2. Muralikrishna и др. [119] также сообщили о формировании однофазной структуры B2 в нескольких многокомпонентных системах, таких как $\text{Al}(\text{FeNi})$, $\text{Al}(\text{CoNi})$, $\text{Al}(\text{CoFe})$, $\text{Al}(\text{CoMn})$, $\text{Al}(\text{CoFeMnNi})$ и

Al(CoCuFeMnNi). В таблице 1.4 представлен полный перечень ВЭИС с упорядочением по типу В2, которые были идентифицированы на момент начала наших исследований.

Таблица 1.4. Перечень описанных в литературе ВЭИС с однофазной или почти однофазной структурой В2 [86]

ВЭИС	Метод синтеза	Фазы	Источник
$\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x \geq 2.8$)	Дуговая плавка	В2	[69]
$(\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Cu}_{1/4})\text{Al}$, $(\text{Co}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/4})\text{Al}$ $(\text{Co}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Cu}_{1/5})\text{Al}$	Шаровый помол	В2	[97]
$\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ ($x = 0-2$)	Дуговая плавка	В2 + σ	[99]
AlCoFeMnNi	Дуговая плавка	В2	[100]
$\text{Al}_{28}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{26}$	Метод Чохральского	В2 + ОЦК	[106]
AlNbTiVZr_x ($x = 0-1.5$)	Дуговая плавка + отжиг при 1200°C 24ч	В2 ($x = 0$), В2 + Zr_5Al_3 + C14 ($x > 0$)	[111]
AlNbZrTi_x ($x = 1, 2, 3$)	Индукционная плавка + отжиг при 1200°C 5ч	В2 + Zr_5Al_3 ($x < 2$); В2 ($x = 2, 3$)	[112]
AlTiVCr	Дуговая плавка	В2	[113, 114]
$\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{0.5}\text{VNb}_{0.5}\text{Al}_x$ ($x = 0-1$)	Дуговая плавка	В2 ($x = 1$)	[115]
ZrTiHfCuNiFe	Дуговая плавка	В2	[116]
$\text{Al}(\text{CoCuFeMnNi})$	Дуговая плавка	В2	[119]
$\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.75}\text{TiZrHf}$	Дуговая плавка + отжиг	В2 + В2'	[120]
$\text{Ti}_{16.5}\text{Zr}_{17}\text{Hf}_{16.5}\text{Co}_{16.5}\text{Ni}_{16.5}\text{Cu}_{17}$	Дуговая плавка	В2 + $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$	[121]
AlCoCrFeNi	Дуговая плавка	В2	[122]

Структура L_{12} . Структура L_{12} , упорядоченный аналог гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, характерна для ряда бинарных интерметаллидов, а также встречается в виде сегрегаций интерметаллидов в Co- и Ni-содержащих суперсплавах. В высокоэнтропийных сплавах фаза L_{12} может играть роль в дисперсионном упрочнении матриц твердых растворов или в качестве одной из составляющих фаз эвтектических ВЭС.

Показано, что, контролируя содержание Ti и Al, можно добиться стабилизации сегрегаций γ' - L_{12} в сплавах на основе CoCrNi [123] и FeCoCrNi [124], что способствует достижению сверхвысокой прочности. В эвтектической области сплава AlCoCrFeNi_{2,1} фазы L_{12} и B2 формируют характерную двухфазную пластинчатую микроструктуру в литом состоянии [125].

Согласно исследованиям [126], удовлетворительная пластичность этой структуры достигается при концентрации валентных электронов менее 7,89.

Благодаря сохранению высокой прочности при повышенных температурах, что критично для таких отраслей, как аэрокосмическая, сплавы, образующие сверхструктуры представляют особый интерес. Однако их применение ограничивает низкая пластичность при комнатной температуре. Кроме упомянутых выше сплавов L_{12} -FeCoNiV, была продемонстрирована (Yang и др. [127]) возможность достижения сверхвысокой прочности (1,6 ГПа) и пластичности при растяжении (25%) при комнатной температуре для сплава Ni_{43,9}Co_{22,4}Fe_{8,8}Al_{10,7}Ti_{11,7}B_{2,5} за счет его химической сложности. Повышенная прочность Ni_{43,9}Co_{22,4}Fe_{8,8}Al_{10,7}Ti_{11,7}B_{2,5} объясняется авторами исследования увеличением энергии антифазной границы за счет замещения Al на Ti в подрешетке L_{12} . Увеличение энергии антифазной границы повышает критическое напряжение для зарождения дислокаций, что приводит к высокой прочности при растяжении. Исследования показывают незначительное снижение микротвердости – с 417±8 HV при комнатной температуре до 392±3 HV при 800°C. Очевидно, требуется дальнейшее исследование термической

стабильности этого сплава для уточнения и объяснения наблюдаемых эффектов.

В обзоре [86] сообщается о разработке нескольких многокомпонентных жаропрочных сплавов на основе Co и Ni с однородной $L1_2$ -упорядоченной структурой. Например, сплав $Co_{30}Ni_{11}Al_{5,5}W_4Ti_{2,5}Ta_{0,1}B$ (ат.%) формирует однофазную микроструктуру $\gamma'(L1_2)$ типа $(Co,Ni)_3(Al,W,Ti,Ta)$ [128]. Этот химически сложный материал демонстрирует более выраженную аномалию предела текучести, чем $Co_3(Al,W)$ ($L1_2$) и Ni_3Al ($L1_2$). Отмечено положительное влияние добавок Ni и Ta на предел текучести при средних и высоких температурах, а также на аномальное поведение предела текучести материала на основе $Co_3(Al,W)$ [129]. Предел текучести растёт от 300 МПа при комнатной температуре до 700 МПа при 800°C. Хотя изученные составы могут не обладать очень высокой конфигурационной энтропией смешения, они представляют собой перспективное направление в разработке высокоэнтропийных упорядоченных жаропрочных сплавов, превосходящих по свойствам сплавы на основе никеля.

Сплавы Гейслера $L2_1$. Сплавы Гейслера – тройные интерметаллиды состава X_2YZ (полный Гейслер, FH) со структурой $L2_1$ и XYZ (полу-Гейслер, HH) с кубической структурой $C1b$, где X и Y – переходные металлы, а Z – элемент 13–15 групп [130]. В идеальных условиях сплавы FH кристаллизуются в полностью упорядоченной структуре $L2_1$. Однако в зависимости от условий синтеза могут стабилизироваться и другие фазы: частично неупорядоченная B2, полностью неупорядоченная A2 и DO_3 [130, 131].

Структура $L2_1$ представляет собой упорядоченный вариант B2 с удвоенным периодом решётки. По сравнению с B2 она обычно демонстрирует большую жаропрочность, но меньшую пластичность из-за ограниченного числа активных систем скольжения. Изменение состава сплавов Гейслера путём частичного замещения одного или нескольких элементов позволяет трансформировать атомную решётку и степень упорядочения, что отражается на их механических и эксплуатационных характеристиках. Применение

энтропийно-стабилизированных многокомпонентных фаз расширяет возможности по точной настройке свойств.

Анализ работ в этом направлении, выполненный авторами [86], можно суммировать следующим образом.

Choudhuri и др. [132] продемонстрировали формирование гейслероподобной упорядоченной фазы $L2_1$ с приблизительным составом Ni_2AlZ ($Z = Ti, Co, Fe, Cu$ или Cr) в $Co_{0,5}CrCu_{0,5}FeNi_{1,5}AlTi_{0,4}$ ВЭС. Однако данный ВЭС кристаллизовался в смеси фаз $B2$ и $L2_1$. В серии работ Karati и соавт. [133-136] была разработана серия ВЭИС $Ti_2NiCoSn_{1-x}Sb_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) для термоэлектрических применений. Авторы наблюдали одновременное увеличение электропроводности и коэффициента Зеебека в нанокристаллическом образце $Ti_2NiCoSnSb$, полученном механическим легированием с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС). Максимальный термоэлектрический коэффициент полезного действия (КПД), составил 0,13 при 973 К [134]. Также сообщалось об увеличении термоэлектрического КПД до 0,26 при 873 К в нанокристаллическом $Ti_2NiCoSb_2$. Повышение КПД было достигнуто преимущественно за счет снижения теплопроводности, обусловленного сочетанием наноструктурирования, межфазного рассеяния и искажения кристаллической решетки [135]. Максимальное значение термоэлектрического КПД, полученное Karati и соавт., составило 0,29 при 873 К для $Ti_2NiCoSn_{0,5}Sb_{1,5}$ ($x = 0,5$) [136], что все еще ниже, чем у традиционных материалов, таких как $TiNiSn$ (КПД = 0,4 при 773 К). Тем не менее, эти работы демонстрируют перспективы разработки ВЭИС для термоэлектрических применений.

Авторы [86] сообщают также о ещё одном высокоэнтропийном соединении, исследованном [137] для термоэлектрических применений: $MFe_{1-x}Co_xSb$ ($M =$ эквимоллярная смесь Ti, Zr, Hf, V, Nb и Ta). Даже после 72-часового отжига при 1073 К в аргоне фазового разделения в этих материалах не наблюдалось, вероятно, благодаря высокой конфигурационной энтропии смешения. Наличие 6 эквимоллярных элементов в М-подрешетке структуры

этих соединений приводило к эффективному рассеянию фононов и снижению теплопроводности решетки до минимального значения $1,8\text{--}1,5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (300–923 К) для MCoSb . Максимальное значение термоэлектрического КПД, равное 0,3, было получено для MCoSb n-типа и 0,25 для $\text{MFe}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{Sb}$. Аналогичные результаты были получены для $\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{FeSb}$, где часть атомов Nb замещена эквимольным комплексом атомов М ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Ti}$) [138]. В результате изменения состава термоэлектрический КПД значительно увеличился с 0,06 при $x = 0$ до 0,88 при $x = 0,2$ при температуре 873 К [86]. В таблице 1.5 представлен полный перечень ВЭИС со структурами L1_2 и L2_1 , которые были идентифицированы на момент начала наших исследований.

Таблица 1.5. ВЭИС с однофазными или почти однофазными структурами L1_2 и L2_1 [86]

ВЭИС	Метод синтеза	Фазы	Источник
Фаза L1_2			
$\text{Ni}_{43,9}\text{Co}_{22,4}\text{Fe}_{8,8}\text{Al}_{10,7}\text{Ti}_{11,7}\text{B}_{2,5}$	Дуговая плавка	$\text{L1}_2 + \text{ГЦК}$ (границы зерен)	[127]
$\text{Co}_{30}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{5,5}\text{W}_4\text{Ti}_{2,5}\text{Ta}_{0,1}\text{B}$	Дуговая плавка	L1_2	[128]
FeCoNiV	Индукционная плавка	L1_2	[139]
$\text{Al}_{0,25}\text{FeCoNiV}$	Дуговая плавка	$\text{L1}_2 + \text{B2}$	[140]
$(\text{FeCoNi})(\text{AlTi})$	Химическое разлегирование	L1_2	[141]
$\text{Co}_{0,31}\text{Fe}_{0,27}\text{Ni}_{0,19}\text{Cu}_{0,09}\text{Pd}_{0,14}$	Отжиг в атмосфере NH_3	L1_2	[142]
$\text{Co}_{0,5}\text{CrCu}_{0,5}\text{FeNi}_{1,5}\text{AlTi}_{0,4}$	Дуговая плавка	$\text{B2} + \text{L2}_1$	[132]
$\text{Ti}_2\text{NiCoSnSb}$	Дуговая плавка / шаровой помол + ИПС	L2_1	[133,134]

ВЭИС	Метод синтеза	Фазы	Источник
Фаза L2 ₁			
Ti ₂ NiCoSb ₂	Дуговая плавка + шаровой помол + ИПС	L2 ₁	[135]
Ti ₂ NiCoSn _{0,5} Sb _{1,5}	Дуговая плавка + шаровой помол + ИПС	L2 ₁	[136]
MFe _{1-x} Co _x Sb (M=TiZrHfVNbTa)	Шаровой помол + ИПС	L2 ₁	[137]
Nb _{1-x} M _x FeSb (M=HfZrMoVTi)	Дуговая плавка + ИПС	L2 ₁ + ZrSb ₂ + NbSb ₂	[138]

Фазы Лавеса. Фазы Лавеса представляют собой класс интерметаллических соединений AB₂, охватывающих широкий спектр элементных комбинаций из периодической таблицы Менделеева. Эти соединения привлекают значительное внимание исследователей благодаря своему потенциалу в таких областях, как сверхпроводимость, магнетизм и хранение водорода [143]. Кристаллизация фаз Лавеса обычно происходит в кубической структуре C15 (тип MgCu₂), гексагональной C14 (тип MgZn₂) или гексагональной C36 (тип MgNi₂). Эти структуры различаются порядком укладки идентичных двухслойных структурных единиц [143], что создает предпосылки для термически и механически индуцированных фазовых переходов между ними.

Первое исследование, посвященное формированию однофазных структур Лавеса C14 в литых высокоэнтропийных интерметаллических соединениях CoFeMnTi_xVZr (0,5 ≤ x ≤ 2,5), CoFeMnTiV_yZr (0,4 ≤ y ≤ 3,0) и CoFeMnTiVZr_z (0,4 ≤ z ≤ 3,0), было опубликовано, насколько нам известно, Као и др. [144] в 2010 году. Авторы обнаружили, что CoFeMnTi_xV_yZr_z может быть адаптирован для абсорбции и десорбции водорода, причем свойства хранения водорода регулируются изменением содержания Ti, V и Zr при сохранении

структуры C14. В другой ранней работе сообщалось о получении фазы Лавеса C14 в образце эквиатомной системы TiZrHfNiCu, полученном вакуумным литьем [145]. Монокристаллическая фаза Лавеса TiZrHfNiCu демонстрировала высокую прочность (1958 МПа), но крайне низкую пластичность (0,39%). Легирование Co или Nb повышало пластичность до 2,5% и прочность до 2258 МПа, однако приводило к фазовому переходу с образованием смеси ОЦК и C14 фаз.

Анализ, выполненный авторами [86], позволил выявить несколько работ, посвящённых получению ВЭИС данного типа. Так, Yadav и др. [95] описали TiZrVCrNi как ВЭИС с однофазной гексагональной структурой Лавеса C14. Предполагалось, что Zr и Ti занимают позиции А, а V, Cr и Ni – позиции В. Такое распределение элементов отклоняется от идеальной стехиометрии АВ₂, характерной для фаз Лавеса, из-за недостатка атомов В-типа. Компенсация, вероятно, достигается за счет высокой плотности вакансий и антиструктурных дефектов, стабилизирующих высокоэнтропийную интерметаллическую фазу Лавеса в TiZrVCrNi. Микротвердость составляла 8,92 ГПа для ленты, полученной из расплава, и 6,60 ГПа для литой ленты [95]. Однофазная гексагональная структура Лавеса C14 также наблюдалась в ВЭИС TiZrVCrNiFe_x при $x \leq 3$, переходя в смесь ОЦК+C14 при $4 \leq x \leq 10$ [146, 147]. TiZrVCrNiFe_x в условиях преобладания фазы Лавеса проявлял парамагнитные свойства, становясь ферромагнитным при $x = 10$ [147]. Микротвердость составляла около $14,16 \pm 0,45$ ГПа для $x = 0$ и $9,08 \pm 0,76$ ГПа для $x = 10$ [147]. Заметим, что средняя микротвердость TiZrVCrNi (14, 16 ГПа) [147] значительно превышает значение 6,60 ГПа, приведенное в более ранней работе [95]. Фазы Лавеса C14 также наблюдались в литых системах TiZrNiVCr, TiZrNiVCrFeMn и TiZrNiVCrFeMnCo [148].

Авторы [86] делают вывод, что низкая пластичность остается основной проблемой для практического применения ВЭИС в микроэлектронике. Несмотря на недавний прогресс в разработке ВЭИС с улучшенной пластичностью, необходима дальнейшая оптимизация состава и методов

производства. Одним из возможных решений является создание пористых ВЭИС. Благодаря высокому отношению поверхности к объему и удельной прочности, пористые материалы перспективны для применения в накопителях энергии, катализе и механических активаторах [149]. В последнее время наблюдается растущий интерес к производству пористых сплавов с использованием прекурсоров, полученных методом само распространяющегося высокотемпературного синтеза, в основном связанный с их каталитическими свойствами в энергетике [86, 150, 151].

Образование однофазных структур Лавеса наблюдалось и в других многокомпонентных системах, таких как $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl}$ [152] и его производных [153]. Как правило, эти материалы характеризуются высокой твердостью, слабыми парамагнитными свойствами и термостойкостью [152]. В таблице 1.6 приведен список обнаруженных ВЭИС со структурой фазы Лавеса.

Таблица 1.6. ВЭИС материалы с однофазной или почти однофазной структурой фазы Лавеса [86]

ВЭИС	Метод синтеза	Фазы	Источник
TiZrVCrNi	Индукционное плавление	C14	[95]
$\text{CoFeMnTi}_x\text{VZr}$ ($0,5 \leq x \leq 2,5$) $\text{CoFeMnTiV}_y\text{Zr}$ ($0,4 \leq y \leq 3,0$) CoFeMnTiVZr_z ($0,4 \leq z \leq 3,0$)	Дуговая плавка	C14	[144]
TiZrHfNiCu	Дуговая плавка	C14	[145]
TiZrVCrNiFe_x	Дуговая плавка	C14 для $x \leq 3$	[146,147]
TiZrNiVCr , TiZrNiVCrFeMn , TiZrNiVCrFeMnCo	Дуговая плавка	C14	[148]
$\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl}$	Дуговая плавка + гомогенизация (400°C 50ч)	C14	[152,153]
$\text{Fe}_{17}\text{Co}_{23}\text{Ni}_{17}\text{Cr}_{15}\text{Nb}_{28}$	Дуговая плавка + химическое выщелачивание	C14	[154]

1.4. Сравнение свойств высокоэнтропийных сплавов с другими материалами

1.4.1. Механические свойства

На рисунке 1.8 представлена взаимосвязь между прочностными и пластическими характеристиками ВЭС и ВЭИС. Упорядоченные интерметаллиды (ВЭИС) по прочности на растяжение не уступают и даже превосходят неупорядоченные ВЭС (см. рисунок 1.8а). В то же время ВЭС с ОЦК и/или комбинированными структурами ОЦК+ГЦК обычно демонстрируют более высокие показатели прочности при сжатии и пластичности при комнатной температуре (рисунок 1.8б). Относительное удлинение при разрыве ВЭИС, как правило, ниже, чем у ВЭС, что объясняется меньшим числом активных систем скольжения в упорядоченной решётке. Подбор состава ВЭИС позволяет регулировать степень порядка в кристалле и тем самым оптимизировать баланс между прочностью и пластичностью. Например, увеличение содержания Zr до $x = 0,5$ повысило пластичность AlNbTiVZr_x до более 50%, преимущественно за счет снижения степени упорядоченности фазы B2 [111]. Среди известных упорядоченных высокоэнтропийных фаз B2 $\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}\text{TiZrHf}$ демонстрирует максимальные предел текучести при сжатии (2,25 ГПа) и прочность на разрыв (2,52 ГПа) [120]. Другой подход к повышению пластичности ВЭИС без ущерба для прочности связан с формированием двухфазной микроструктуры путем модификации химического состава, как это продемонстрировано на примере $\text{Al}_{0,25}\text{FeCoNiV}$ с мелкозернистой дуплексной микроструктурой L1₂/B2, характеризующейся пределом прочности при растяжении 1530 МПа и пластичностью 20% [140]. По сравнению с обычными интерметаллидами изученные ВЭИС обладают повышенной прочностью на сжатие и пластичностью (область, обозначенная пунктирной линией на рисунке 1.8б).

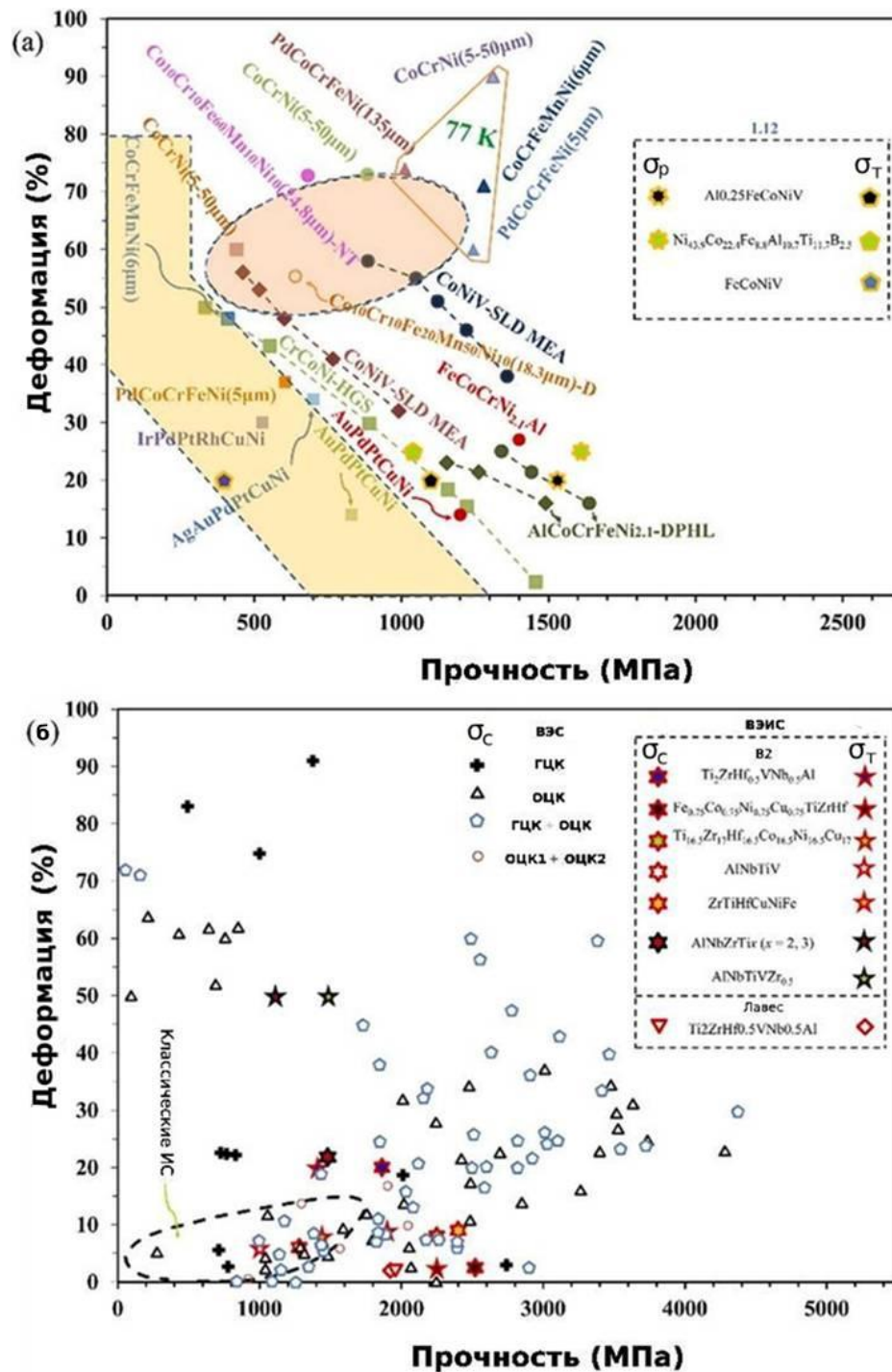


Рисунок 1.8. Сводная информация о зависимости σ_T - предела текучести и σ_p - прочности на растяжение (а) и σ_c - прочности на сжатие (б) от деформации разрушения для различных ВЭИС в сравнении с ВЭС и обычными ИС [86]

Как справедливо замечают авторы [86] ИС сохраняют высокую прочность при повышенных температурах. ВЭИС проявляют еще большую устойчивость к термическому размягчению, обусловленную энтропийной

стабилизацией многокомпонентных материалов [86]. Материал на основе $(\text{FeCoNi})(\text{TiZrHf})$ с упорядочением типа B2 демонстрирует выдающуюся термостойкость, превосходящую большинство жаропрочных сплавов, включая сплавы на основе Ni и Co, а также интерметаллиды Ni_3Al (рисунок 1.9 [86]). Пределы текучести $\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}\text{TiZrHf}$ и $\text{Ti}_{16,5}\text{Zr}_{17}\text{Hf}_{16,5}\text{Co}_{16,5}\text{Ni}_{16,5}\text{Cu}_{17}$ ВЭИС при 600°C составляют 1500 МПа [120] и 1220 МПа [121], соответственно. ВЭИС $\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{0,5}\text{VNb}_{0,5}\text{Al}_x$ также характеризуется высокой термостойкостью с пределом текучести 1410 МПа при комнатной температуре и 1088 МПа при 600°C [115].

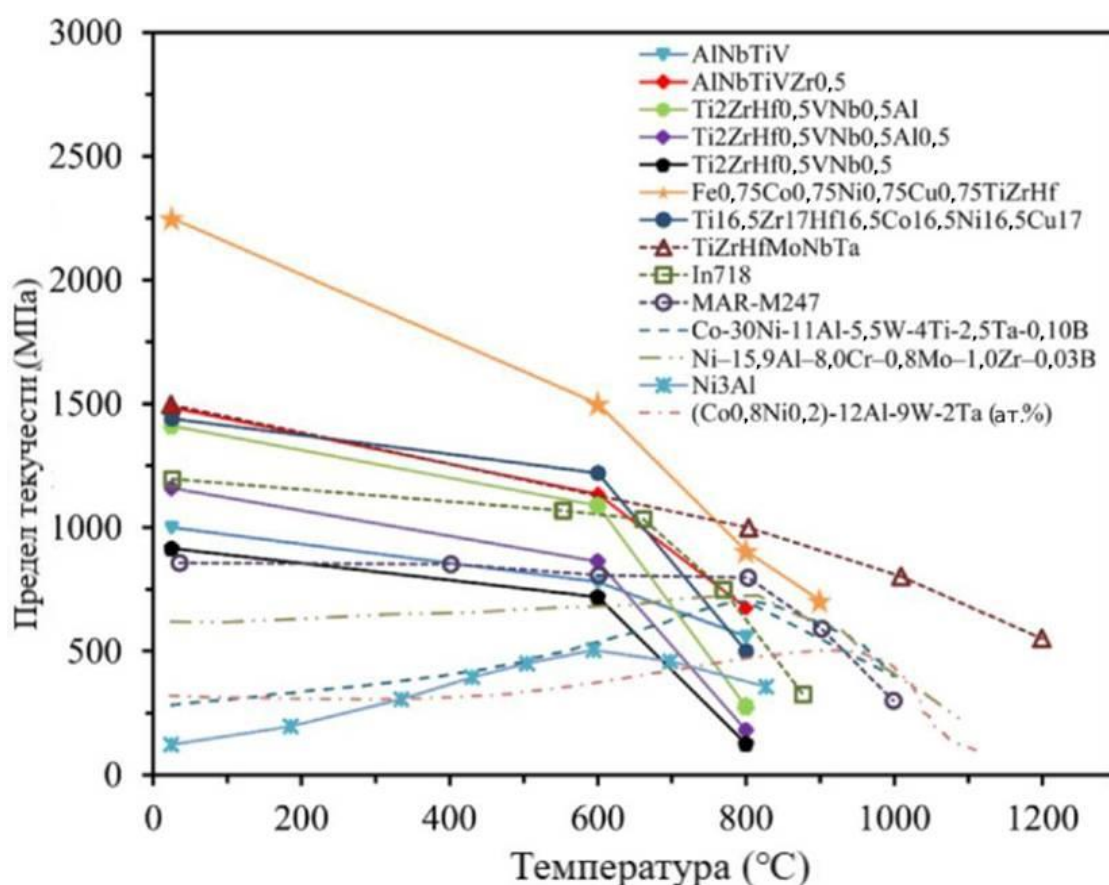


Рисунок 1.9. Предел текучести нескольких материалов на основе ИС, ВЭС и жаропрочных сплавов при повышенных температурах [86]

Согласно исследованиям [155-157], сплавы со структурой B2 износостойки, обладают высоким пределом текучести и твердостью. Chen и др. [157] исследовали сплавы Ti-Zr-Hf-Co-Ni-Cu , состоящие из смеси фаз B2

и С15. Авторы обнаружили, что твердость этих сплавов ($HV \sim 500$) примерно вдвое превышает твердость традиционных бинарных интерметаллидов В2 ($HV \sim 250$), объясняя это значительными искажениями кристаллической решетки [157]. Аналогично, Meng и др. [156] наблюдали высокую прочность ($\sim 1,9$ ГПа) однофазного эквимольного ВЭИС $TiZrHfCoNiCu$ со структурой В2. Для сплавов с матрицей В2, пластичность при сжатии, как правило, снижается с увеличением твердости [157]. На рисунке 1.10 [88] сравниваются пределы текучести при комнатной температуре и деформации разрушения при сжатии различных ВЭИС со структурой В2 и неупорядоченных ОЦК ВЭС [105, 155–165].

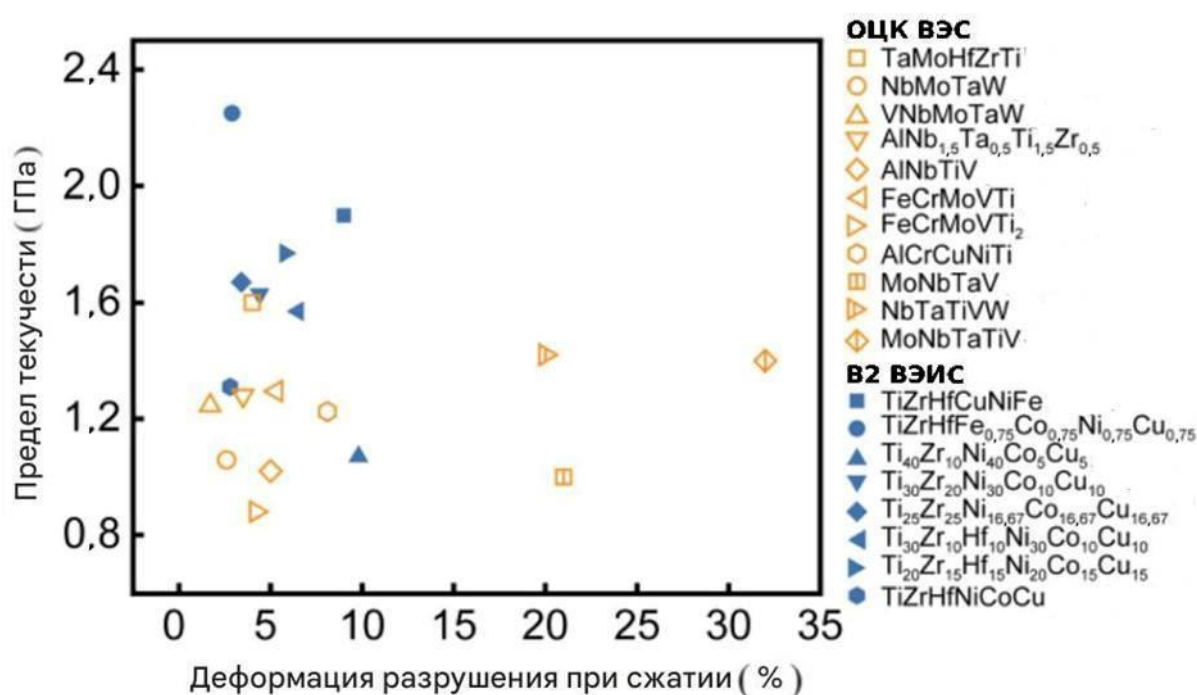


Рисунок 1.10. Пределы текучести и деформации разрушения некоторых неупорядоченных ВЭС со структурой ОЦК и упорядоченных ВЭИС ($TiZrHf$)-(CoNiCuFe) со структурой В2 при комнатной температуре [88]

Результаты свидетельствуют о высокой прочности, но ограниченной пластичности ВЭИС, что соответствует соотношению прочности и пластичности традиционных материалов с кубической структурой. В упомянутой выше работе [127] Yang и др. предложили метод решения этой

проблемы. Согласно их исследованию, ВЭИС $\text{Ni}_{43,9}\text{Co}_{22,4}\text{Fe}_{8,8}\text{Al}_{10,7}\text{Ti}_{11,7}\text{B}_{2,5}$, состоящий из упорядоченной фазы L_{12} и неупорядоченной ГЦК фазы, достигает предела текучести до 1 ГПа при пластичности при растяжении 25% уже при комнатной температуре.

Выполненный Wang, Н [88] анализ имеющихся данных о ВЭИС $\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}\text{TiZrHf}$ и в частности данных, полученных Yao и др. [155] о механических свойствах этого ВЭИС со структурой В2 при различных температурах испытаний – литых образцов и образцов после термического отжига (от 600 до 1200°C), показал, что с ростом температуры отжига твердость или предел текучести ВЭИС увеличивались, отчасти, вероятно, из-за выделения фазы Лавеса. При этом пластичность существенно не менялась. Литые образцы $\text{Fe}_{0,75}\text{Co}_{0,75}\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,75}\text{TiZrHf}$ с повышением температуры испытаний от 400 до 900°C демонстрировали снижение предела текучести и увеличение пластической деформации (рисунок 1.11 [88, 155, 158, 166]). Примечательно, что предел текучести сохранялся на уровне ~905 МПа при 800°C и ~705 МПа при 900°C. Учитывая, что предел текучести никелевых суперсплавов, таких как Mar-M247, составляет 800 МПа при 800°C и 600 МПа при 900°C, а у Inconel 718 составляет 580 МПа при 800°C и 250 МПа при 900°C [155], обнаруженные свойства представляют значительный интерес [88].

Информация, представленная на рисунке 1.12 [86], позволяет сопоставить микротвердость различных классов ВЭИС с микротвёрдостью высокоэнтропийных сплавов и традиционных ИС. Микротвердость ИС существенно зависит от типа и степени упорядочения, а также от химического состава. Как правило, силициды, фазы Лавеса и сигма-фазы демонстрируют наибольшую микротвердость. Сравнение микротвердости ВЭИС и традиционных ИС с аналогичным типом упорядочения (рисунок 1.12) показывает, что твердость ВЭИС не превосходит твердость традиционных аналогов, таких как силициды и фазы Лавеса. Важно, однако отметить, что ВЭИС обладают значительно большей твердостью по сравнению с неупорядоченными ВЭС [86].

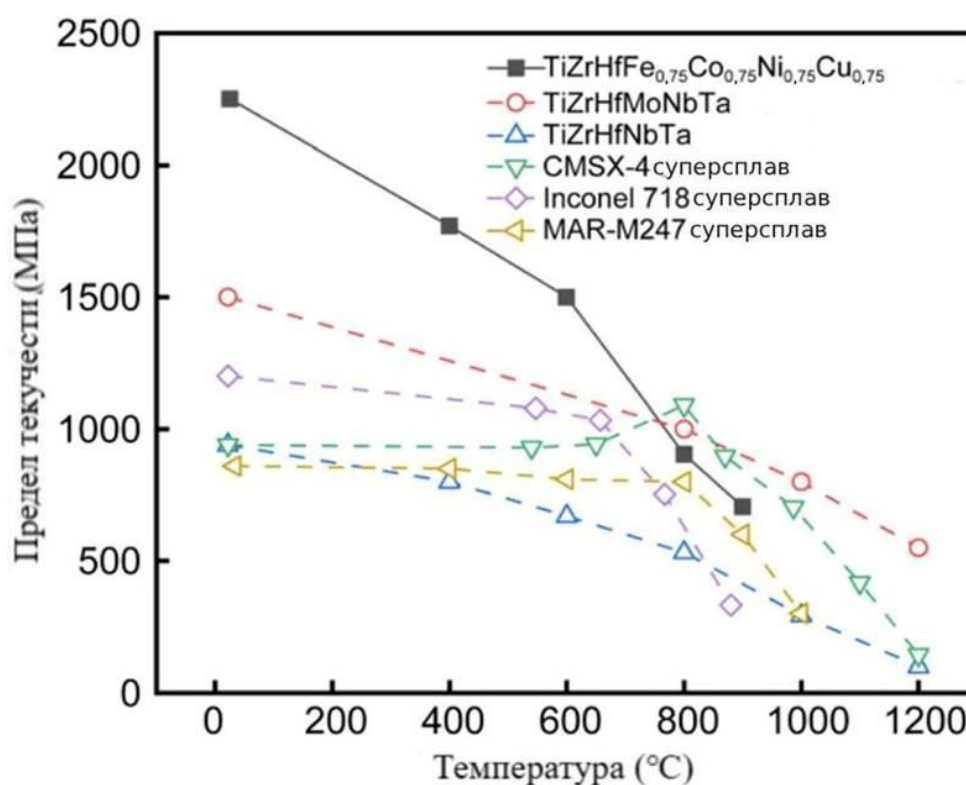


Рисунок 1.11. Предел текучести литых образцов ВЭИС $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.75}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.75}\text{TiZrHf}$ [155], двух неупорядоченных ВЭС со структурой ОЦК [158] и трех жаропрочных суперсплавов на основе никеля [158, 166] в зависимости от температуры исследования [88]

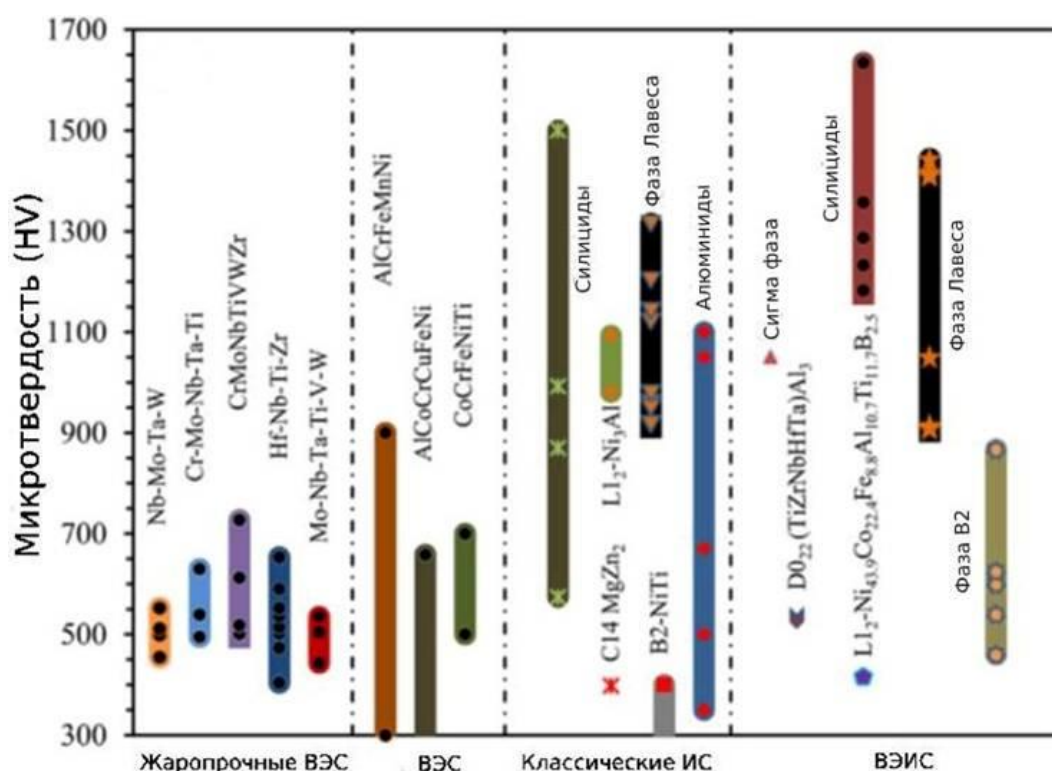


Рисунок 1.12. Микротвердость ВЭИС в сравнении с микротвердостью ВЭС и обычных сплавов [86]

В то время как традиционные ИС обычно хрупкие и характеризуются низкой (от 0,7 до 1,17 МПа·м^{0,5} [167]) вязкостью разрушения при комнатной температуре [1], ВЭИС демонстрируют признаки микропластичности [92] и повышенной вязкости разрушения [168–171].

Chung и др. [171] установили, что вязкость разрушения сигма-фазы CoCrNiMo_x составляет не менее 8 МПа·м^{0,5} (рисунок 1.13 [88]), что свидетельствует о меньшей хрупкости высокоэнтропийной сигма-фазы по сравнению с традиционными ИС. Эти многообещающие результаты стимулируют дальнейшие исследования механических свойств ВЭИС.

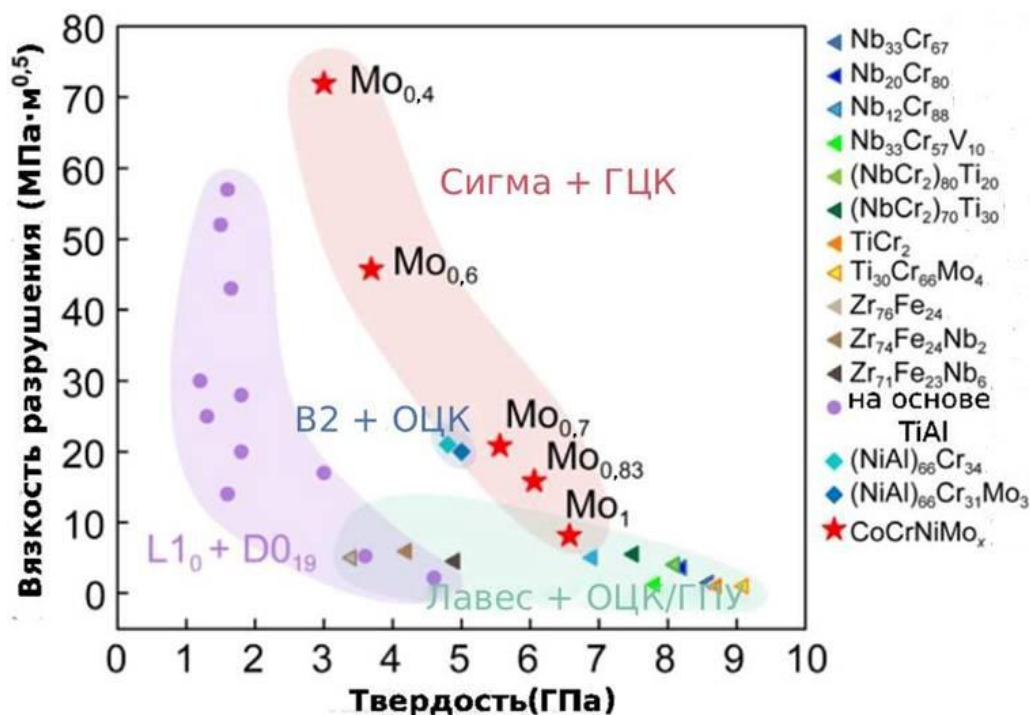


Рисунок 1.13. Сравнение вязкости разрушения при комнатной температуре и твердости для ИС CoCrNiMo_x и некоторых других интерметаллидов с двухфазной структурой [88]

Для объяснения наблюдаемых эффектов было выдвинуто предположение о влиянии короткодействующего упорядочения, характерного для высокоэнтропийных материалов [172]. Рап и др. [173] предположили, что короткодействующее упорядочение может способствовать образованию дефектов упаковки и двойникованию, что приводит к высокой пластичности

даже при высоких напряжениях текучести. Основываясь на результатах молекулярно-динамического моделирования, Li и др. [174] обнаружили, что регулирование короткодействующего упорядочения может создавать альтернативные пути движения дислокаций в ВЭС и ИС, которые обычно недоступны в традиционных сплавах.

1.4.2 Функциональные характеристики

В работе Firstov и др. (2015) [93] представлена система со структурой В2 со свойствами памяти формы на основе ВЭИС Zr-Hf-Ti-Ni-Cu-Co , полученная замещением элементов в бинарном TiNi со структурой В2 [175]. Эффект памяти формы обусловлен мартенситным превращением между фазами В2 и В19' [93, 176]. В сравнении с традиционными сплавами с памятью формы, например TiNi , полученный сплав демонстрирует повышенную жесткость и модуль упругости [93], а также улучшенную сопротивляемость пластической деформации при высоких температурах (большую прочность), что делает его перспективным для высокотемпературных применений [93].

Stolze и др. (2018) [177] сообщили о более высоких температурах сверхпроводящего перехода (≈ 10 K) у многокомпонентных ИС со структурой В2 – $(\text{ScZrNb})_{1-x}(\text{RhPd})_x$ и $(\text{ScZrNbTa})_{1-x}(\text{RhPd})_x$ по сравнению с традиционными бинарными ИС с аналогичной структурой (≈ 2 K [178]), что определяет некоторую перспективу создания новых сверхпроводниковых материалов [179]. Авторы также отмечают высокую пластичность этих соединений, облегчающую их механическую обработку.

Выводы по главе 1

Проведённый литературный обзор продемонстрировал перспективность разработки и использования новых материалов на основе интерметаллических соединений. Продемонстрированы перспективные в прикладном отношении свойства ИС и ограничения, которые накладывает на это использование свойства хорошо изученных к настоящему времени бинарных ИС. Показано,

что в поисках новых, более совершенных составов целесообразно синтезировать и исследовать свойства многокомпонентных ИС и, в частности, высокоэнтропийных ИС (ВЭИС) – соединений, сочетающих интерметаллическую структуру с как минимум одной высокоэнтропийной подрешёткой. Использование ряда (от четырёх-пяти) элементов в достаточном количестве увеличивает конфигурационную энтропию смешения в многокомпонентных подрешетках упорядоченной решетки. Это открывает широкие возможности для разработки новых перспективных материалов. Хотя заполнение узлов решетки в ВЭИС в настоящее время трудно предсказать, оно существенно влияет на различные свойства, такие как энергия межфазной границы, плотность вакансий и присутствие дефектов.

Литературный поиск показал, что исследования высокоэнтропийных интерметаллидов (ВЭИС) по сравнению с исследованиями традиционных интерметаллидов находятся на ранней стадии развития. В настоящее время состав относительно хорошо изученных ВЭИС в основном представлен фазами В2 и фазами Лавеса, образованными тугоплавкими металлами (например, Ti, Zr, Hf, Nb), переходными металлами (например, Fe, Co, Ni) и Al. Открытыми остаются вопросы метастабильности и полиморфизма в ВЭИС.

Показано, что для определения стабильности ВЭИС некорректно без поправок заимствовать критерии, которые ранее были разработаны для ВЭС. Для рационализации поиска составов стабильных ВЭИС предложен ряд эмпирических правил, таких как различие в размерах атомов, однако в целом поиск надёжных критериев стабильности ВЭИС остаётся актуальной задачей.

Что касается свойств, показано, что ряд ВЭИС проявляет высокую прочность в сочетании с пластичностью. Это часто объясняется синергетическим эффектом искажения решетки и химического упорядочения.

Проведен комплексный анализ современного состояния исследований в области ВЭИС, сфокусированный на потенциальных механических и функциональных свойствах, полученных к настоящему времени материалов.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ МЕТОДОВ

Для выполненного в работе термодинамического моделирования эволюции фазового состава ВЭИС в зависимости от температуры применялось программное обеспечение Thermo-Calc и базы данных TCNEA5 и MOBNEA2.

Важным этапом работы стал подбор составов для исследования.

Важнейшим критерием отбора изученных в работе систем стали литературные экспериментальные данные об образовании интерметаллидов с той или иной структурой. Например, для системы $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu})\text{Zn}_3$ из общего списка переходных металлов отобраны только те, которые образуют с цинком соединения вида $A\text{Zn}_3$; для $(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_3(\text{Sn})$ отобраны только те металлы, которые образуют структуры вида $A_3\text{Sn}$ и т.д.

Интерес к конкретным изученным в работе системам обуславливается и тем, что низкоэнтропийные аналоги ряда этих систем известны в качестве широко используемых или перспективных функциональных материалов (к их числу относятся, например, интерметаллиды, являющиеся основой постоянных магнитов; Nb_3Sn – широко известный сверхпроводник; сплавы Гейслера, некоторые из которых проявляют память формы и сверхупругость, а другие обладают интересными магнитными характеристиками, что можно сказать и про двойные интерметаллиды, включающие железо, кобальт и никель, и про интерметаллиды (включая сплавы Гейслера), проявляющие магнитокалорический эффект.

В процессе синтеза экспериментальных образцов и их исследования использовался ряд экспериментальных методик.

2.1. Методы синтеза

Для синтеза образцов ВЭИС использовались различные варианты расплавной методики.

2.1.1. Индукционное плавление

Метод индукционного плавления был выбран из-за его способности обеспечивать высокую чистоту и однородность расплавов. Процесс синтеза начинался с подбора металлов-прекурсоров высокой чистоты (>99,9 мас.%). Исходные порошки/кусочки компонентов в необходимых стехиометрических соотношениях тщательно перемешивали и загружали в алундовый тигель. Плавление проводили в индукционной печи УПИ-2 в защитной (восстановительной) среде при температуре, обеспечивающей полное расплавление и перемешивание компонентов.

2.1.2. Вакуумное плавление

Вакуумная плавка использовалась для синтеза однородных ВЭИС в случаях, когда особенно важно было предотвратить окисление компонентов в процессе выплавки и при этом все компоненты характеризовались невысокой летучестью при используемых температурах. Выплавка осуществлялась с использованием высокочистых металлических порошков и кусков металлов (чистота >99,9%). Исходные металлические порошки/куски сначала взвешивали, затем помещали в корундовый тигель и расплавляли в вакуумной печи Nabertherm. Температуру печи повышали до нужного максимума (как правило до 1600°C) со скоростью 800°C в час, выдерживали при заданной температуре в течение 1 часа, затем понижали до 350°C с той же скоростью перед отключением регулятора температуры.

2.1.3. Методика выплавки ВЭИС на основе цинка

Получение ВЭИС на основе цинка сплавлением цинка с другими металлами может столкнуться с проблемой большого различия температур плавления и кипения цинка с одной стороны, и других элементов с другой стороны. При низких температурах (ниже 900 °C), металлы, образующие высокоэнтропийную подрешётку могут оставаться твердыми, а при температурах выше 900 °C цинк будет быстро выкипать.

Разработанная и использованная методика синтеза для данного случая предусматривала постепенный нагрев в печи сопротивления стехиометрической смеси металлов от 350 до 850 °С в алундовом тигле, помещённом в закрытый графитовый тигель в течении двух часов со средней скоростью 4 °С/мин и последующую выдержку при 850 °С в течении 15 минут, после чего – охлаждение с печью.

Эта методика предусматривает образование расплава на основе цинка, в котором постепенно (по мере увеличения температуры) растворяются другие элементы, снижая летучесть цинка и препятствуя его испарению.

2.1.4. Высокотемпературный отжиг

В процессе высокотемпературного отжига образцов ряда, полученных в работе ВЭИС использовались программируемые печи сопротивления, позволяющие выдерживать требуемые температуры нужное количество времени. Для предотвращения окисления образцов в печи образцы в алундовом тигле засыпались порошкообразным глинозёмом. Кроме того, за счёт размещения в рабочем объёме печи кусков графита создавалась защитная восстановительная атмосфера. В процессе длительного отжига (до 150 часов) графит периодически докладывался в печь.

2.1.5. Легирование ВЭИС бором

Для легирования образца ВЭИС бором использовался метод высокоэнергетического помола. Слиток исходного ВЭИС подвергался ручному измельчению, а затем шаровому помолу (в мельнице Tescan XQM-0,4A, на скорости 900 оборотов в минуту, с использованием ёмкостей и шаров из оксида циркония, с соотношением масс шаров с массой измельчаемого материала 5/1) в течение 5 часа. Полученный порошок переплавлялся.

2.2. Метод нанесения покрытий

2.2.1. Получение порошков

Для получения мелкодисперсных порошков из полученных образцов ВЭИС использовался метод высокоэнергетического помола. Затвердевшие слитки сначала подвергались ручному измельчению, а затем шаровому помолу (в мельнице Tescan XQM-0,4A, на скорости 900 оборотов в минуту, с использованием ёмкостей и шаров из оксида циркония, с соотношением масс шаров с массой измельчаемого материала 5/1) в течение 1 часа. Полученный порошок механически просеивался в системе сит с целью выделения фракции размером от 75 до 100 мкм.

2.2.2. Детонационное напыление

Для нанесения полученных порошков на стальные подложки использовался метод детонационного напыления. Эта методика позволяет создавать покрытия с высокой адгезией и улучшенными эксплуатационными свойствами. Для напыления использовался коммерческий детонационный распылитель CCDS2000, который обеспечивает высокую скорость осаждения и возможность работы с различными газовыми смесями. В процессе напыления были установлены оптимальные параметры, такие как расстояние напыления (270 мм), частота выстрелов (4 выстрела в секунду) и скорость подачи (примерно 0,2 г/выстрел или 0,8 г/сек). В качестве взрывчатого газа использовалась смесь $C_3H_8 + C_2H_2 + O_2$ (Челябтехгаз, Челябинск, Россия) с добавлением N_2 . Эти параметры обеспечивали равномерное распределение частиц на подложке.

2.3. Методы характеристики образцов

Для комплексной оценки свойств полученных порошков и покрытий применялись различные методы характеристики, которые позволяли получить информацию о структурных, морфологических и химических характеристиках

материалов.

2.3.1. Изучение фазового состава

Рентгеновская дифракция (РФА) использовалась для определения кристаллической структуры и фазового состава образцов. Для выполнения анализа применялся порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV, работающий с излучением Cu-K α ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$). Измерения проводили в диапазоне углов 5° – 95° со скоростью сканирования $2^\circ/\text{мин}$.

Обработка данных порошковой рентгеновской дифракции и определение параметров решётки ВЭИС выполнялись с использованием метода Ле Бейля в программном обеспечении X'Pert HighScore Plus.

2.3.2. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась для детального микроструктурного анализа образцов. Использовался сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM7001F, оборудованный детектором энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДС). Совместно с СЭМ проводился ЭДС-анализ для получения информации о химическом составе материалов на микроуровне, включая картографирование распределения элементов и выявление областей микросегрегации.

2.3.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ

Методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) использовались для определения температур фазовых превращений и термической стабильности некоторых синтезированных ВЭИС. Исследование выполнялось с использованием калориметра Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Измерения проводились со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 900°C в атмосфере аргона.

2.4. Изучение эксплуатационных характеристик полученных образцов

Для оценки эксплуатационных характеристик покрытий использовались методы микротвердости, коррозионной стойкости и анализа магнитных свойств. Эти исследования необходимы для определения устойчивости исследуемых веществ и покрытий на их основе к механическим, химическим и физическим воздействиям.

2.4.1. Микротвердость

Микротвердость измерялась с использованием микроанализатора твердости FM-800. Этот прибор обеспечивает высокую точность измерений и позволяет оценивать прочностные характеристики на микроуровне. К образцам прилагалась нагрузка в 300 г с временем выдержки 10 секунд.

2.4.2. Изучение стойкости к высокотемпературному окислению

Для проведения испытаний ряда ВЭИС на высокотемпературное окисление из слитков ВЭИС вырезали образцы размером 5 мм × 5 мм × 3 мм и полировали их поверхность. Изменение массы образцов в процессе окисления в воздушной атмосфере в изотермических условиях (при 750 и 900°С в течение 10 ч) изучали с использованием дериватографа Q-1500D (Paulik and Erdei, Венгрия).

2.4.3. Изучение магнитных свойств¹

Изучение магнитных свойств образцов проводилось с использованием вибрационного магнитометра CFS-9T-CVTI, что позволило провести точные измерения намагниченности. Измерения проводились при температурах 5 К и 300 К в диапазоне магнитного поля от -20 кЭ до 20 кЭ. Кроме того, проводились измерения изменений намагниченности в зависимости от температуры в условиях охлаждения без поля (ОБП) и охлаждения в поле (ОВП) при фиксированном значении поля 10 кЭ.

¹ Измерения выполнены к.ф.-м.н. С.А. Упоровым в ЦКП "Урал-М".

2.4.4. Трибологические испытания

Трибологические испытания проводились по схеме «шар–диск» при комнатной температуре. В качестве контртела использовался шар из твёрдого сплава. Коэффициент трения измерялся автоматически в процессе испытания. Скорость износа определялась по объёму материала, удалённого с поверхности покрытия, с последующим пересчётом на нагрузку и путь трения ($\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$).

Выводы по главе 2

В данной главе охарактеризованы использованные в работе методы и подходы, включая экспериментальные методы синтеза, изучения состава и структуры, а также оценки эксплуатационных характеристик ВЭИС.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

3.1 Результаты исследования алюминидов

Алюминиды представляют собой интерметаллические соединения алюминия с другими металлами. В ходе работы изучены возможности получения и результаты исследования высокоэнтропийных алюминидов различного состава и химической структуры: $(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/15}\text{Mn}_{1/10})\text{Al}$, $(\text{CuFeNiTi})_3\text{Al}$, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, $(\text{NbTaVNiTfFe})\text{Al}_3$, $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ и $(\text{TiTaZrNbHf})\text{Al}_3$.

Для всех исследуемых материалов в ходе исследования методом рентгеновской дифракции были получены четкие и интенсивные пики, что свидетельствует о высокой степени их кристаллической упорядоченности.

Образец $(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/15}\text{Mn}_{1/10})\text{Al}$ (рисунок 3.1а, где представлены как результаты исследования порошка полученного при измельчении синтезированного материала, так и результаты исследования покрытия из него) демонстрирует однофазную структуру B2 (псевдокубическая решетка типа CsCl).

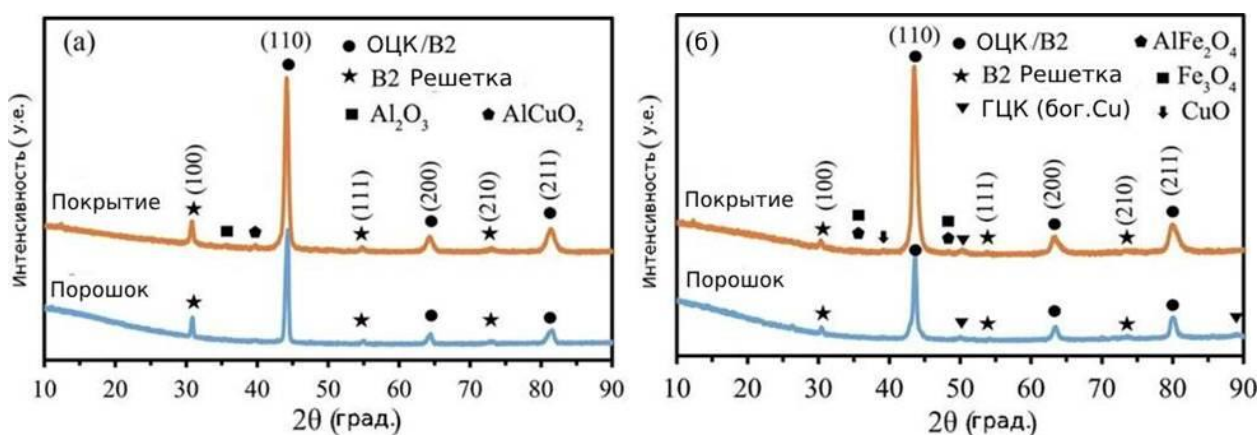


Рисунок 3.1. Дифрактограммы порошков и покрытий для $(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/15}\text{Mn}_{1/10})\text{Al}$ (а) и $(\text{CuFeNiTi})_3\text{Al}$ (б) [180]

Равномерное распределение элементов дополнительно свидетельствует об отсутствии загрязняющих фаз. В образце $(\text{CuFeNiTi})_3\text{Al}$ (рисунок 3.1б) обнаружена смесь вещества со структурой B2 и небольшого количества фазы ГЦК, богатой Cu. На рисунке присутствуют также пики, соответствующие оксидным фазам, возникающим в ходе окисления поверхности порошка при измельчении и нанесении покрытий.

Группа образцов систем $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ (рисунок 3.2а), и $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ (рисунок 3.2б) демонстрируют тетрагональную структуру D_{022} с пространственной группой I4/mmm (прототипная структура TaAl_3), при этом для $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ наблюдается некоторая сегрегация Hf и Nb. Спектры РФА $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ демонстрируют большее количество примесных фаз Ni_4Ti_3 , FeNi и ОЦК (богатый Fe). Соотношение параметров кристаллической решётки c/a увеличивается по сравнению с структурой прототипа TaAl_3 . Рассчитанное значение c/a для $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ составило 2,23, подобное тому, что сообщается для TaAl_3 ($c/a = 2,22$).

Микроструктура и сегрегация элементов в алюминиды были изучены с использованием методов СЭМ и ЭДС. Химический состав покрытий, порошков и литых образцов представлены в таблице 3.1. В образце $(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/15}\text{Mn}_{1/10})\text{Al}$ (рисунок 3.3а) наблюдается мелкозернистая структура с размером зерен 2–5 мкм и равномерным распределением элементов, без видимых дефектов и сегрегации. В $(\text{CuFeNiTi})_3\text{Al}$ (рисунок 3.3б) обнаружена сегрегация Cu на границах зерен (размером 5–10 мкм). В $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ (рисунок 3.4б) наблюдается незначительная сегрегация Nb, Ta, Hf на границах зерен, что, возможно связано с их низкой диффузионной подвижностью. В образце $(\text{TiTaZrNbHf})\text{Al}_3$ (рисунок 3.4а) также наблюдается сегрегация Zr и Nb на границах зерен. Несмотря на отмеченные факты все образцы демонстрируют довольно высокую степень гомогенности.

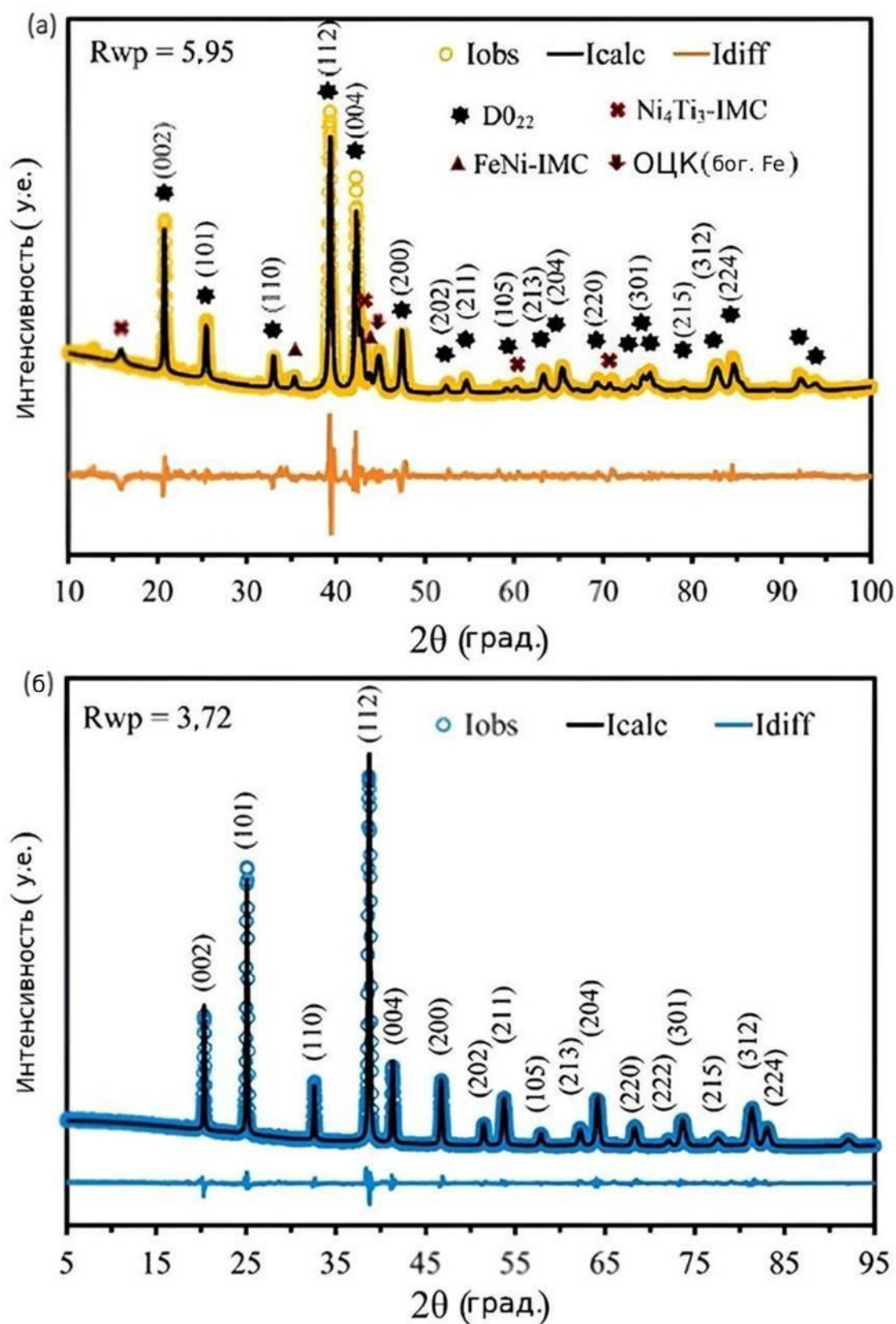


Рисунок 3.2. Дифрактограммы порошков, с описанием по методу Ле Бейля для $(\text{NbTaVNiTiFe})\text{Al}_3$ (a) и $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ (б) [181, 182]

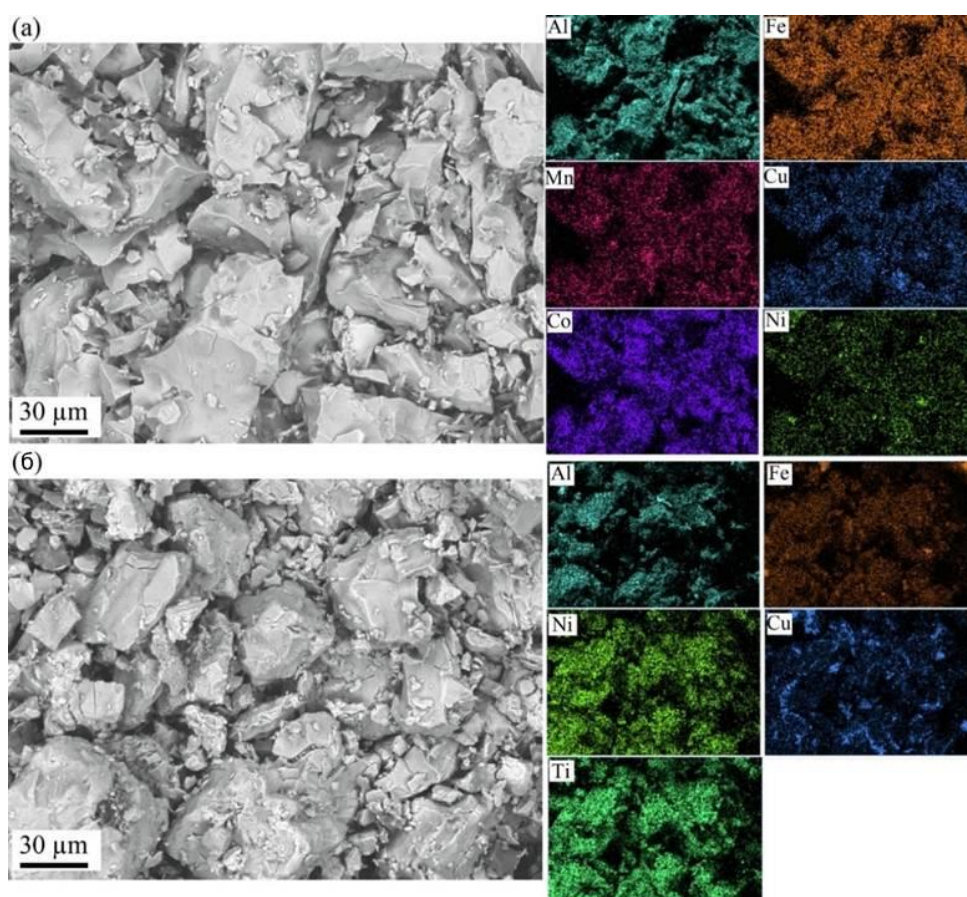


Рисунок 3.3. Изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты порошков $(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/15}\text{Mn}_{1/10})\text{Al}$ (а) и $(\text{CuFeNiTi})_3\text{Al}$ (б) [180]

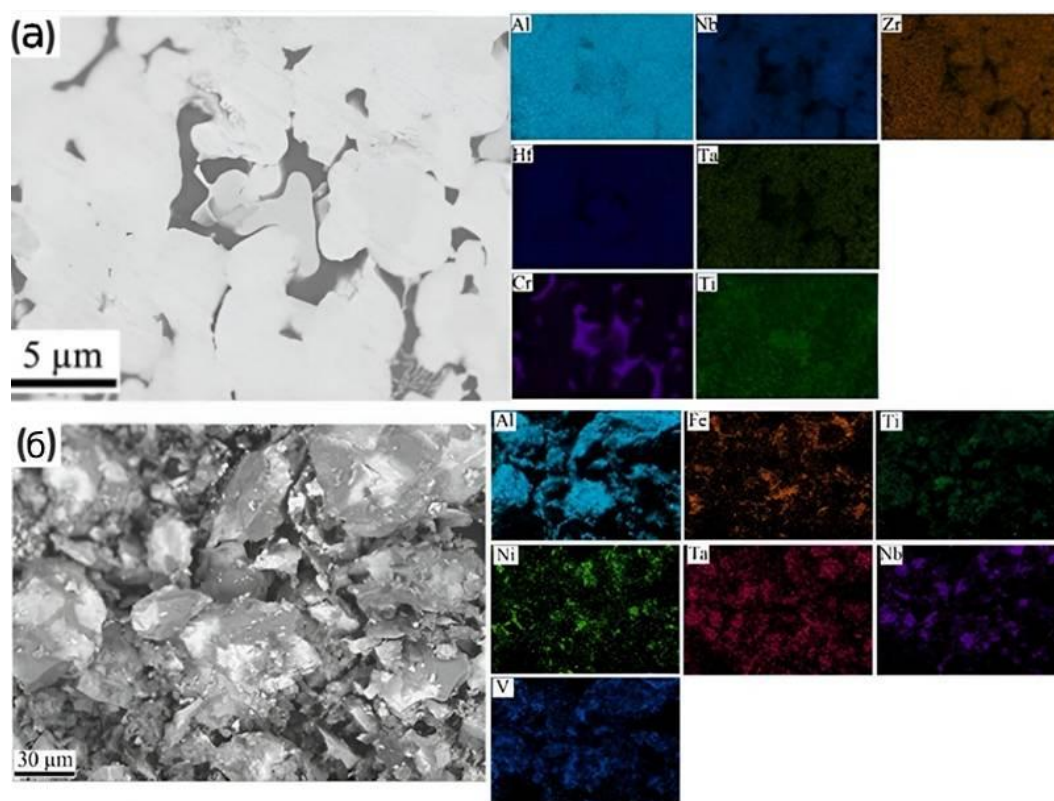


Рисунок 3.4. Микрофотографии СЭМ и соответствующие ЭДС карты $(\text{TiZrNbCrHfTa})\text{Al}_3$ (а) и $(\text{NbTaVNiTIFe})\text{Al}_3$ (б) [181, 182]

Таблица 3.1. Химический состав порошков ВЭИС (П), литых (Л) и покрытий (Покр) [180-182]

Формула		Химический состав (ЭДС, ат. %)									
		Al	Ni	Co	Fe	Cu	Ti	Mn	Ta	Nb	V
$(\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/15}\text{Mn}_{1/10})\text{Al}$	П	46,35	4,19	17,38	17,16	8,8	–	6,12	–	–	–
	Покр	47,37	3,56	15,6	18,1	9,7	–	5,66	–	–	–
$(\text{Cu}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{Ti}_{1/4})_3\text{Al}$	П	24,78	18,37	–	21	17,71	18,15	–	–	–	–
	Покр	22,23	19,43	–	21,26	19,06	18,02	–	–	–	–
$(\text{NbTaVNiTiFe})\text{Al}_3$	П	72,98	4,71	–	4,08	–	3,83	–	5,07	4,66	4,67
	Покр	69,24	5,07	–	5,4	–	4,05	–	6,38	4,33	5,53
$(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$	Л	50,83	9,44	10,17	9,77	9,83	–	9,96	–	–	–
Формула		Al	Ti	Zr	Nb	Hf	Ta	O	C	N	V
$(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$	Л	74,39	4,25	4,78	5,19	5,64	5,74	0,6	0,31	0,05	–

3.2. Результаты исследования алюминидов-титанидов

В работе изучены материалы со следующими составами: $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$.

Предполагается, что эффект бора в интерметаллических материалах связан с его преимущественной сегрегацией на границах зерен, что приводит к существенному повышению когезионной прочности межзеренных границ [183]. Бор эффективно предотвращает хрупкое межзеренное разрушение, изменяя механизм разрушения с интеркристаллитного типа на транскристаллитный [184]. Это явление характерно и для сплавов, но особенно важно для интерметаллических соединений, которые характеризуются ограниченной пластичностью при низких температурах.

Помимо этого, бор действует как модификатор структуры, способствуя

образованию более мелких зерен за счет снижения энергии границ зерен и усиления эффекта торможения границ [185]. Мелкозернистая структура обеспечивает улучшенное сочетание прочности и пластичности (согласно соотношению Холла-Петча).

В исследованиях композитов WC-FeAl-B и WC-Ni₃Al-B показано, что добавление бора к алюминидным связующим приводит к улучшению вязкости разрушения интерметаллических матричных композитов за счет увеличения пластичности и вязкости алюминидов [186].

Механическое легирование с использованием планетарной мельницы является основным методом введения бора в интерметаллические сплавы [187]. Согласно Izadi и др. для системы Fe-Al-(B) процесс включал размалывание элементарного бора совместно с основными компонентами сплава Fe-Al в течение 50 часов для завершения процесса легирования и формирования неупорядоченных твердых растворов Fe-Al-(B) [187].

Механическое легирование создает неупорядоченные твердые растворы, которые при последующем отжиге трансформируются в упорядоченные интерметаллические соединения Fe-Al-(B). При этом температура отжига не оказывает существенного влияния на параметры кристаллической решётки, однако увеличение содержания бора приводит к их снижению [187].

Исследование показало, что образцы (Fe₂₀Co_{23,9}Ni₂₀Cr₁₅)(Al₂₀Ti_{1,1}) и [(Fe₂₀Co_{23,9}Ni₂₀Cr₁₅)(Al₂₀Ti_{1,1})]_{98,5}B_{1,5} (рисунок 3.5) имеют двухфазную структуру, включающую фазы L1₂ (основная фаза, прототипом которой является Ni₃Al) и ОЦК (вторичная фаза, богатая CrFe).

Выполнен анализ микроструктуры и распределения элементов с использованием методов ЭДС (таблица 3.2) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы (Fe₂₀Co_{23,9}Ni₂₀Cr₁₅)(Al₂₀Ti_{1,1}) (рисунок 3.6а) и [(Fe₂₀Co_{23,9}Ni₂₀Cr₁₅)(Al₂₀Ti_{1,1})]_{98,5}B_{1,5} (рисунок 3.6б) имеют дендритную микроструктуру выделением фазы, богатой Cr и (в меньшей степени) Fe в междендритных областях, и высокой концентрацией Ni, Co и Al – в дендритных.

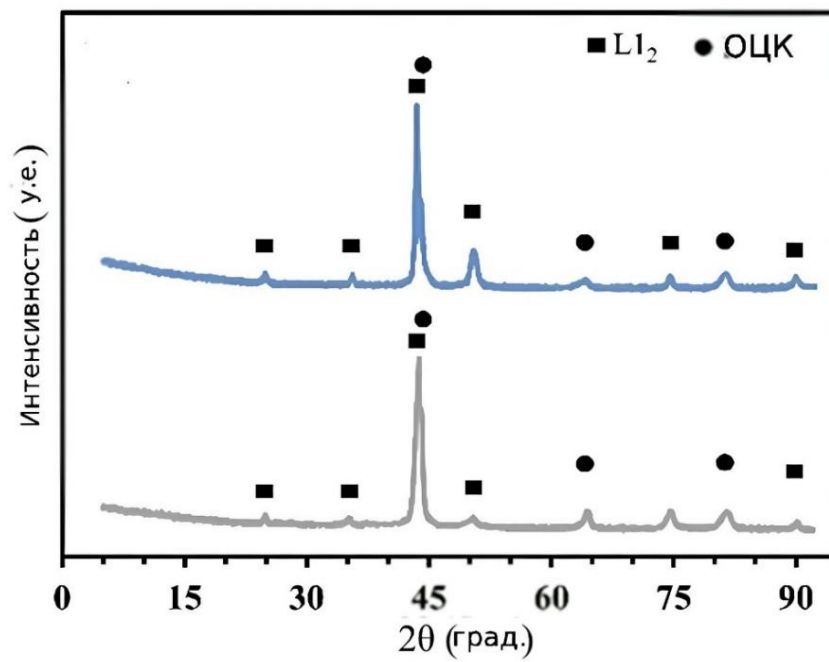


Рисунок 3.5. Дифрактограммы порошков $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ [188]

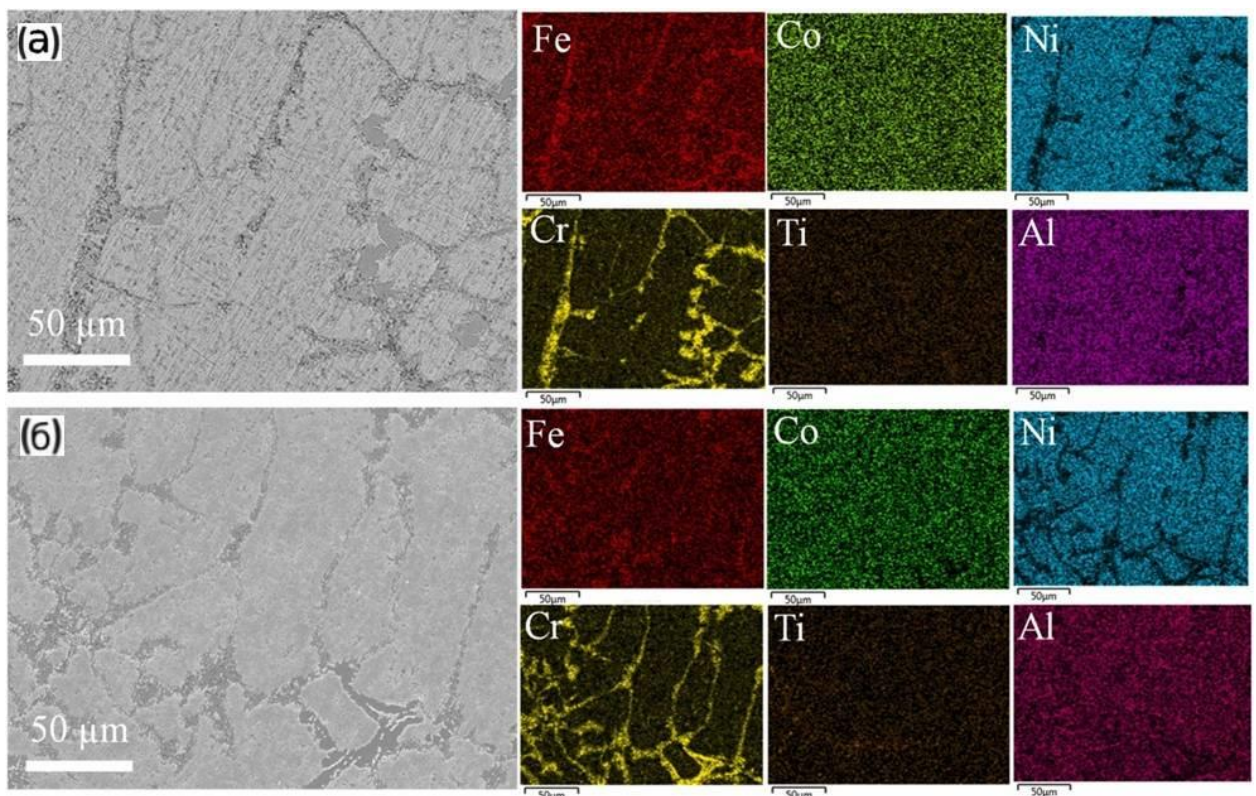


Рисунок 3.6. Изображения СЭМ и ЭДС карты образцов систем $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ (а) и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ (б) [188]

Таблица 3.2. Химический состав литых образцов $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ [188]

Формула	ЭДС зоны	Химический состав (ЭДС, ат. %)						
		Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	B
$(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})$ $(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$	Светлая	20,5	1,08	9,36	17,95	26,45	24,66	-
	Серая	0,59	0,43	88,33	6,81	1,27	2,57	-
$[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})$ $(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$	Светлая	19,23	1,08	8,32	16,78	25,39	27,56	1,64
	Серая	3,02	0,5	84,35	9,42	1,26	1,38	0,07

3.3. Результаты исследования $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$

Спектр РФА с описанием по методу Ле Бейля для порошка ВЭИС $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$, впервые синтезированном в ходе данной работы, представлен на рисунке 3.7. Можно увидеть, что образец кристаллизовался в практически однородной кубической структуре типа γ -латунь D_{82} с небольшими включениями ОЦК (богатой Fe, согласно ЭДС – рисунок 3.8) и ГПУ (богатой Co) фаз.

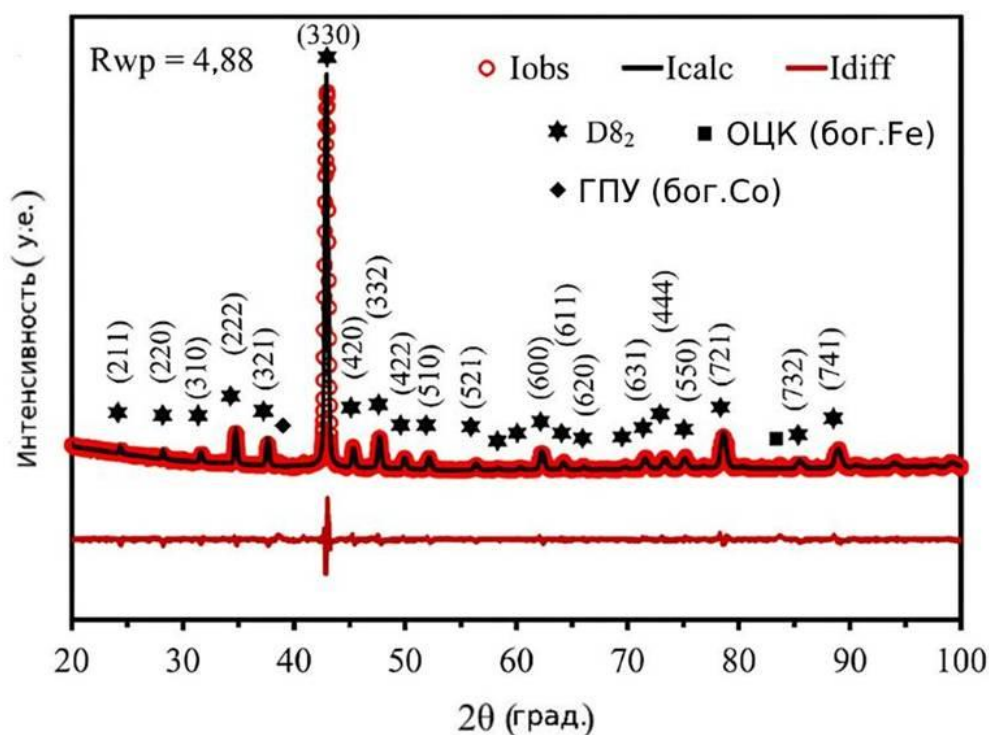


Рисунок 3.7. Дифрактограмма порошков с описанием по методу Ле Бейля для $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ [181]

В структуре γ -латуни атомы Zn занимают октаэдрические позиции, а атомы других металлов заполняют внешние тетраэдрические позиции [180].

Изображения СЭМ порошка ВЭИС, полученного методом шарового помола, показаны на рисунке 3.8. Порошок $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ состоит из частиц неправильной формы, характерной для порошков, полученных методом шарового помола. Размеры частиц находятся в диапазоне от 5 до 40 мкм (средний размер частиц 17,3 мкм). Элементные карты ЭДС указывают на однородное распределение составляющих элементов в $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$, несмотря на незначительные включения частиц с повышенным содержанием Fe и Co.

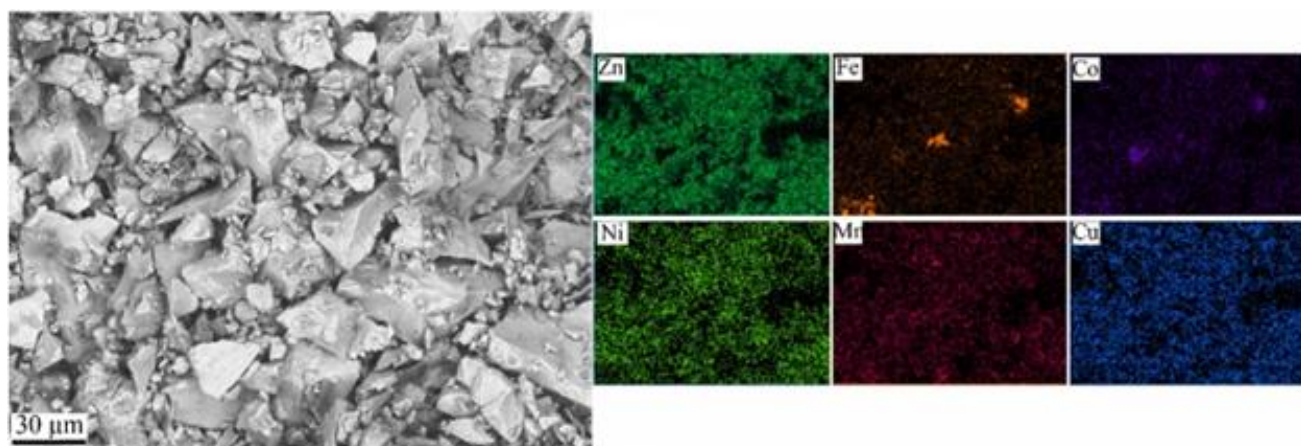


Рисунок 3.8. Изображения СЭМ и соответствующие карты порошков $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ [181]

Анализ результатов ЭДС показал, что сумма атомных долей элементов Ni, Co, Fe, Cu и Mn составляет 25,12% (таблица 3.3), что соответствует составу, необходимому для формирования структуры “ γ -латунь” в системе Co–Zn.

Таблица 3.3. Химический состав образцов (NiCoFeCuMn)Zn₃: порошков ВЭИС (П) и покрытий (Покр) [181]

Формула	Образец	Химический состав (ЭДС, ат. %)						Параметры решетки (Å)
		Zn	Ni	Co	Fe	Cu	Mn	
(CoFeCu NiMn) Zn ₃	П	74,89 ± 1,3	5,91 ± 0,3	4,88 ± 0,4	5,27 ± 0,4	5,79 ± 0,2	3,27 ± 0,2	8.94024(8)
	Покр	69,75 ± 0,9	7,31 ± 0,2	6,42 ± 0,3	6,32 ± 0,4	6,81 ± 0,1	3,39 ± 0,1	—

3.4. Станниды

Станниды — это класс интерметаллических соединений, представляющих собой соединения металлов с оловом. Станниды способны образовывать весьма разнообразные кристаллические структуры. Структура конкретного образца определяется его качественным и количественным составом. Наиболее распространенными являются кубическая и тетрагональная решетки. Ранее станниды не становились объектом исследований, направленных на создание ВЭИС. В ходе проведенной работы выполнено скрининговое исследование, направленное на поиск возможных станнидных ВЭИС (см. таблицу 3.4).

Дифрактограммы образцов составов XSn₂ и X₃Sn₂ показаны на рисунке 3.9. Для образцов с составами XSn₂ спектры очень похожи для всех образцов и в основном указывают на смесь фаз Sn и типа MnSn₂ (рисунок 3.9а). С другой стороны, можно заметить, что образцы со стехиометрическим составом X₃Sn₂ представляют собой довольно чистые (близкие к однофазным) интерметаллические соединения (рисунок 3.9б). Дифрактограмма (FeCoNiMn)₃Sn₂ представляет собой соединение с гексагональной структурой Co₃Sn₂ (P6₃/mmc); параметры решётки увеличены по сравнению с чистым Co₃Sn₂ (a = 4,212 Å, c = 5,270 Å против a = 4,162 Å, c = 5,233 Å у Co₃Sn₂ [189]). С другой стороны, при добавлении Cr для формирования ВЭИС (FeCoMnNiCr)₃Sn₂ наблюдается выделение небольшого количества фаз типа

FeCr и MnSn_2 . Преобладающая часть хрома входит в состав ВЭИС, поэтому небольшое уменьшение содержания Cr может позволить получить чистую фазу $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$.

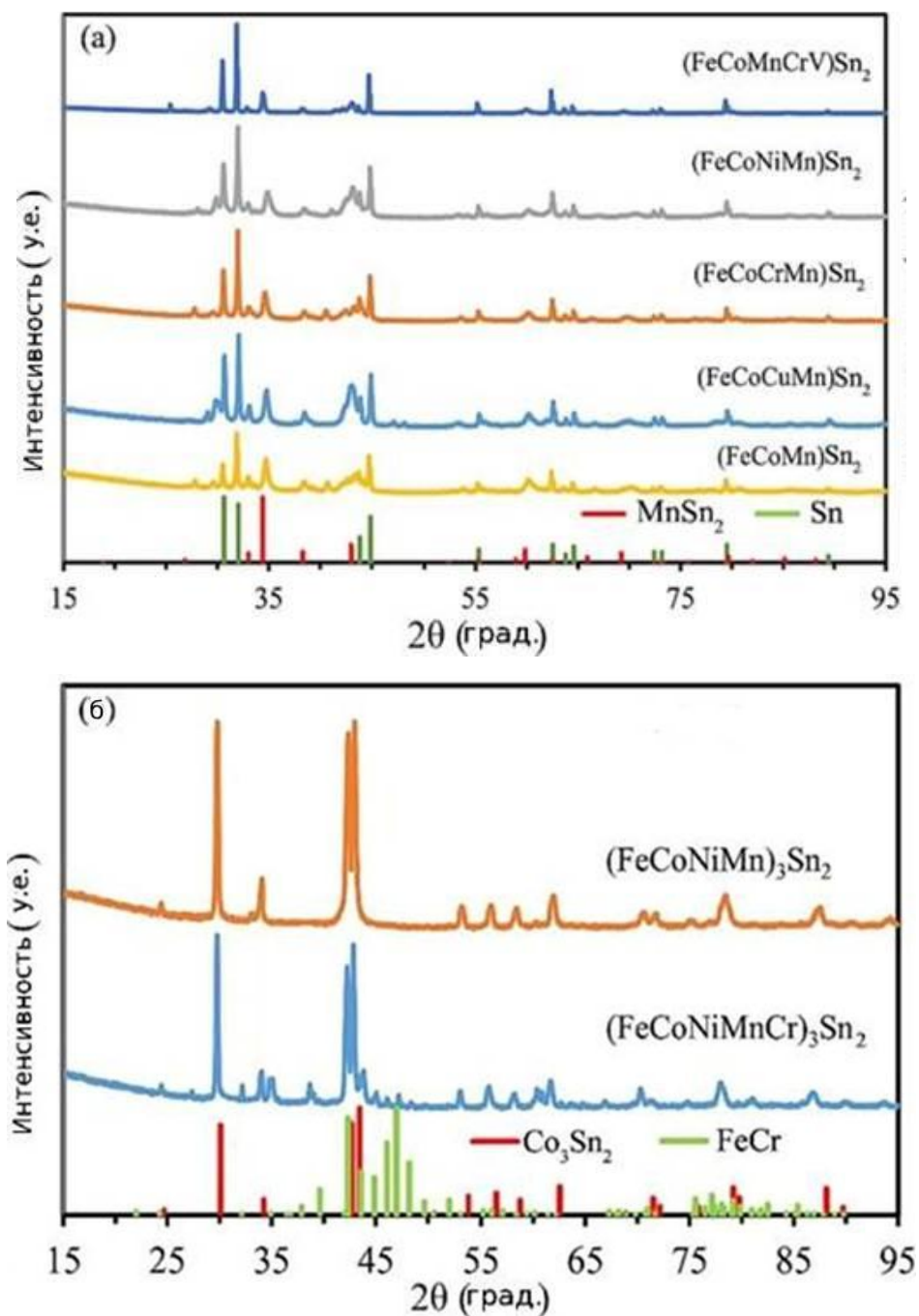


Рисунок 3.9. Дифрактограммы высокоэнтروпийных станнидов со стехиометрическими составами XSn_2 (а) и X_3Sn_2 (б) [189]

Микроструктурный анализ станнидов показывает, что они состоят из зерен размером от 50 до 150 нм.

Для $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ наблюдается заметная сегрегация Cr, Fe и Sn (в меньшей степени), в то время как другие элементы демонстрируют относительно однородное распределение (рисунок 3.10а). С другой стороны, для $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ была получена однородная микроструктура (рисунок 3.10б). Это согласуется с результатами РФА о наличии загрязняющей фазы в $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$. Химический состав (по данным анализа ЭДС) и фазовая структура (по данным анализа РФА) исследуемых образцов представлены в таблице 3.4.

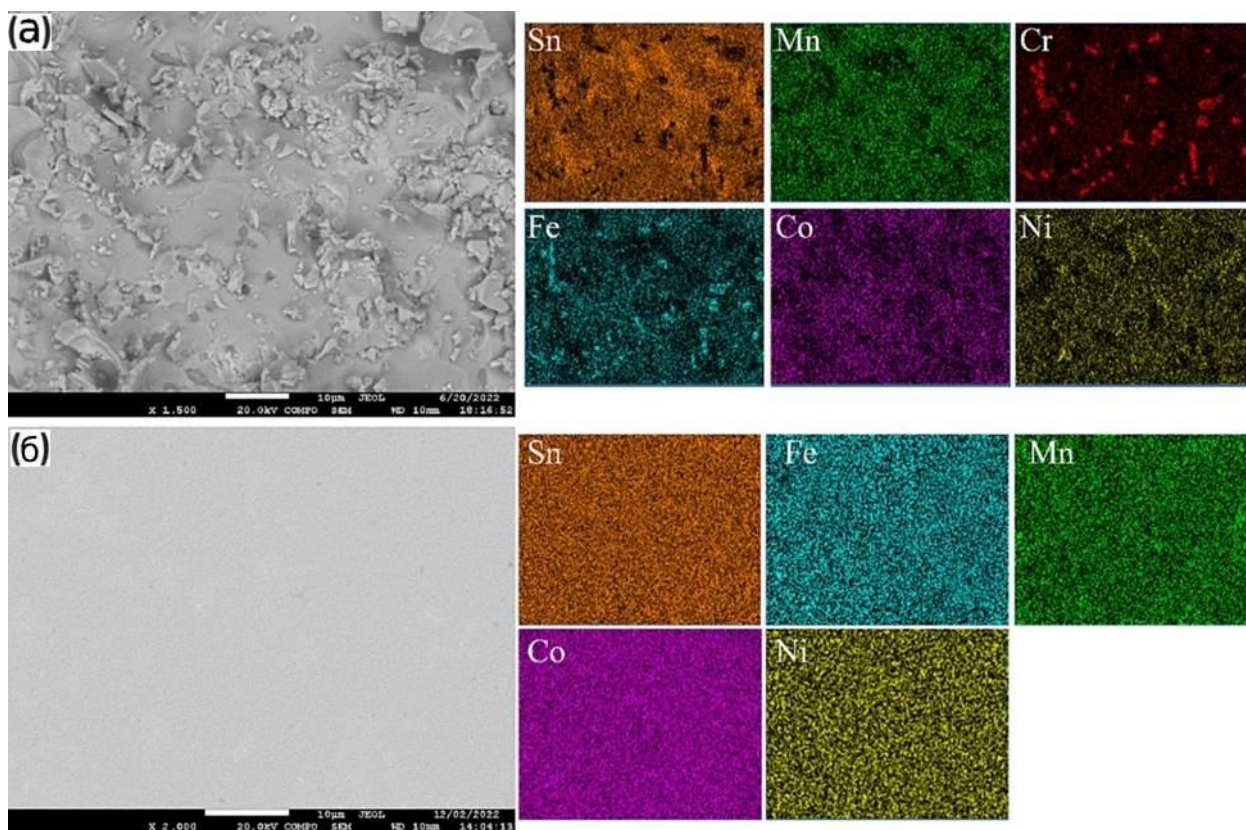


Рисунок 3.10. Изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты образцов $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ (а) и $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ (б) [189]

Таблица 3.4. Химические составы и фазы изученных образцов станнидов [189]

Формулы	Фазы, согласно РФА	ЭДС зоны	Химический состав (ЭДС, ат. %)									
			Sn	Fe	Co	Mn	Cu	Cr	Ni	Al	Ag	V
(FeCo)Sn	(CoFe)Sn + MnSn ₂ (или FeSn ₂)	Светлая	97,29	1,31	1,4							
		Темная	39,36	30,75	29,89							
(FeCoMn)Sn ₂	Sn + MnSn ₂	Светлая (богатая Sn)	69,17	7,23	9,12	12,2						
		Серая	44,47	20,31	19,76	14,16						
(FeCoMnCu)Sn ₂	Sn + MnSn ₂ + Cu ₆ Sn ₅	Светлая (богатая Sn)	71,6	6,25	7,38	8,2	6,56					
		Серая 1 (богатая Cu)	49,57	2,06	9,25	3,29	35,84					
		Серая 2 (богатая FeCo)	41,04	21	21,45	11,19	5,32					
(FeCoMnCr)Sn ₂	Sn + MnSn ₂ + FeCr	Светлая (богатая Sn)	67,51	2,79	7,84	18,93		2,93				
		Серая	42,65	13,81	17,74	13,67		12,13				
		Черная (богатая CrFe)	15,82	35,84	12,1	3,38		32,86				
(FeCoNiMn)Sn ₂	Sn + MnSn ₂	Светлая (богатая Sn)	72,48	4,63	6,66	7,4			8,83			
		Серая	40,69	23,69	18,77	7,3			9,56			
(FeCoMnNiCr) ₃ Sn ₂	Co ₃ Sn ₂ + FeCr	Светлая	41,09	11,24	12,5	12,71		10,82	11,65			
		Богатая FeCr	11,1	21,5	17,04	7,51		33,93	8,92			
(FeCoNiMn) ₃ Sn ₂	Co ₃ Sn ₂	Однородное распределение	40,13	14,98	15,76	14,49			14,64			
(AlFeCoNi)Sn	Sn + Al(NiCo) + CoSn	Светло-серая (богатая Sn)	76,02	1,09	6,69				16,2			
		Темно-серая	51,51	14,73	17,84				15,91			
		Темная (богатая AlCoNi)	1,07	12,02	28,09				17,58	41,24		
(FeNiCuVAg) ₃ Sn	Sn + Ag ₆ Sn ₂ + FeV	Светло-серая (богатая Ag)	28,77	1,49			5,87		4,07		59,58	0,22
		Темно-серая	48,27	6,02			18,97		22,57		2,34	1,82
		Темная (богатая FeV)	16,85	38,76			6,95		9,41		0,3	27,7

3.5. Интерметаллические системы на основе меди и р-элементов

3.5.1. Обоснование возможности синтеза ВЭИС с высокоэнтропийной подрешёткой, образованной р-элементами

В исследованиях высокоэнтропийных фаз ключевое внимание уделяется пониманию причин, по которым одни комбинации элементов формируют стабильные высокоэнтропийные сплавы или соединения, а другие – нет. Было установлено, что простое вычисление конфигурационной энтропии смешения не является достаточным критерием их стабильности. Современные подходы основываются на таких параметрах, как энтальпия смешения, электроотрицательность и атомные радиусы компонентов, при этом особое значение придается сходству электроотрицательностей и размеров атомов. Чем ближе эти характеристики у элементов, тем выше вероятность образования однородной многокомпонентной фазы, тогда как значительные различия способствуют разделению фаз.

К настоящему времени синтезированы и изучены высокоэнтропийные материалы на основе нескольких групп элементов (см. рисунок 3.11):

- переходные металлы (d-элементы) на основе элементов подгруппы железа (сплав Кантора и т.п.);
- тугоплавкие d-элементы;
- благородные d-металлы;
- легкие металлы, к этой группе относятся металлы различных электронных конфигураций, однако следует оговориться, что до настоящего времени исследования в области создания лёгких ВЭС не привели к получению высокоэнтропийных твёрдых растворов;
- редкоземельные элементы (в основном f-элементы).

По преимуществу металлы объединены в эти группы по критериям подобия электронных оболочек, близости атомных радиусов и значений электроотрицательности. Эти, а также более сложные критерии на их основе,

электроотрицательностей показывают, что группа р-элементов по своим характеристикам сопоставима с традиционными группами d-элементов, что позволяет рассматривать её как перспективную основу для формирования высокоэнтропийных интерметаллических соединений.

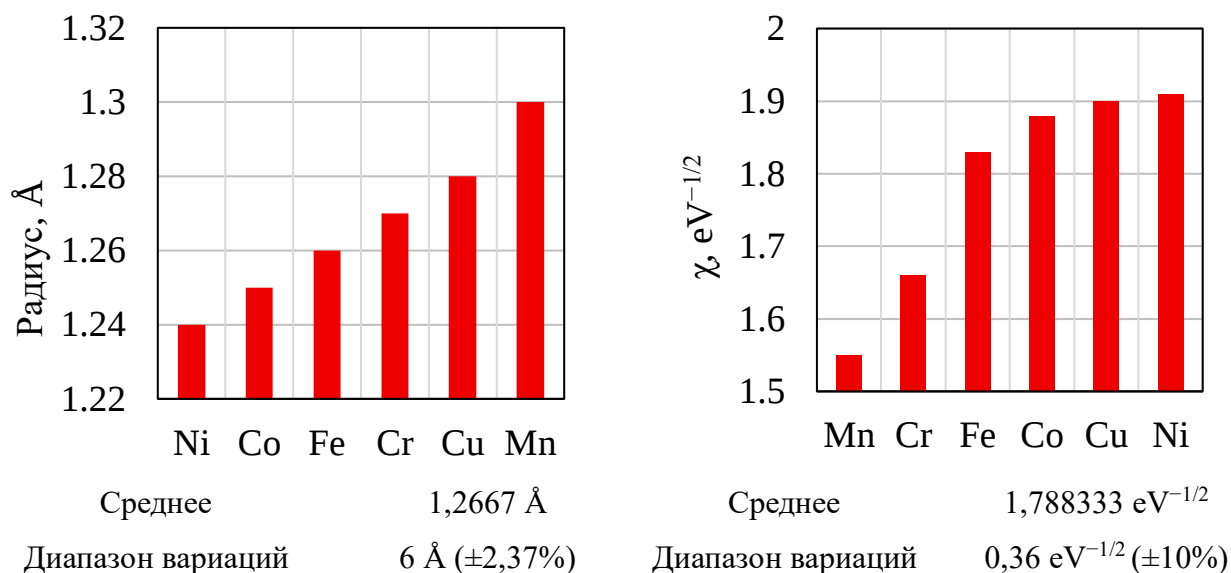


Рисунок 3.12. Анализ ключевых параметров для образования высокоэнтропийной фазы группой d-элементов с участием элементов подгруппы железа

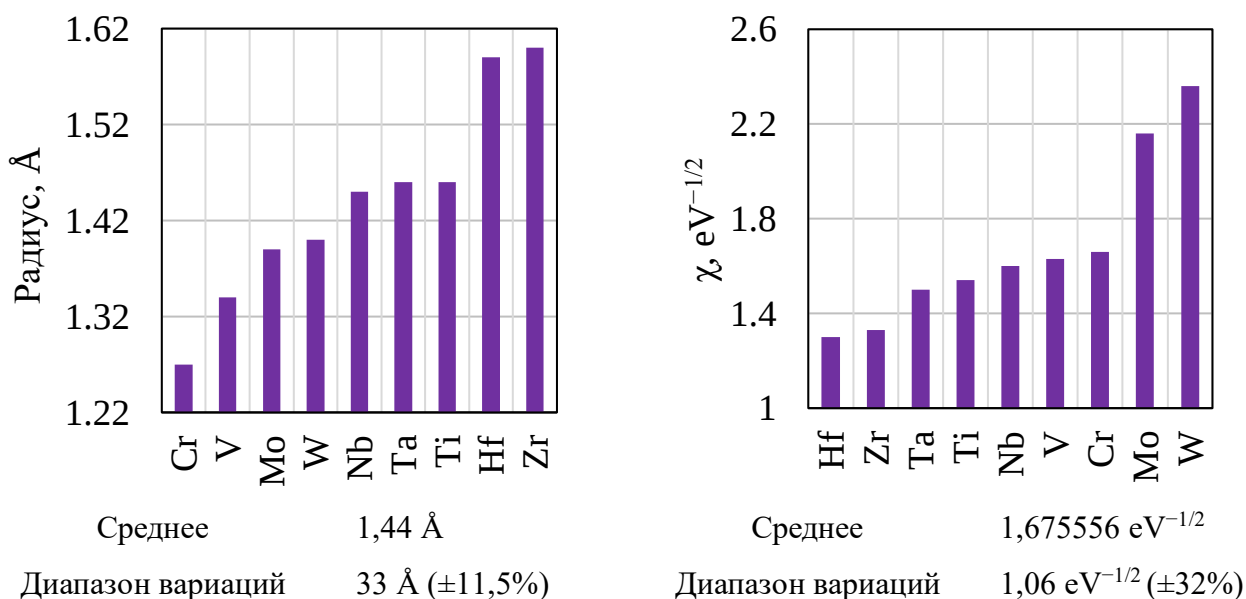


Рисунок 3.13. Анализ ключевых параметров для образования высокоэнтропийной фазы группой тугоплавких d-элементов

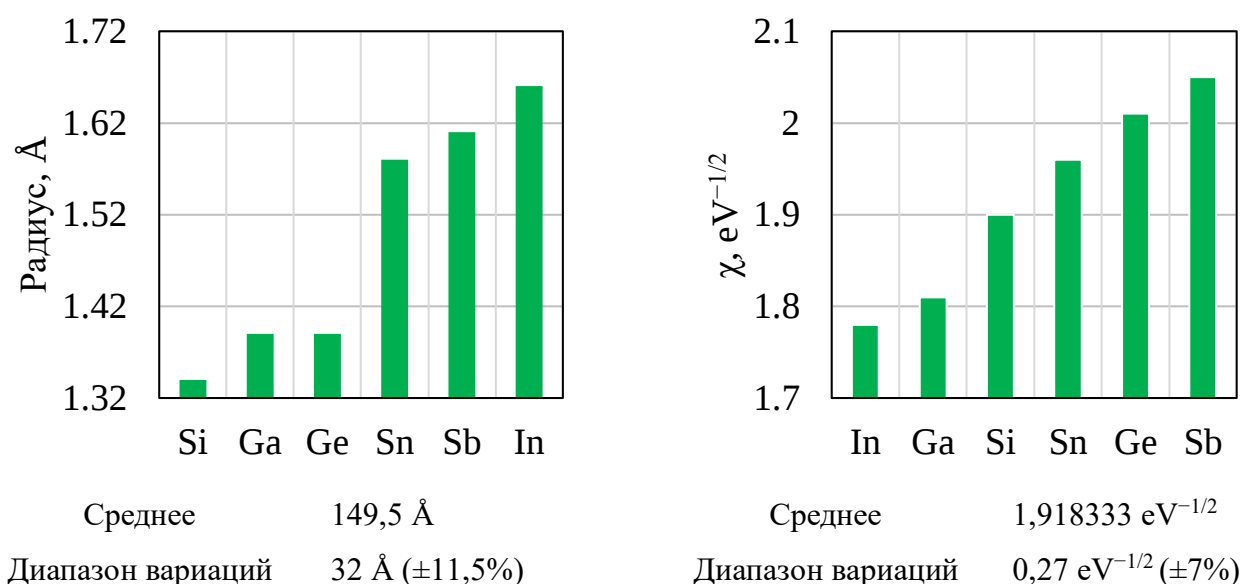


Рисунок 3.14. Анализ ключевых параметров для образования высокоэнтропийной фазы группой p-элементов

Исходя из представленных данных в настоящей работе предпринята попытка расплавного синтеза следующих интерметаллидов: $\text{Cu}_3(\text{InSnSb})$, $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$, $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGe})$, $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$.

3.5.2. Фазовый состав и микроструктурный анализ образцов

Фазовый состав полученных образцов можно оценить по результатам РФА, представленным на рисунке 3.15. Для всех образцов, кроме $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$, были получены относительно чистые однофазные ИС. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3(\text{InSnSb})$ формируется в однофазное ИС с кристаллической структурой прототипа Cu_3Sn (пространственная группа Pmmn). При добавлении четвертого элемента, такого как галлий ($\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$) или германий ($\text{Cu}_3(\text{InSnSbGe})$), структура переходит к гексагональной структуре типа $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ($\text{P6}_3/\text{m}$). В случае с Ga наблюдается незначительное количество Sb-богатой фазы, что подтверждается ЭДС и РФА.

Дифрактограммы $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$ указывает на наличие фракции кубической структуры типа $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ (пространственная группа I-43d) наряду с основной гексагональной фазой $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ ($\text{P6}_3/\text{m}$). $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ также

кристаллизуется в единую гексагональную структуру прототипа $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (пространственная группа $\text{P6}_3/\text{m}$).

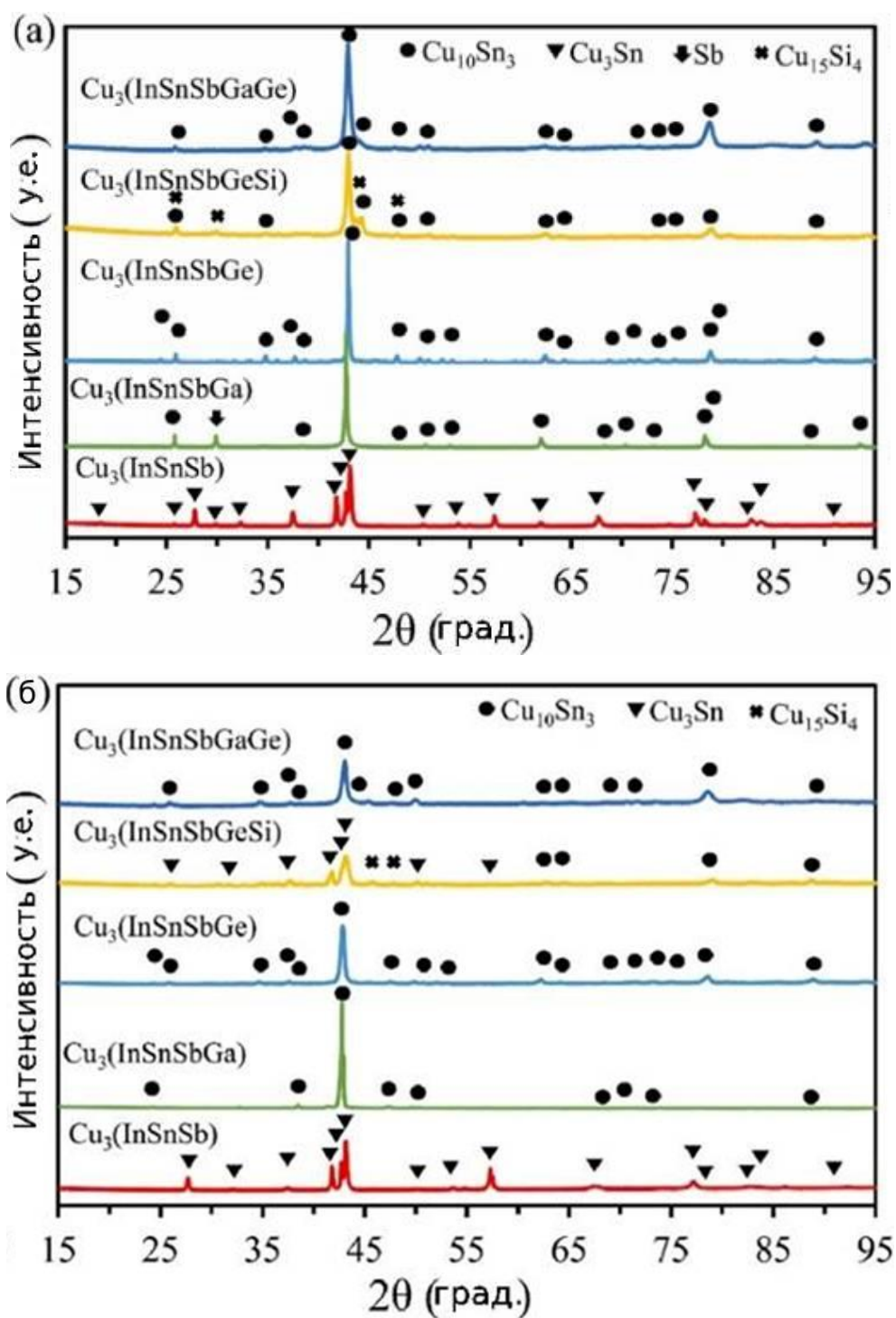


Рисунок 3.15. Дифрактограммы литых (а) и отожженных (б) образцов [190]

Отжиг при 600 °C в течение 4 часов в инертной атмосфере успешно растворил Sb-богатые вторичные фазы и улучшил однородность и чистоту образцов. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$ частично трансформируется в ортогональную структуру прототипа Cu_3Sn (Pmmn), в то время как структура других образцов в процессе отжига сохранилась. Параметры решетки отоженных образцов были определены методом уточнения Ле Бейля (таблица 3.5). Для $\text{Cu}_3(\text{InSnSb})$ можно обнаружить расширение решетки в направлениях b и c, что согласуется с большим атомным радиусом In по сравнению со Sn. Для $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$ наблюдается относительно сильное сжатие решетки в направлении c и незначительное расширение в направлениях a и b. С другой стороны, параметры решетки $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGe})$ и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ немного увеличиваются в направлении c и уменьшаются в направлениях a и b. Можно сделать очевидный вывод, что параметры решетки зависят от атомного радиуса и заполняемости подрешеток составляющими элементами.

На рисунке 3.16 представлены изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты литых образцов. Карты показывают, что элементы в изученных образцах распределены достаточно равномерно. При этом в образце $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$ наблюдается небольшая повышенная концентрация Sb на границах зерен. Можно сделать вывод о том, что получены относительно чистые однофазные образцы (впрочем, в $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$ и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$ вероятно присутствие небольших количеств Sb).

Полученные результаты согласуются с результатами сопоставления данных о радиусах атомов и электроотрицательностях элементов, участвующих в формировании многокомпонентной подрешётки синтезированных фаз, как это показано на рисунке 3.14. Монотонно возрастающие ряды электроотрицательностей и радиусов p-элементов позволяют говорить о взаимозаменяемости их атомов в формирующейся кристаллической решётке и о возможности взаимной компенсации отклонений от средних значений этих величин.

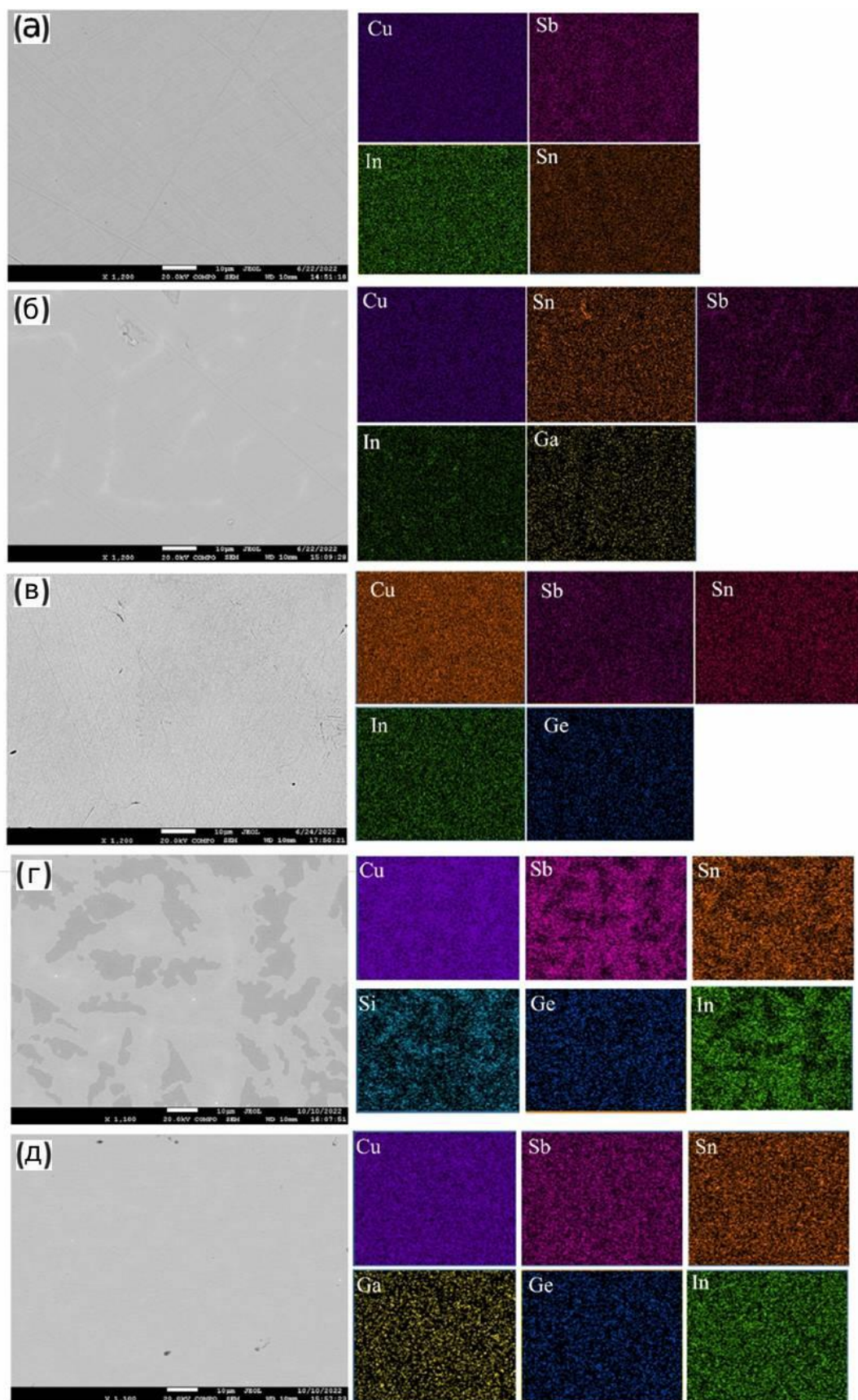


Рисунок 3.16. Изображение СЭМ и соответствующие ЭДС карты образцов $\text{Cu}_3(\text{InSnSb})$ (а), $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$ (б), $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGe})$ (в), $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$ (г) и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ (д) [190]

Таблица 3.5. Химический состав и кристаллические структуры интерметаллидов типа Cu_3X [190]

Формула	Зоны, согласно СЭМ	Химический состав (ЭДС, ат. %) и РФА								Параметры решетки (Å)
		Cu	In	Sn	Sb	Ga	Ge	Si	Фазы (после отжига)	
$\text{Cu}_3(\text{InSnSb})$	Стехиометрический состав	75	8,333	8,333	8,333	—	—	—	Pmmn Cu_3Sn -тип	$a = 4,319$; $b = 5,54$; $c = 4,79$
	Средний	74,88	8,26	8,86	7,99	—	—	—		
$\text{Cu}_3(\text{InSnSbGa})$	Стехиометрический состав	75	6,25	6,25	6,25	6,25	—	—	P63/m $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ -тип	$a = 7,324$; $b = 7,324$; $c = 7,774$
	Средний	73,14	7,78	6,77	5,92	6,38	—	—		
$\text{Cu}_3(\text{InSnSbGe})$	Стехиометрический состав	75	6,25	6,25	6,25	—	6,25	—		$a = 7,288$; $b = 7,288$; $c = 7,894$
	Средний	79,05	5,51	5,46	5,09	—	4,44	—		
$\text{Cu}_3(\text{InSnSbGeSi})$	Стехиометрический состав	75	5	5	5	—	5	5	$\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ -тип (~35%) + Cu_3Sn -тип (~58%) + $\text{Cu}_{15}\text{Si}_4$ -тип (~7%)	---
	Средний	74,75	4,62	5,25	5,1	—	5,07	5,2		
	Светло-серая	72,71	6,37	6,43	6,87	—	4,55	3,07		
	Темно-серая	77,74	1,25	2,93	2,11	—	5,97	10		
$\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$	Стехиометрический состав	75	5	5	5	5	5	—	P63/m $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ -тип	$a = 7,294$; $b = 7,294$; $c = 7,897$
	Средний	75,24	5,13	5,11	5,26	4,42	4,85	—		

3.6. Интерметаллиды со структурой сплавов Гейслера

Сплавы Гейслера представляют собой тройные интерметаллические соединения с кристаллической структурой ГЦК и с химической формулой Cu_3X , где X и Y являются d-металлами, а Z – обычно p-элемент (как правило III или IV групп Периодической системы). Здесь представлены результаты исследований

фазовых и структурных характеристик, следующих изученных ВЭИС со структурой сплавов Гейслера: $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$, и $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$.

Дифрактограммы, полученных в ходе выплавки и последующего отжига ($900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов) образцов $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$, показаны на рисунке 3.17. В образцах ВЭИС $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ (как в литых, так и в отожженных) обнаруживаются три выраженных пика (220), (400) и (422). Известно, что эти пики Брэгга общие для неупорядоченной фазы ОЦК (A2) и упорядоченной фазы L_{21} . Эти пики присутствуют в спектре $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, но отсутствуют в спектрах литого $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, для которого результаты РФА могут интерпретироваться как смесь фаз B2 и ГЦК. После отжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов структура B2 трансформируется в неупорядоченную ОЦК структуру, при этом яркие пики структуры ГЦК все еще присутствуют. Это указывает на возможное существование перехода от порядка к беспорядку в $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$. Можно сделать вывод, что $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ предпочтительно кристаллизуется в упорядоченную структуру L_{21} , в то время как $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ кристаллизуется с образованием упорядоченной структуры B2, которая при отжиге переходит в неупорядоченную ОЦК (A2) структуру. Наличие вторых пиков рядом с (220), (400) и (422) характерно и для $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$. Это указывает на наличие второй фазы. Пики этой фазы не наблюдаются рядом с (111) и (200), либо из-за их низкой интенсивности, либо из-за неупорядоченной природы этой второй фазы. Отжиг, похоже, не вызывает заметного упорядочения в $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$.

$\text{Co}_3(\text{FeNiMnCu})\text{Al}$ демонстрирует двухфазную структуру ОЦК+ГЦК как в литом, так и в отожженном состояниях. Процентное содержание каждой фазы было определено методом Ле Бейля и представлено в таблице 3.6.

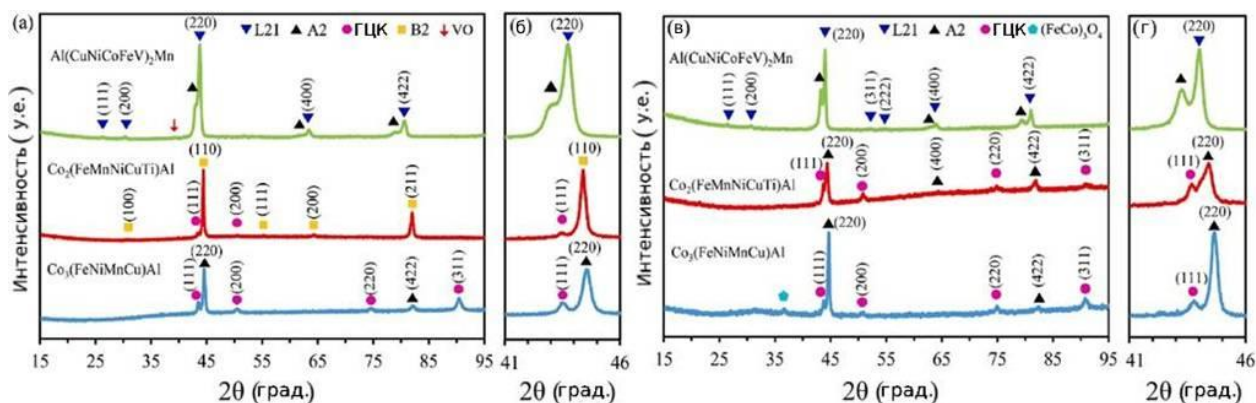


Рисунок 3.17. Дифрактограммы литых (а, б) и отожженных (в, г) образцов [191]

Изображения СЭМ и соответствующие карты ЭДС образцов $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ показаны на рисунке 3.18. Изображение СЭМ литого $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ (рисунок 3.18а) указывает на сегрегацию Al (более тёмные области). После отжига достигается более однородное распределение составляющих элементов, однако включения все еще присутствуют в микроструктуре образца (рисунок 3.18б). Точечный ЭДС анализ показал, что эти включения богаты Co, Mn и Cu, и бедны Al по сравнению с составом матрицы (таблица 3.6). Судя по РФА анализу, выделения могут быть богатой CoMnCuAl ГЦК фазой, в то время как матрица представляет собой упорядоченную структуру B2, которая переходит в неупорядоченную A2 структуру при отжиге при 900 °C.

Для $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ в литом состоянии наблюдается сегрегация Cu (области со светлым контрастом), в то время как другие элементы демонстрируют относительно однородное распределение (рисунок 3.18в). Высокотемпературный отжиг устраняет сегрегацию Cu в $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и обеспечивает однородную микроструктуру (рисунок 3.18г).

Для $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ С наблюдается сегрегация как в литом, так и в отожженном состояниях (рисунок 3.18д). Светло-серые области богаты Co и бедны Al, в то время как тёмно-серые бедны Co и богаты Al. После отжига ширина светло-серых областей (бедных Al, вероятно с ГЦК структурой)

уменьшается (рисунок 3.18е), и они выглядят как полосы внутри серой матрицы (А2).

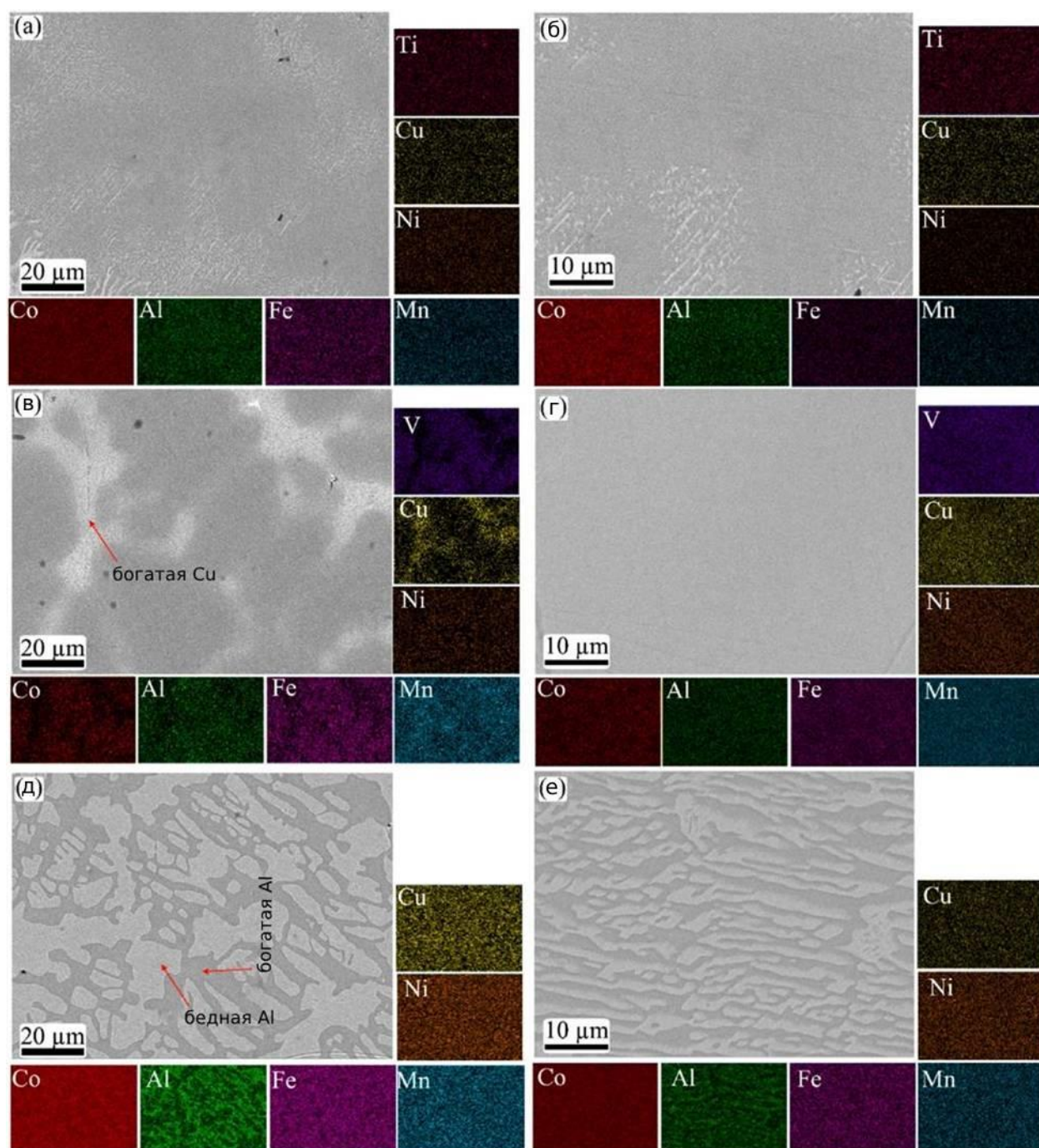


Рисунок 3.18. Изображения СЭМ и соответствующие карты ЭДС для литого (а) и отожженного (б) $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, литого (в) и отожженного (г) $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, и литого (д) и отожженного (е) $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ [191]

Таблица 3.6. Химический состав литого (Л) и отжженного (О) образцов соответственно [191]

Формула	ЭДС зоны	Химический состав (ЭДС, ат. %)								Параметры решетки (Å)
		Co	Fe	Mn	Ni	Cu	Ti	V	Al	
$\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$	Матрица (Л)	50,41	5,34	5,97	4,68	5,5	3,52	–	24,59	–
	Включ. (Л)	54,58	5,28	8,14	4,37	10,06	5,26	–	12,3	
	Матрица (О)	52,64	5,04	4,77	5,49	4,47	3,41	–	23,91	$a_{\text{A2}} = 2,885$
	Включ. (О)	59,68	6,04	6,81	5,09	10,98	1,46	–	9,93	$a_{\text{ГЦК}} = 3,567$
$(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$	Матрица (Л)	12,97	13,15	21,84	9,52	5,53	–	12,29	24,7	–
	Включ. (Л)	4,23	4,5	30,9	8,15	29,12	–	1,99	21,1	
	Матрица (О)	10,39	10,23	25,74	10,4	10,04	–	10,15	23,04	$a_{\text{L12}} = 5,817$
$\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$	Светло- серая (Л)	66,37	5,35	4,06	4,64	4,79	–	–	14,8	–
	Темно- серая (Л)	57,79	4,27	3,55	5,27	3,85	–	–	25,26	
	Светло- серая (О)	68,37	5,63	3,83	4,72	6,2	–	–	11,23	$a_{\text{ГЦК}} = 3,586$
	Темно- серая (О)	51,69	4,53	3,72	6,67	3,21	–	–	30,18	$a_{\text{A2}} = 2,87$

3.7. Результаты исследования системы FeNiCrV-TiNb

Система FeNiCrV-TiNb представляет собой основу перспективного многокомпонентного сплава, который сочетает в себе свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) и интерметаллидов.

Спектры РФА ВЭИС FeNiCrV-TiNb (рисунок 3.19) могут быть описаны исходя из предположения о наличии в системе одной гексагональной фазы C14 Лавеса (прототип MgZn_2 , $P6_3/mmc$).

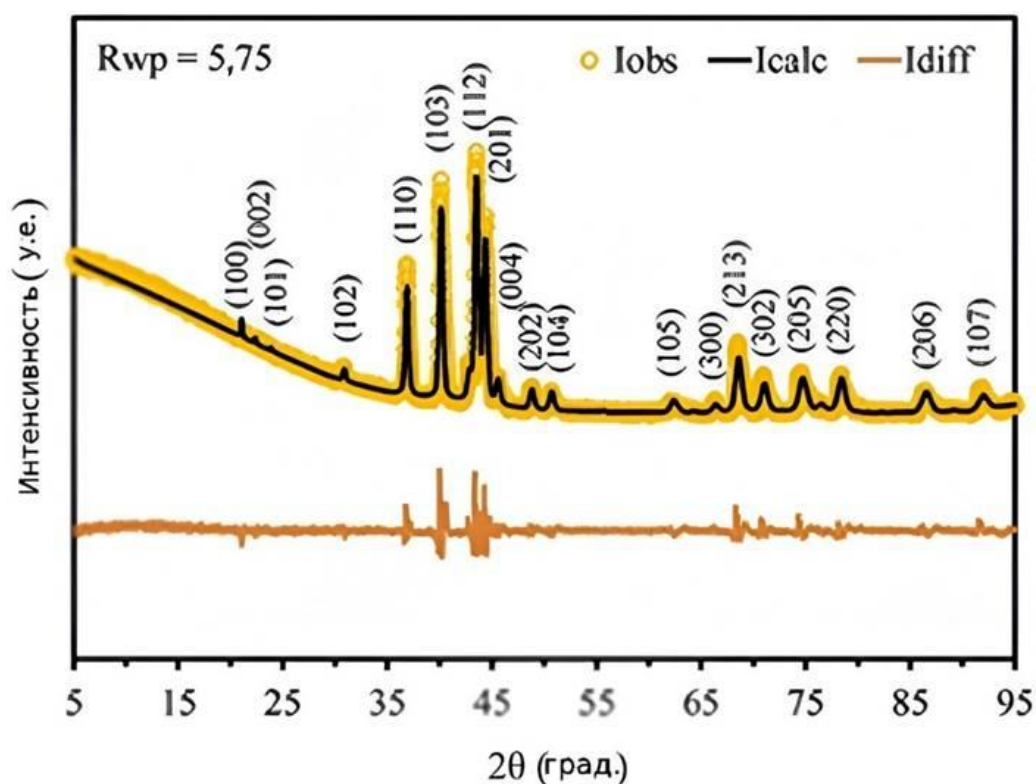


Рисунок 3.19. Дифрактограмма с описанием по методу Ле Бейля для FeNiCrV-TiNb [192]

В то же время при СЭМ исследовании FeNiCrV-TiNb демонстрирует сложную многокомпонентную структуру, включающую как преобладающие области, идентифицируемые как C14, так и другие интерметаллиды. В образце наблюдается дендритная микроструктура с размером дендритов от 10 до 20 мкм. В основной фазе FeNiCrV-TiNb также наблюдается сегрегация: серые области, обогащенные Ti, Ni и V (в меньшей степени), и светлые области, обогащенные Nb и Cr (рисунок 3.20). Fe демонстрирует относительно однородное распределение. Явная сегрегация элементов, предположительно занимающих подрешетки А и В, приводит к формированию гексагональной фазы Лавеса (структура C14) с изменяющимся на микроуровне химическим составом и, вероятно, немного отличающимися на различных участках параметрами решетки. Таблица 3.7 демонстрирует результаты изучения состава и структуры образца FeNiCrV-TiNb.

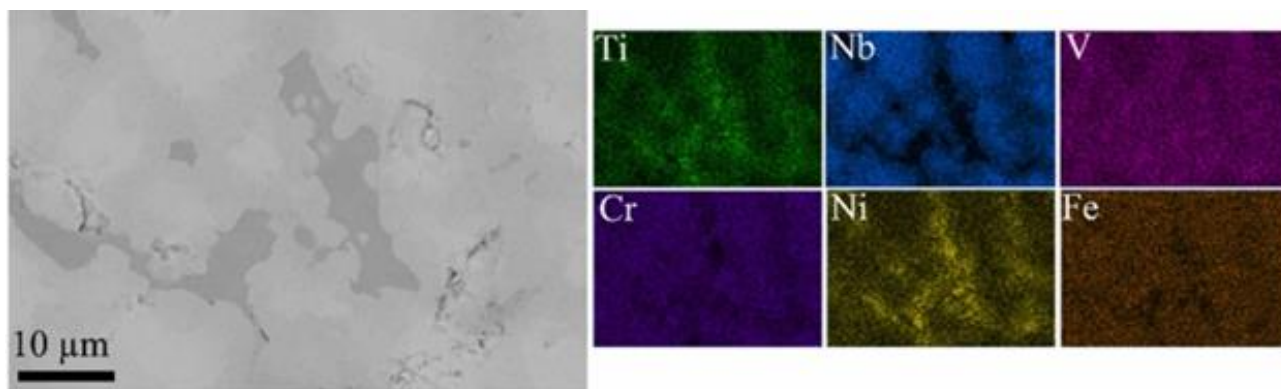


Рисунок 3.20. Изображение СЭМ и соответствующие карты для FeNiCrV-TiNb [192]

Таблица 3.7. Результаты изучения состава и структуры образца FeNiCrV-TiNb [192]

Формула	Тип кристаллической решётки	Химический состав (ЭДС, ат. %)						Параметры Решетки (Å)	
		Ti	Fe	Ni	Cr	Nb	V	$a = b$	c
FeNiCrV-TiNb	C14 (фаза Лавеса)	15,63	16,98	16,49	17,75	16,67	16,48	4,879	7,962

3.8. Результаты исследования (FeNiCoCrMn)(MoCr)

Состав системы (FeNiCoCrMn)(MoCr) позволяет рассчитывать на то, что полученный материал этого состава будет обладать перспективным сочетанием механических, коррозионных и термических свойств, что делает его перспективным для применения в экстремальных условиях, таких как высокие температуры, агрессивные среды и механические нагрузки.

Кристаллическая структура (FeNiCoCrMn)(MoCr) может быть описана, исходя из предположения о наличии одной σ -фазы ($D8_h$, прототип FeCr, $P42/mnm$ (рисунок 3.21, таблица 3.8). Карты СЭМ и ЭДС указывают на практически однородное распределение составляющих элементов в образце ВЭИС (FeNiCoCrMn)(MoCr) (рисунок 3.22), несмотря на незначительные сегрегации Mo и Ni, что соответствует его однофазной структуре.

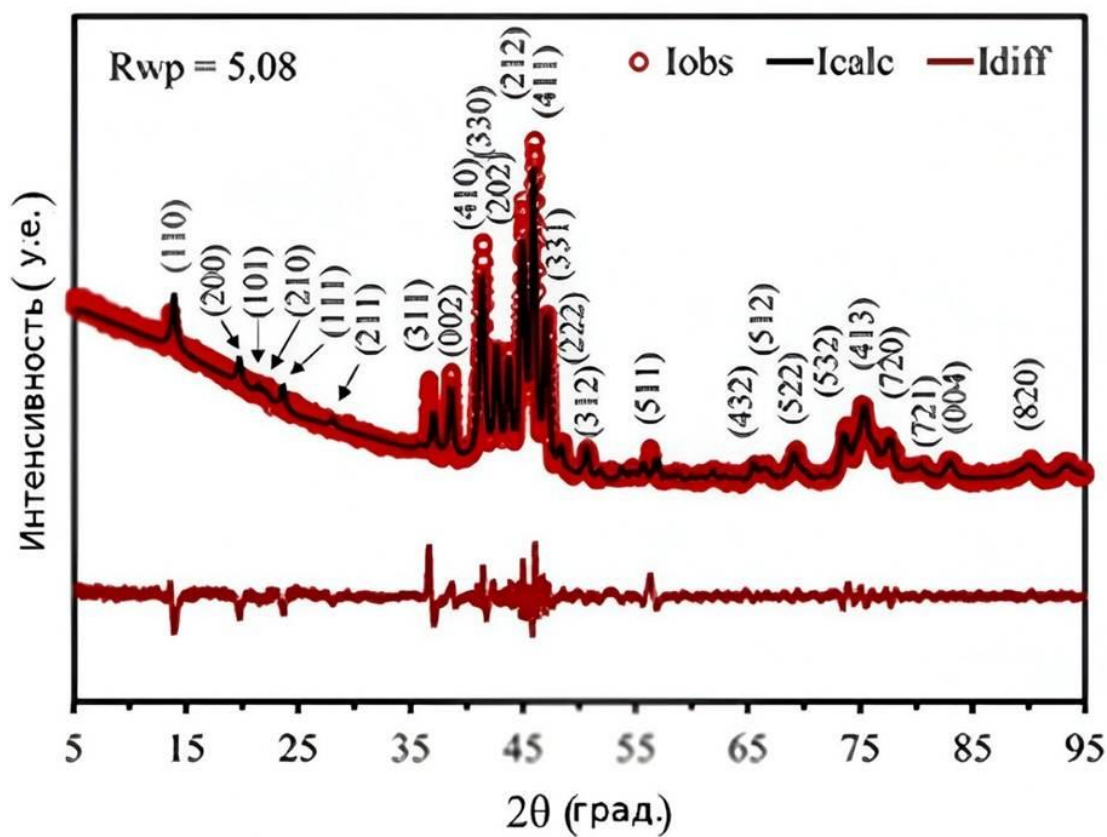


Рисунок 3.21. Дифрактограмма с описанием по методу Ле Бейля для $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$ [192]

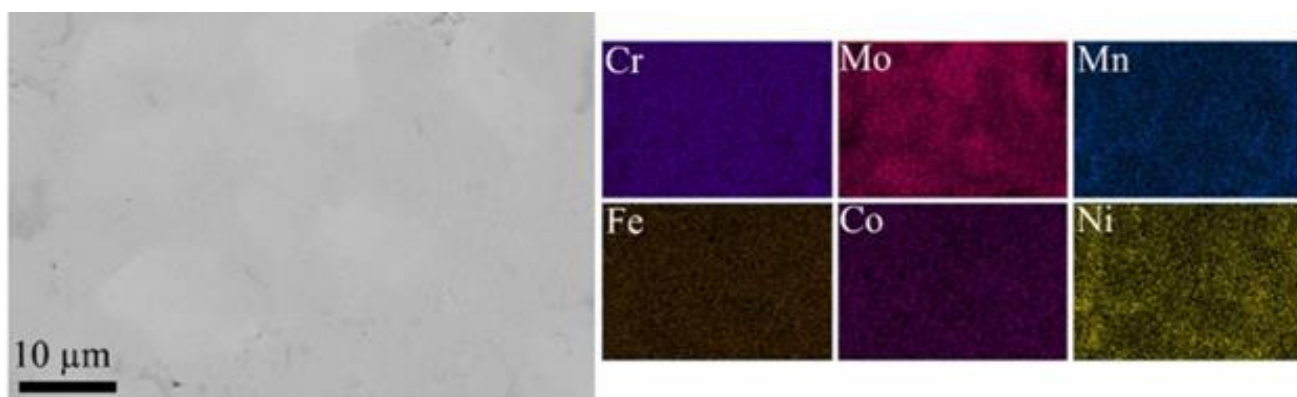


Рисунок 3.22. Изображения СЭМ и соответствующие карты для $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$ [192]

Таблица 3.8. Результаты изучения состава и структуры образца (FeNiCoCrMn)(MoCr) [192]

Формула	Структура	Химический состав (ЭДС, ат. %)						Параметры решетки (Å)	
		Fe	Co	Ni	Mn	Cr	Mo	$a = b$	c
(FeNiCoCrMn)- (MoCr)	σ (D8 _b)	11,09	11,7	12,01	9,52	33,65	22,03	8,994	4,667

3.9. Критерий устойчивости ВЭИС

Разработка априорных количественных критериев возможности получения стабильного высокоэнтропийного интерметаллида является необходимым условием для целенаправленного конструирования таких материалов и сокращения объёма трудоёмких экспериментальных поисков. В отличие от обычных интерметаллидов, где фазовое состояние и устойчивость можно предсказать на основе бинарных или тернарных диаграмм состояния, высокоэнтропийные интерметаллические структуры характеризуются многокомпонентностью и сложной организацией подрешёток. Именно эта специфика делает невозможным прямое использование известных критериев, предложенных ранее для высокоэнтропийных сплавов на основе твёрдых растворов замещения или даже для высокоэнтропийной керамики. Указанные подходы опираются на усреднённые параметры (разброс атомных радиусов, термодинамические показатели смешения, энтропийные и энтальпийные вклады), релевантные системы с единообразной кристаллической решёткой и относительно однородным распределением химических связей. Однако для ВЭИС критически важно учитывать наличие двух или нескольких неэквивалентных подрешёток, в которых атомы различных элементов располагаются не случайным образом, а с выраженной селективностью, определяющей стабильность упорядоченной структуры.

Следовательно, количественные критерии предсказания стабильности ВЭИС должны по необходимости включать параметры, отражающие как

межподрешётчные, так и внутриподрешётчные взаимодействия. Прежде всего, существенное значение имеет разность электроотрицательностей элементов, образующих разные подрешётки, поскольку именно этот фактор определяет степень ионно-ковалентного вклада в устойчивость интерметаллической связи и склонность системы к упорядочению. Не менее важным является разброс электроотрицательностей внутри многокомпонентной подрешётки, так как чрезмерный разброс ведёт к локальным искажениям электронной плотности и, как следствие, к термодинамической неустойчивости фазы. Аналогично необходимо учитывать соотношение металлических радиусов элементов, распределяющихся по разным подрешёткам, что влияет на согласование кристаллической решётки и возможность формирования упорядоченной структуры. При этом разброс радиусов внутри одной подрешётки определяет величину упругих искажений и может ограничивать стабильность однофазного состояния.

Ключевым моментом является также учёт характеристик “базовой” структуры, которая задаётся бинарными (в простейшем случае) интерметаллидами, формирующими прототип исследуемого ВЭИС. Параметры таких бинарных соединений (в частности соотношение электроотрицательностей и радиусов атомов) образуют фундамент для расчёта априорных критериев. В случае использования нескольких бинарных аналогов необходимо рассматривать усреднённые значения их показателей, поскольку именно они отражают статистический вклад каждого соединения в формирование многокомпонентной высокоэнтропийной структуры. Такой подход позволяет связать микроуровневые особенности химического взаимодействия и геометрии решётки с макроскопической устойчивостью системы.

Полученные в ходе нашей работы, а также представленные в литературе данные о ВЭИС, были проанализированы с использованием критериев, основу которых составляют рассчитанные значения моментов второго порядка (квадратов отклонения от заданной точки – M_2) для двух параметров:

– разности электроотрицательностей (по Полингу) атомов, образующих подрешётку b (образованную одним элементом) и атомов, образующих многокомпонентную подрешётку a (χ_b и $\chi_{a,i}$ соответственно);

– отношения металлических радиусов (по данным справочника [193]) атомов, образующих подрешётку b и атомов, образующих подрешётку a (r_b и $r_{a,i}$ соответственно):

$$A_i = \chi_b - \chi_{a,i} \quad (3.1)$$

$$B_i = \frac{r_b}{r_{a,i}} \quad (3.2)$$

где χ_b , $\chi_{(a,i)}$ — электроотрицательность (по Полингу) атомов, образующих подрешётку b (образованную одним элементом) и атомов, образующих многокомпонентную подрешётку a . r_b , $r_{(a,i)}$ — металлические радиусы атомов, образующих подрешётку b и атомов, образующих многокомпонентную подрешётку a .

Аналогичные базовые параметры рассчитываются на основе средних арифметических электроотрицательностей и радиусов исходя из справочных данных о представленных в литературе бинарных соединениях, обладающих ожидаемой структурой:

$$A_{\text{баз}} = \chi_b - \chi_{\text{баз}} \quad (3.3)$$

$$\chi_{\text{баз}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1} \chi_{a_{\text{баз}},j} \quad (3.4)$$

$$B_{\text{баз}} = \frac{r_b}{r_{\text{баз}}} \quad (3.5)$$

$$r_{\text{баз}} = \frac{1}{n} \sum_{j=1} r_{a_{\text{баз}},j} \quad (3.6)$$

где $A_{\text{баз}}$, $B_{\text{баз}}$ — базовые расчетные параметры: разность электроотрицательностей и отношение радиусов между элементом подрешетки b и средними значениями для базовых соединений. $\chi_{\text{баз}}$, $r_{\text{баз}}$ — средняя арифметическая электроотрицательность и металлический радиус

элементов подрешетки а в бинарных соединениях-прототипах, а $\chi_{a_{\text{баз}},j}$, $r_{a_{\text{баз}},j}$ — электроотрицательность и металлический радиус n-го элемента в базовых бинарных соединениях.

К примеру, при расчёте базовых параметров для ВЭИС (FeCoNiMnCu)Zn₃ учитывается, что ожидаемую структуру γ -латуни образуют соединения железа, меди и никеля с цинком. Соответственно, для расчёта базовых параметров мы используем усреднённые значения разностей электроотрицательностей этих элементов с цинком и отношения радиусов этих элементов и цинка. В системах Cu₃X базовой структурой будет являться только ИС меди и олова, поэтому при расчёте базовых параметров используются электроотрицательности и радиусы только Sn и Cu.

Опираясь на полученные таким образом значения, итоговые параметры рассчитываются по формулам, учитывающим концентрации компонентов многокомпонентных подрешёток ($c_{a,i}$):

$$M_2(A_{\text{баз}}) = \sum_{i=1} c_{a,i} (A_i - A_{\text{баз}})^2 \quad (3.7)$$

$$M_2(B_{\text{баз}}) = \sum_{i=1} c_{a,i} (B_i - B_{\text{баз}})^2 \quad (3.8)$$

Результаты расчёта этих параметров для ряда изученных ВЭИС с двумя подрешётками, одна из которых имеет многокомпонентный эквимольный состав представлены на рисунке 3.23. Кружочки относятся к составам, которые сформировали однофазные образцы, а квадратики соответствуют полифазным образцам.

Анализируя данные на рисунке, можно сделать следующие выводы:

1. Параметр, отражающий соотношение радиусов, позволяет вполне надёжно отделить системы, образующие однофазные ВЭИС от систем, в которых это не наблюдается. Граница областей этих составов вероятно проходит при $M_2(B_{\text{баз}}) \approx 0,0055$ с наклоном вниз при увеличении значения $M_2(A_{\text{баз}})$.

2. Имеющиеся экспериментальные данные не позволили оценить

аналогичную границу для параметра $M_2(A_{\text{баз}})$ несмотря на то, что теоретические соображения позволяют уверенно прогнозировать её наличие. Это связано с особенностями имеющегося массива экспериментальных данных. Подбор состава экспериментальных систем изначально предполагал выбор элементов электроотрицательности и радиусы атомов которых достаточно близки (с целью повышения вероятности успешного синтеза). Этим же объясняется небольшое количество полифазных образцов по сравнению с числом однофазных, представленных на рисунке.

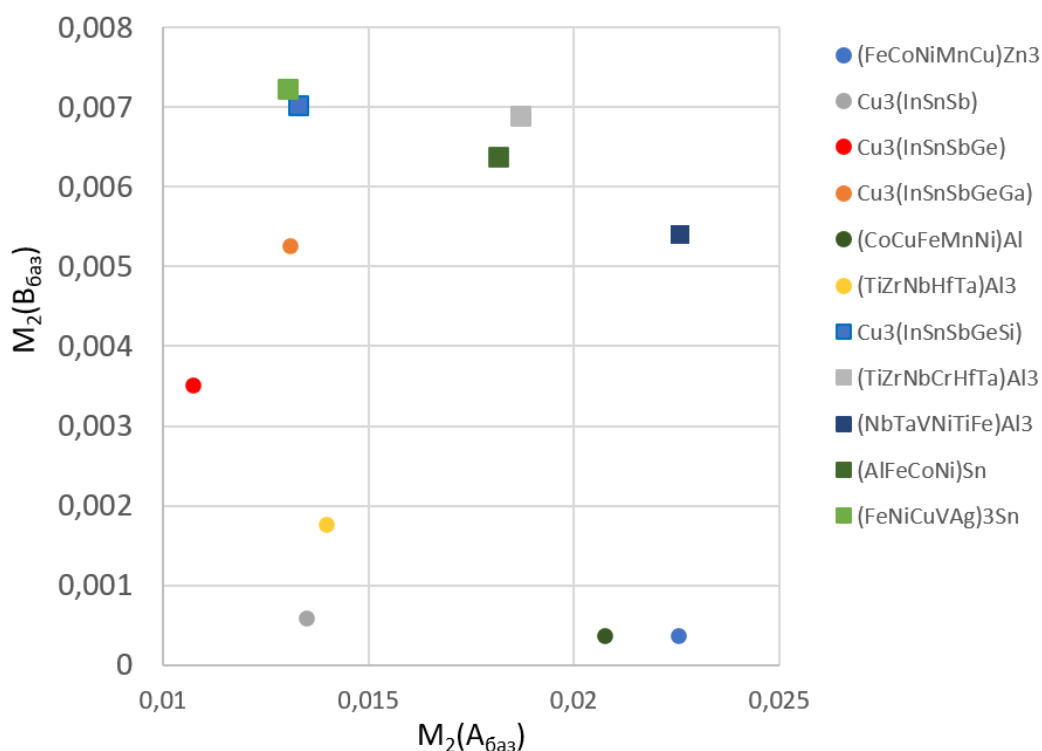


Рисунок 3.23. Результаты расчёта предлагаемых параметров для ряда структур с двумя подрешётками, одна из которых имеет многокомпонентный эквимолярный состав. Символ ● обозначает однофазные ВЭИС; ■ обозначает полифазные составы изученных образцов

Дальнейшее развитие исследований в области ВЭИС и соответствующее накопление экспериментальных данных об устойчивости различных их составов позволит накопить достаточно данных, чтобы более чётко ограничить область возможного существования ВЭИС.

Выводы по главе 3

Представлены результаты синтеза, изучения состава и структуры образцов высокоэнтропийных интерметаллидов, включая алюминиды, алюминиды-титаниды, система на основе цинка, станниды, системы на основе меди и р-элементов, сплавы Гейслера, а также системы (VCrNiFe)(TiNb) и (FeNiCoCrMn)(MoCr).

Впервые синтезированы ряд ВЭИС (в том числе станниды, ВЭИС с подрешёткой на основе цинка, ВЭИС с подрешёткой на основе меди), принадлежащих в том числе структурным типам, ВЭИС для которых ранее получены не были.

Впервые синтезированы высокоэнтропийные соединения (интерметаллиды), в которых высокоэнтропийную подрешётку образуют р-элементы.

Подтверждены составы и изучены кристаллические структуры полученных соединений. Проанализированы результаты исследования фазовой чистоты синтезированных соединений и предложены пути её повышения (для случаев, когда были получены полифазные образцы).

Анализ результатов выполненных работ позволил предложить и верифицировать критерий стабильности ВЭИС, отличающийся от ранее разработанных критериев, используемых для прогнозирования возможности образования твёрдых растворов в ВЭС.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСЕГРЕГАЦИИ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДАХ

Сегрегация элементов в многокомпонентных материалах, таких как ВЭИС, представляет собой процесс, который может существенно влиять на их свойства. Сегрегация может быть вызвана различными факторами, такими как температура, состав материала, особенности микроструктуры и внешние воздействия [194, 195].

Температура является одним из ключевых факторов, влияющих на сегрегацию. При высоких температурах ускоряется диффузия, что может способствовать сегрегации, и вместе с тем при высоких температурах энтропийные эффекты могут подавлять этот процесс [196]. Состав материала также играет важную роль: элементы с высокой разницей в размерах атомов или энергиях связи более склонны к сегрегации [197]. Например, в системах, содержащих элементы с существенно различной электроотрицательностью, могут возникать сильные взаимодействия, приводящие к образованию локализованных структур.

Границы зерен и дислокации создают предпочтительные места для сегрегации [198]. Внешние воздействия, такие как механические напряжения, радиация или химические реакции, могут усиливать или подавлять сегрегацию [199].

Последствия сегрегации могут быть как положительными, так и отрицательными. С одной стороны, сегрегация может повышать прочность границ зерен и улучшать определённые механические характеристики. С другой стороны, она может привести к хрупкому разрушению и формированию вторичных фаз, что негативно сказывается на термических и коррозионных свойствах [200]. Поэтому изучение сегрегации является критически важным для прогнозирования и контроля микроструктуры и свойств многокомпонентных материалов, что, в частности, актуально для разработки новых ВЭИС с улучшенными характеристиками.

4.1. Экспериментальное изучение

4.1.1. Фазовый состав ВЭИС

Микросегрегация в ВЭИС в настоящей работе изучалась на примере систем $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$, $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$, $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ и $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$.

РФА анализ сплава $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$ (рисунок 4.1) выявил доминирование фазы B2. Однако также были обнаружены небольшие пики, принадлежащие фазе Mn_2Ti . Теоретически, это может быть объяснено низкой отрицательной энтальпией смешения Mn с другими элементами, что способствует образованию отдельной фазы на его основе.

Анализ фаз образца $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ (рисунок 4.1) показал наличие двух фаз: B2 и D0₃.

При изучении образца $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$ (рисунок 4.1) РФА анализ выявил наличие гексагональной структуры C14, относящейся к фазам Лавеса.

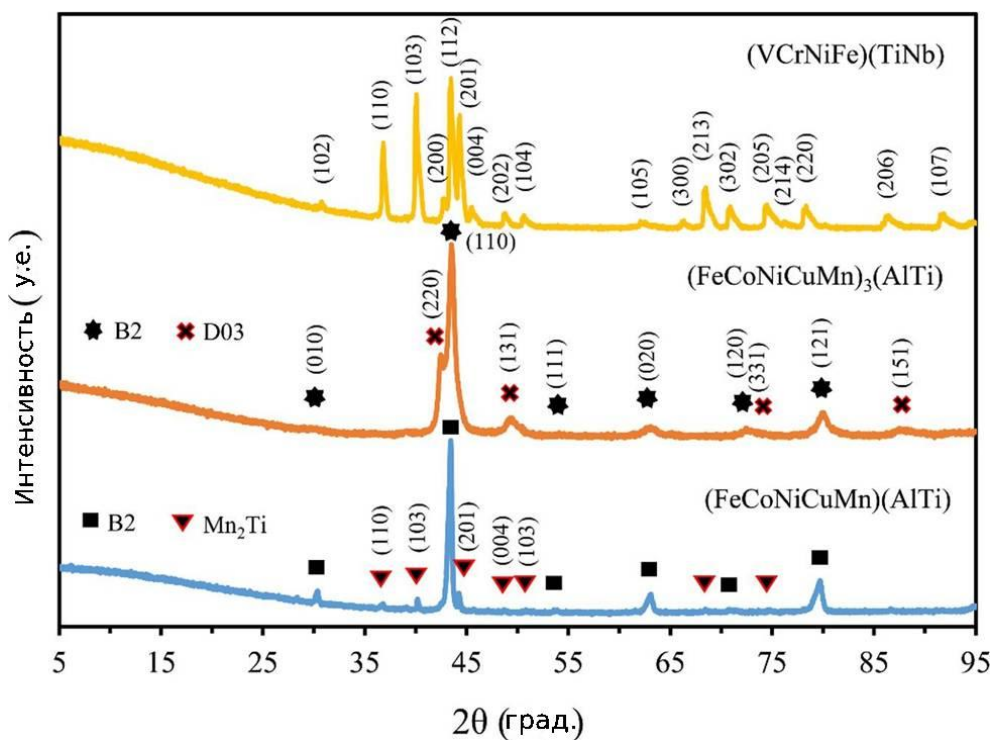


Рисунок 4.1. Дифрактограммы литых образцов $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$, $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ и $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$ [201]

На рисунке 4.2 представлены РФА спектры образцов $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$. Спектры могут быть интерпретированы, исходя из предположения об однофазности обоих образцов: с использованием структуры типа γ -латуни для $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ и упорядоченной структуры B2 для $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$.

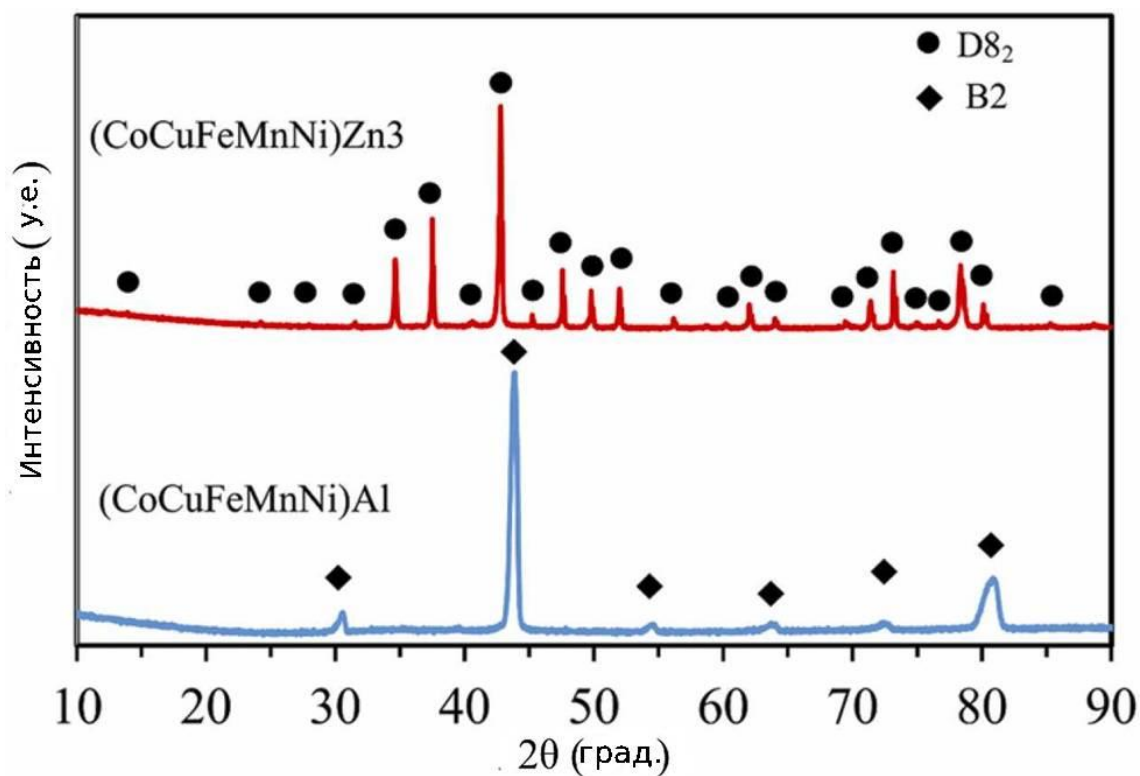


Рисунок 4.2. Дифрактограммы литых образцов $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ [202]

4.1.2. Микроструктурный анализ литых ВЭИС

Анализ образцов ВЭИС с использованием методов СЭМ и ЭДС позволил визуализировать распределение элементов в микроструктуре изученных образцов и выявить особенности сегрегации образующих их элементов.

На примере образцов систем $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$, $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ и $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$ (их состав, согласно ЭДС, представлен в таблице 4.1) можно проанализировать возможные результаты микросегрегации элементов в ВЭИС.

Таблица 4.1. Общий химический состав литых образцов (FeCoNiCuMn)(AlTi), (FeCoNiCuMn)₃(AlTi) и (VCrNiFe)(TiNb) [201]

Формула	Фазы	Химический состав (ЭДС, ат. %)									
		Al	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Mn	Cr	Nb	V
(VCrNiFe)(TiNb)	C14 Лавеса	—	15,63 ± 0,8	16,98 ± 0,6	—	16,49 ± 0,7	—	—	17,75 ± 0,4	16,67 ± 0,4	16,48 ± 0,5
(NiCoFeCuMn) ₃ (AlTi)	B2 + D0 ₃	12,94 ± 0,5	12,6 ± 0,6	14,89 ± 0,3	15,75 ± 0,6	15,21 ± 0,4	13,66 ± 0,2	14,95 ± 0,8	—	—	—
(NiCoFeCuMn)(AlTi)	B2 + Mn ₂ Ti	24,34 ± 0,8	25,05 ± 0,7	10,36 ± 0,2	10,57 ± 0,3	9,99 ± 0,1	9,4 ± 0,4	10,28 ± 0,6	—	—	—

На СЭМ изображениях в сплаве (FeCoNiCuMn)(AlTi) (рисунок 4.3а) ярко выраженная сегрегация Mn проявлялась в виде светлых областей. Cu также демонстрировал склонность к сегрегации, хотя и в меньшей степени, тогда как Ti, Al, Co и Ni в областях с пониженным содержанием марганца распределялись более равномерно, что указывает на их хорошую смешиваемость. Судя по данным ЭДС, фаза со структурой Mn₂Ti включает в себя не только базовые элементы, но и Cu, а также Fe, в то время как Ni и Co практически не входят в её состав.

В сплаве (FeCoNiCuMn)₃(AlTi) (рисунок 4.3б) сегрегация характерна для всех элементов, формирующих образец. Cu, Fe и Mn концентрировались на светлых границах между зёрнами, в то время как Ti, Al, Co и Ni более равномерно распределены в серых областях, т.е. в объёме зёрен материала. Судя по результатам РФА анализа, можно предположить, что объём зёрен составляет фаза со структурой B2, а на границах формируется примесная фаза D0₃.

В сплаве (VCrNiFe)(TiNb) (рисунок 4.3в) также наблюдалось разделение элементов. Nb сегрегировался в более светлых областях. Ti, V и Ni напротив, концентрировались в темно-серых областях. При этом РФА анализ показал наличие гексагональной C14 фазы Лавеса и не позволил выявить заметного присутствия кристаллических фаз других типов.

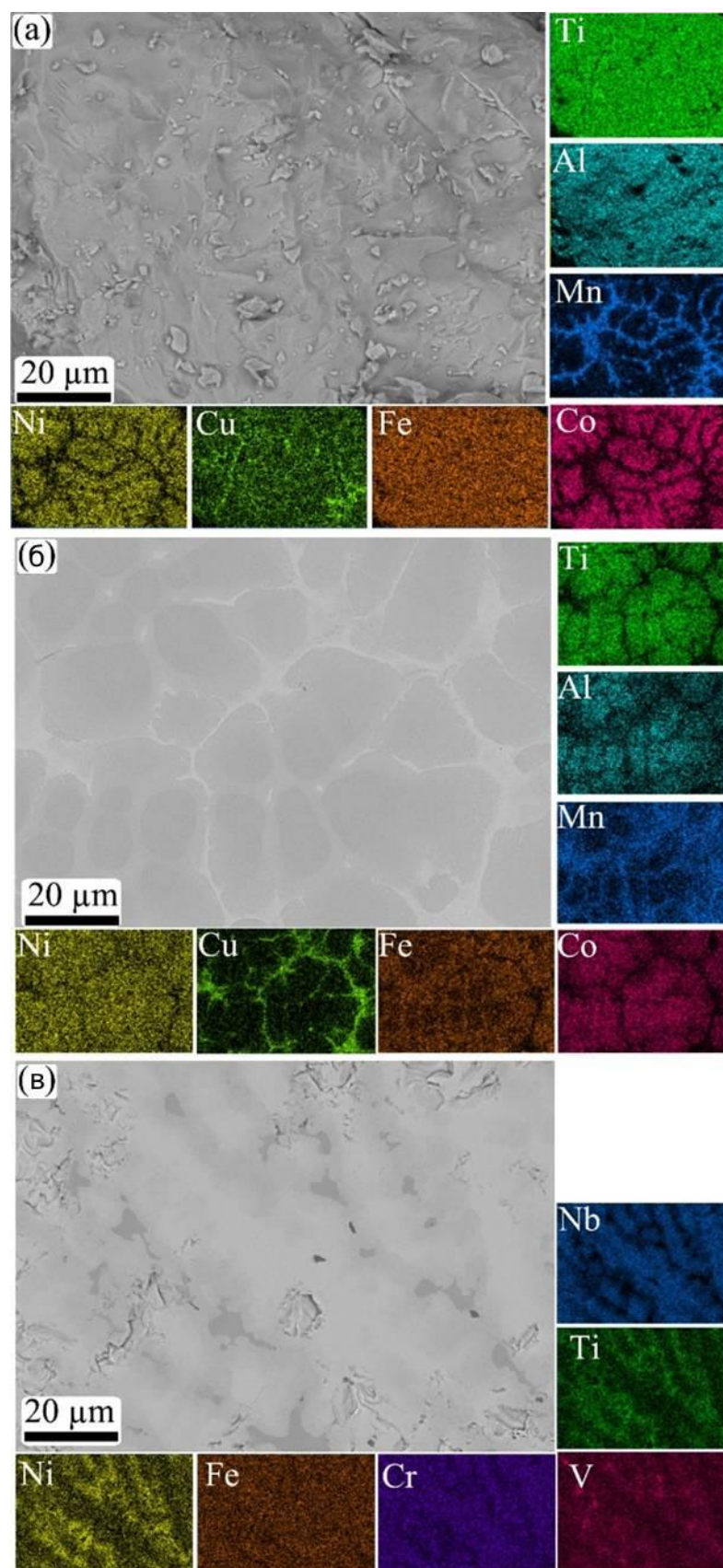


Рисунок 4.3. Изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты для образцов ВЭИС $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$ (а), $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ (б) и $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$ (в) [201]

Рассмотренные примеры демонстрируют то, как по-разному может протекать сегрегация элементов в ВЭИС. Химические особенности элементов, образующих структуру ВЭИС могут обуславливать как сегрегацию, сопровождающуюся выделением дополнительных фаз (тоже, вероятно, интерметаллических), так и микросегрегацию, вызывающую колебания химического состава в рамках единой твёрдорастворной структуры.

Примером второго варианта является система $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$. На рисунке 4.4а представлены изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты распределения элементов для литого образца $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$. Результаты картирования позволяют выявить заметные колебания в содержании элементов (за исключением Al и Fe): Co и Ni концентрируются внутри кристаллитов, а Mn и Cu – в межкристаллических областях, хотя это не приводит не к образованию загрязняющих фаз (см. рисунок 4.2), ни к заметным эффектам на СЭМ изображении (последнее, вероятно связано с близостью атомных масс сегрегирующих элементов). Представленные на рисунке 4.4б аналогичные данные для $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ демонстрируют вполне равномерное распределение образующих ВЭИС элементов – пример, иллюстрирующий и такую возможность.

Данные о составе и структурах полученных образцов $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ представлены в таблице 4.2.

Сегрегация в $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ может быть объяснена особенностями процесса кристаллизации расплава. Элементы, образующие стабильные интерметаллические соединения с алюминием (Co, Ni и Fe), включаются в кристаллическую структуру на ранних стадиях затвердевания (таблица 4.3). Для Fe это менее заметно, что, вероятно, связано с тем, что температура плавления чистого FeAl значительно (более чем на 300 °C) ниже температур плавления алюминидов кобальта и никеля. В то же время Cu и Mn, которые не склонны к образованию таких соединений, остаются в расплаве и включаются в структуру на поздних стадиях кристаллизации. Это приводит к их сегрегации в межкристаллических областях. Можно предположить, что именно поэтому

во время неравновесной кристаллизации расплава (CoCuFeMnNi)Al, Cu и Mn ведут себя иначе, чем Co и Ni.

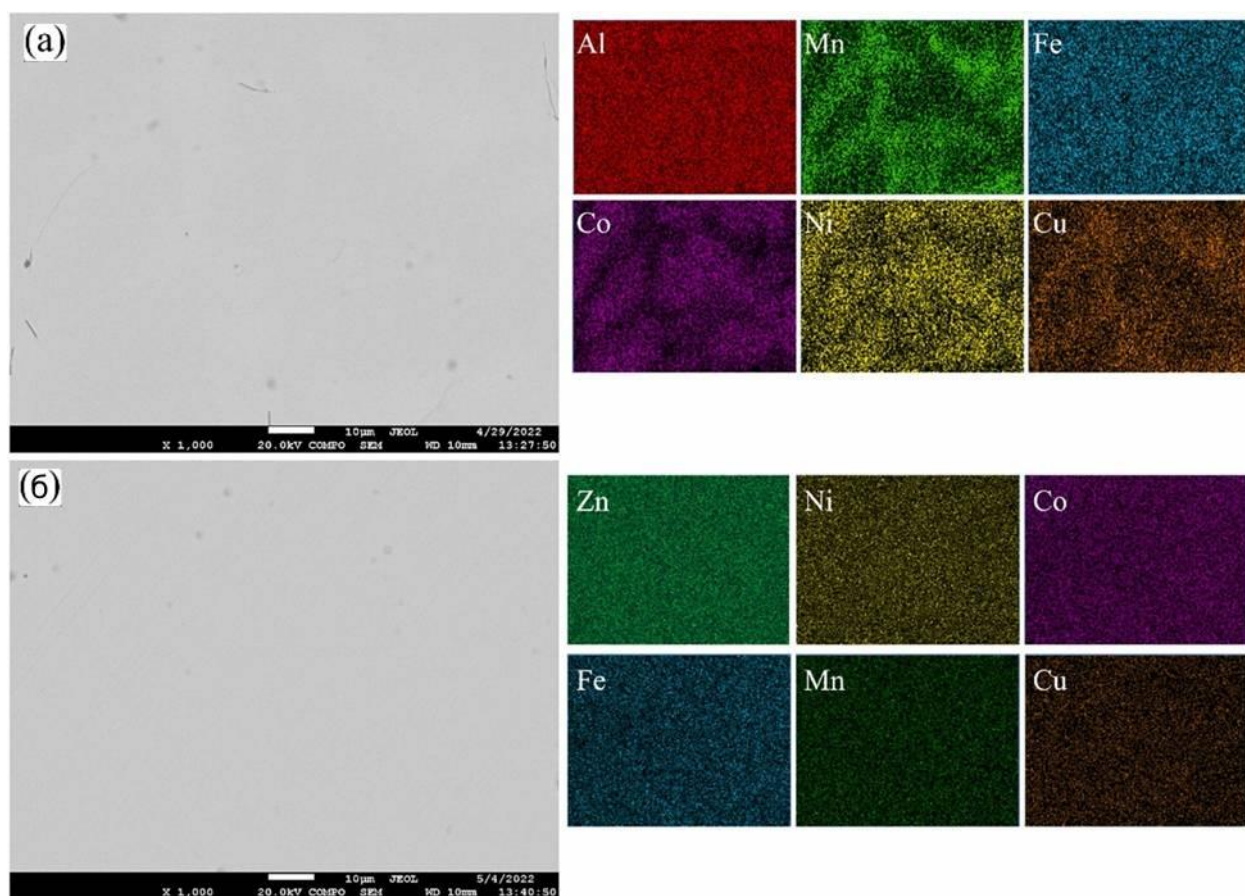


Рисунок 4.4. Изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты для (CoCuFeMnNi)Al (а) и (CoCuFeMnNi)Zn₃ (б) [202]

Таблица 4.2. Химический и фазовый состав (CoCuFeMnNi)Al и (CoCuFeMnNi)Zn₃ [202]

	Химический состав (ЭДС, ат. %) и РФА					
	(CoCuFeMnNi)Al				(CoCuFeMnNi)Zn ₃	
	Исходная смесь	Среднее	Центр кристаллитов	Границы зерен	Исходная смесь	Среднее
Co	10	10,17 ± 1	15,18 ± 1	6,78 ± 0,9	5	4,56 ± 0,4
Cu	10	9,83 ± 0,8	6,47 ± 0,7	14,2 ± 1,4	5	5,76 ± 0,2
Fe	10	9,77 ± 1,1	9,17 ± 0,5	9,71 ± 1,1	5	5,13 ± 0,7
Mn	10	9,96 ± 0,7	6,42 ± 0,9	14,98 ± 0,9	5	3,45 ± 0,4
Ni	10	9,44 ± 0,4	11,78 ± 0,6	7,2 ± 0,8	5	5,95 ± 0,5
Al	50	50,83 ± 1,3	50,97 ± 0,6	47,13 ± 1,2	—	—
Zn	—	—	—	—	75	75,15 ± 1,4
Фазы	B2 (Pm $\bar{3}$ m)				D8 ₂ (I $\bar{4}$ 3m)	

Таблица 4.3. Бинарные ИС элементов с Al и Zn [202]

Формула	Пространственная группа	T _{max} , °C	Формула	Пространственная группа	T _{max} , °C
(CoCuFeMnNi)Al			(CoCuFeMnNi)Zn ₃		
CoAl	Pm $\bar{3}$ m	1640	Cu ₅ Zn ₈	I $\bar{4}$ 3m	834
FeAl	Pm $\bar{3}$ m	1310	Fe ₃ Zn ₁₀	I $\bar{4}$ 3m	782
NiAl	Pm $\bar{3}$ m	1638	Ni ₂ Zn ₁₁	I $\bar{4}$ 3m	881

Примечательно, что ВЭИС с одинаковым набором элементов, формирующих высокоэнтропийные подрешётки (CoCuFeMnNi), могут демонстрировать различную склонность к сегрегации элементов. В составе (CoCuFeMnNi)Zn₃ можно было бы ожидать различий в распределении элементов для Co и Mn с одной стороны, и Cu, Fe, Ni с другой стороны. Однако на практике, в системе (CoCuFeMnNi)Zn₃ сегрегация Mn и Co не наблюдается. Это может быть связано с особенностями получения образца (CoCuFeMnNi)Zn₃ – относительно длительной выдержкой при высокой температуре и медленным охлаждением, что способствует приближению условий процесса синтеза к равновесным.

Дополнительным объяснением наблюдаемой разницы в поведении одних и тех же элементов в этих ВЭИС может быть разница в диапазоне температурной стабильности ИС в системах с Zn и с Al. Так, диапазон стабильности FeAl, CoAl и NiAl значительно шире, чем у соединений с цинком, что также может влиять на микросегрегацию (таблица 4.3).

4.2.3. Влияние различных режимов охлаждения/отжига

Эксперименты с (CoCuFeMnNi)Al показали, что отжиг при 600 °C в течение 50 часов (рисунок 4.5а) практически не влияет на сегрегацию, а увеличение времени до 150 часов лишь незначительно повышает однородность образца (рисунок 4.5б). Закаливание в воде уменьшает размер сегрегированных областей (рисунок 4.5в), а медленное охлаждение с 1600 °C до 400 °C в течение 3 часов приводит к практически однородной структуре (рисунок 4.5г). Это связано с тем, что медленное охлаждение обеспечивает

условия для равномерного распределения элементов за счёт эффективной диффузии, в результате чего процесс кристаллизации приближается к равновесному.

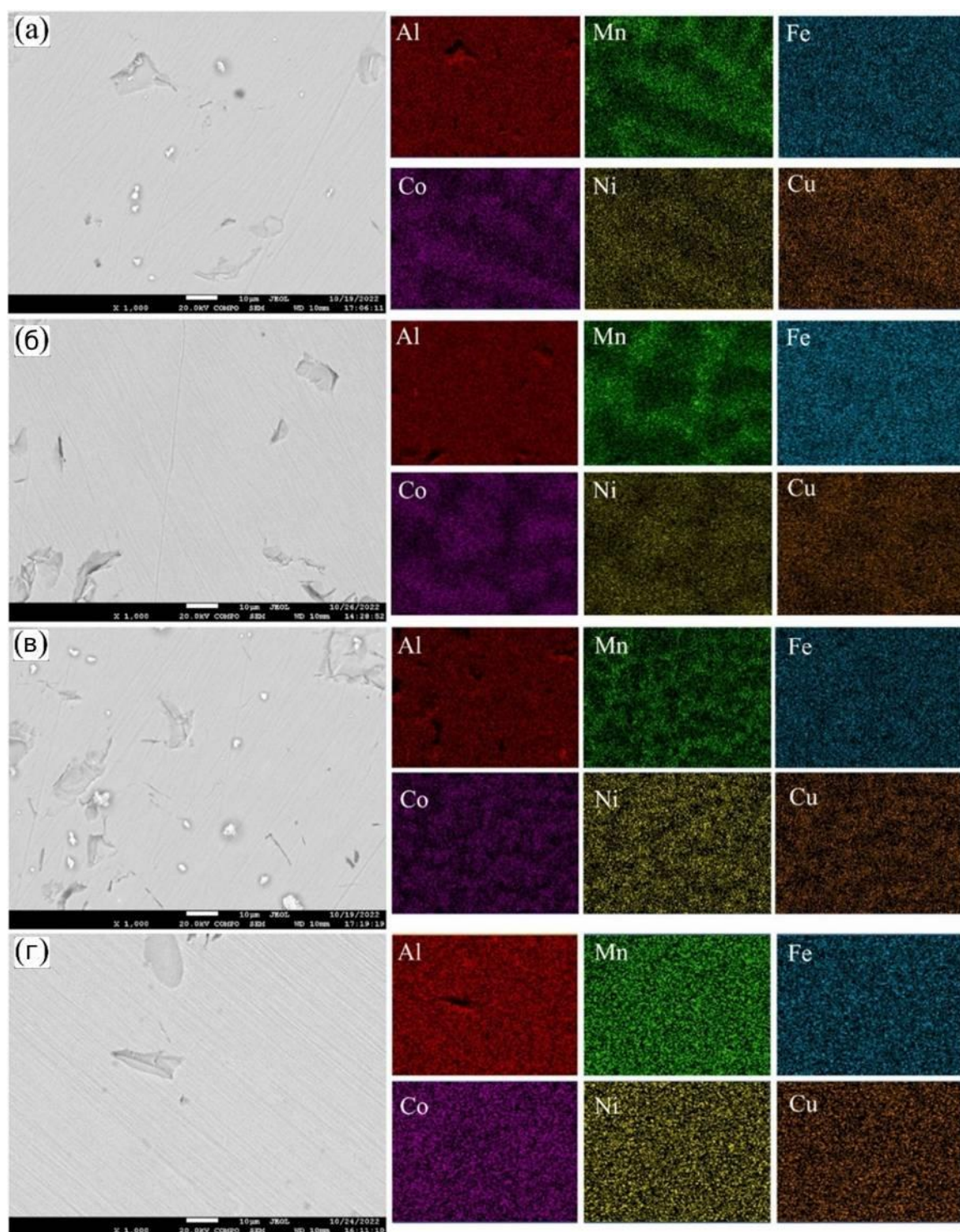


Рисунок 4.5. Изображения СЭМ и соответствующие ЭДС карты для (CoCuFeMnNi)Al при различных условиях: (а) отожженный при 600 °С в течение 50 часов, (б) отожженный при 600 °С в течение 150 часов, (в) закаленный в воде, (г) медленно охлажденный с 1600 °С до 400 °С в течение 3 часов [202]

Как уже было отмечено ранее, все образцы обладают единой структурой B2 (рисунок 4.6), несмотря на сегрегацию ряда элементов в большей части образцов. Таким образом, можно заключить, что при термодинамическом равновесии система (CoCuFeMnNi)Al формирует однородную микроструктуру с упорядоченной структурой типа B2.

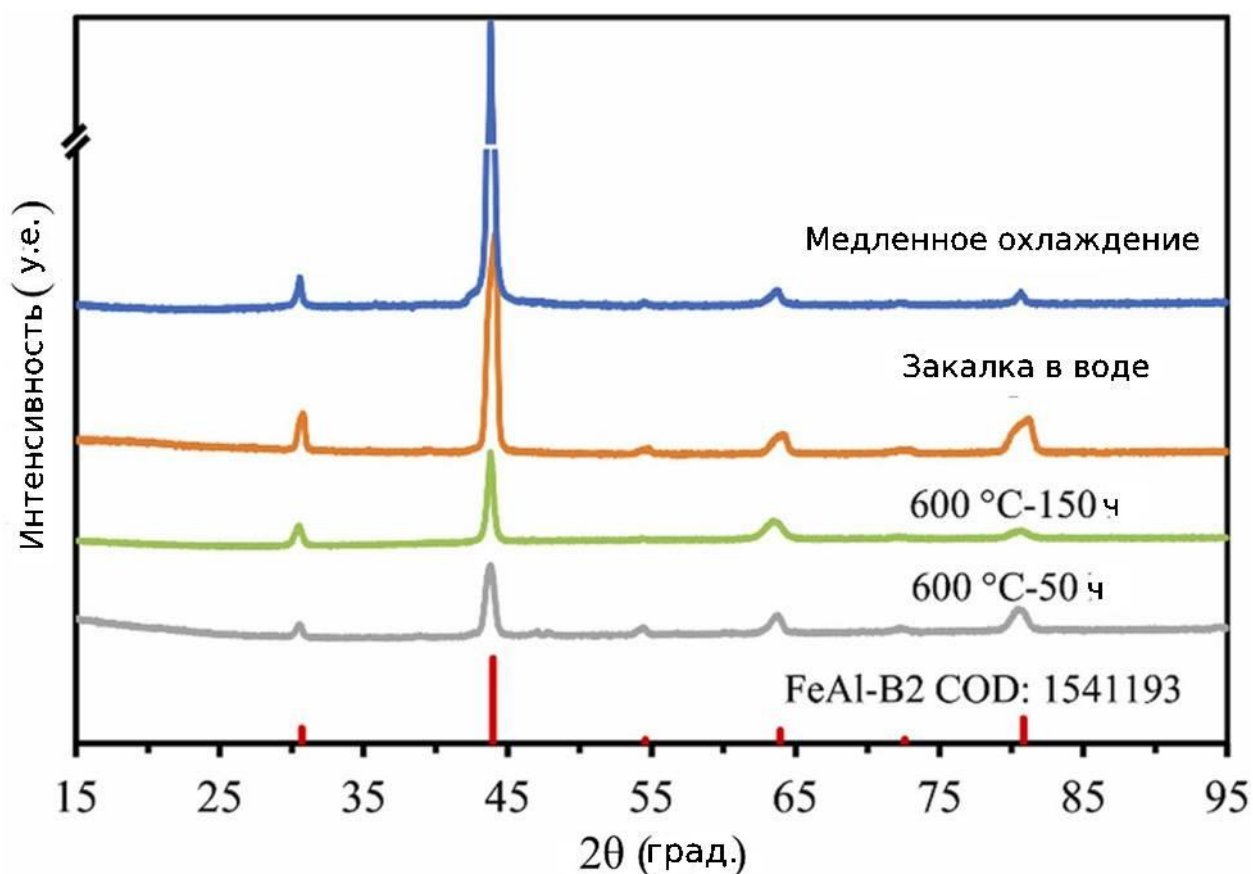


Рисунок 4.6. Дифрактограммы образцов (CoCuFeMnNi)Al, полученных при различных условиях [202]

Для других систем медленное охлаждение или длительный отжиг могут напротив, способствовать перераспределению элементов и усилению сегрегации, особенно для таких элементов, как Mn и Cu. В некоторых системах, как это было показано выше, это приводит к образованию вторичных фаз (например, Mn_3Ti и D0_3), что может влиять на механические свойства материала.

4.2. Моделирование кристаллизации и диффузии

Для моделирования сегрегации элементов в (CoCuFeMnNi)Al использовалась модель неравновесной кристаллизации Шейла. На рисунке 4.7 приведены результаты моделирования для скоростей охлаждения $10,0\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ и $0,01\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, что близко к экспериментальным условиям в ходе различных, проведённых нами экспериментов. Кривые практически совпадают и подтверждают, что в первую очередь формируется фаза ОЦК B2, а остальные фазы могут появляться в небольших количествах лишь в конце кристаллизации, что согласуется с экспериментом (РФА таких фаз не выявил).

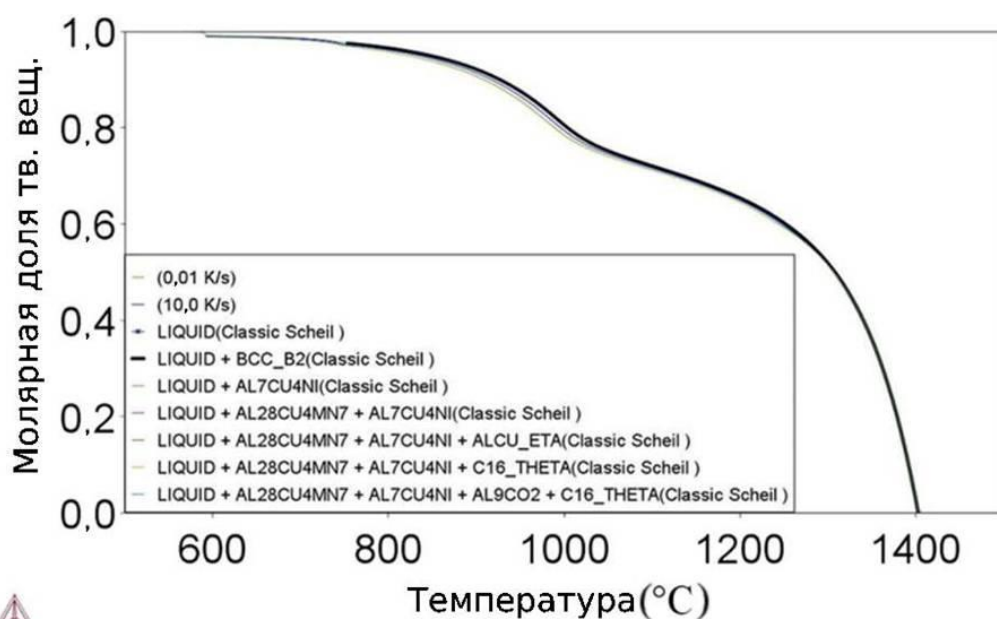


Рисунок 4.7. Моделирование затвердевания расплава (CoCuFeMnNi)Al [202]

Изменение состава твёрдой фазы (CoCuFeMnNi)Al в процессе затвердевания можно наблюдать на рисунке 4.8. Полученные в результате моделирования химические составы качественно согласуются с экспериментальными данными, особенно для меди и кобальта, что свидетельствует в пользу предложенных механизмов формирования гетерогенности распределения элементов. Результаты моделирования показывают, что неравновесная кристаллизация сама по себе может приводить к сегрегации элементов в формирующейся структуре ВЭИС.

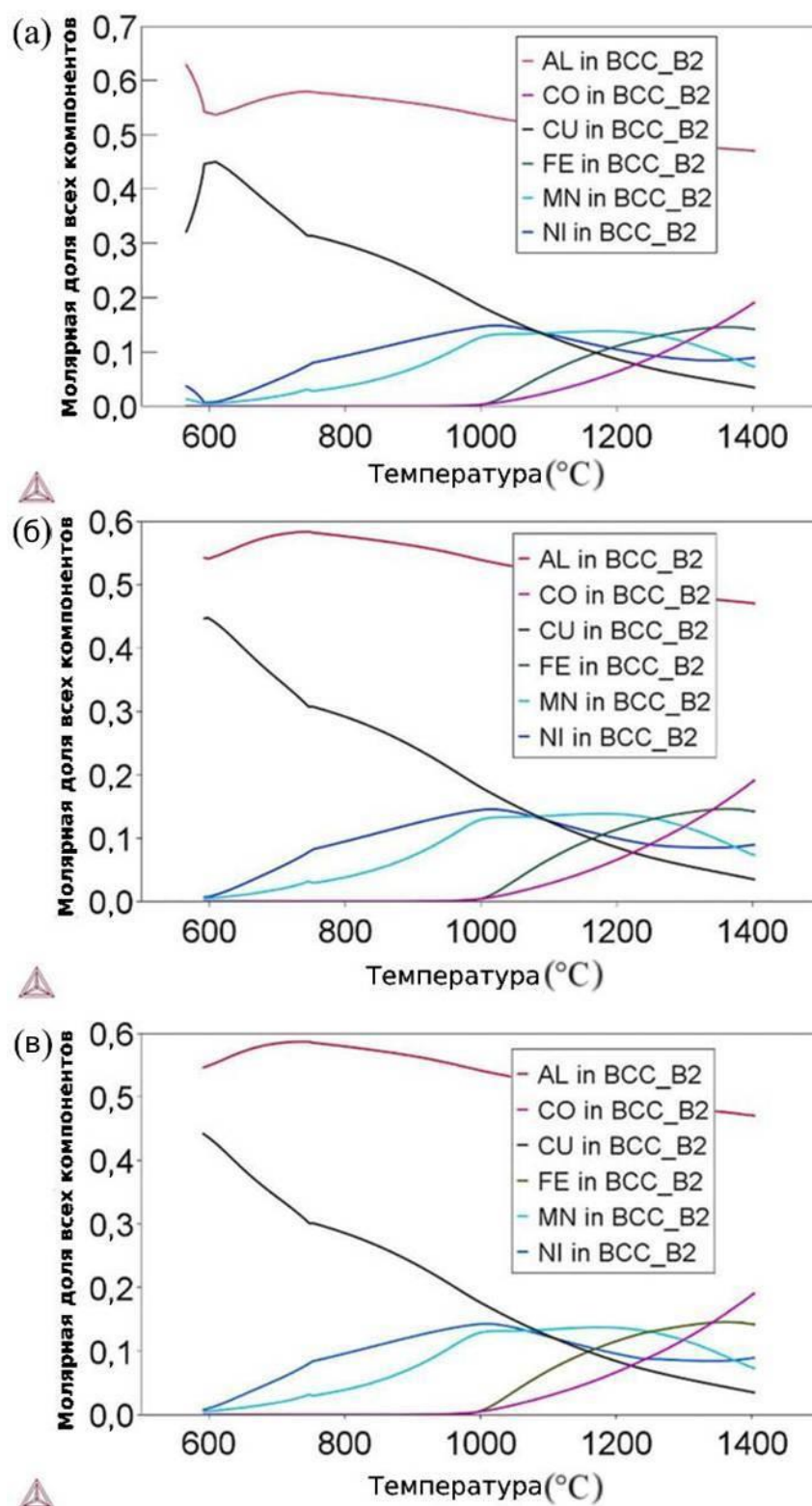


Рисунок 4.8. Моделирование состава фазы ОЦК В2, образующейся во время кристаллизации расплава (CoCuFeMnNi)Al: (а) Классическая модель Шейла, (б) Моделирование затвердевания по Шейла с учётом обратной диффузии (скорость охлаждения 10,0 °C/с), (в) Моделирование затвердевания по Шейла с учётом обратной диффузии (скорость охлаждения 0,01 °C/с) [202]

Предложенное объяснение механизма формирования микросегрегации предоставляет возможность контролировать степень гетерогенности в распределении элементов и, следовательно, влиять на свойства полученного материала с использованием термической обработки.

Целесообразно было изучить возможность моделирования влияния диффузии, вызванной термической обработкой, на распределение элементов. В качестве исходных данных для моделирования диффузии использовались химический состав различных зон согласно ЭДС (таблица 4.2). Хотя для ряда элементов (Ni, Co, Mn) изменение концентрации вдоль выбранной линии может быть лучше описано полиномом второго порядка, для моделирования, в первом приближении принимали, что изменение концентраций всех элементов можно считать линейным.

Моделирование (рисунок 4.9) диффузии при 600 °С (максимальная температура без жидкой фазы) показало, что даже после длительного отжига (50 и 150 часов) гетерогенная структура ВЭИС достаточно стабильна. Можно заключить, что неравномерная структура ВЭИС (CoCuFeMnNi)Al остается высокостабильной и ниже 600 °С. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями (рисунок 4.5б) и могут быть полезны для создания функционально-градиентных ВЭИС, эксплуатируемых при температурах ниже 600 °С.

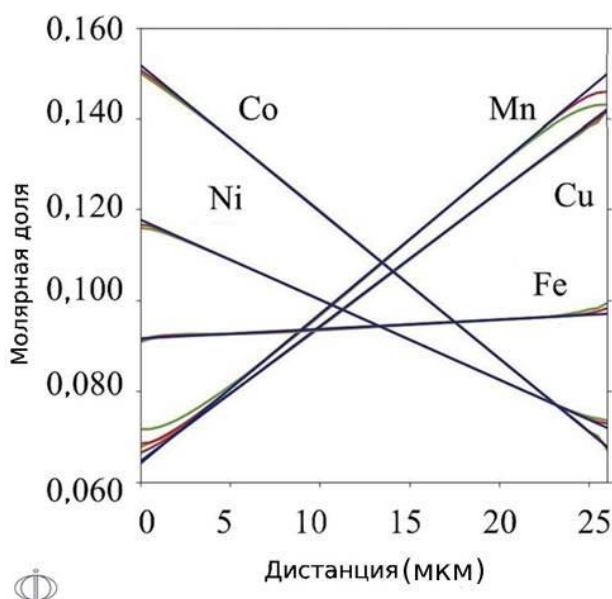


Рисунок 4.9. Моделирование изменений неравномерности химического состава элементов в ОЦК В2 в результате диффузии при 600 °С. Синие линии: начальное время, красные: 50 часов, зеленые: 150 часов [202]

Выводы по главе 4

На примере систем $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$, $(\text{FeCoNiCuMn})(\text{AlTi})$, $(\text{FeCoNiCuMn})_3(\text{AlTi})$ и $(\text{VCrNiFe})(\text{TiNb})$ показано, как по-разному может протекать сегрегация элементов в ВЭИС. Химические особенности элементов, образующих структуру ВЭИС могут обуславливать как сегрегацию, сопровождающуюся выделением дополнительных фаз (тоже, вероятно, интерметаллических), так и микросегрегацию вызывающую колебания химического состава в рамках единой твёрдорастворной структуры.

Предложено объяснение механизма сегрегации в ВЭИС системы $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, исходя из особенностей кристаллизации расплава этой системы, а также свойств бинарных ИС.

Экспериментальное исследование показало, что режимы охлаждения оказывают существенное влияние на микроструктуру ВЭИС. Медленное охлаждение способствует подавлению сегрегации и формированию более однородной микроструктуры, в то время как закаливанию в воде приводит к уменьшению размеров сегрегированных областей. Отжиг при 600 °C не оказывает значительного влияния на распределение элементов.

Физико-химическое моделирование подтвердило экспериментальные наблюдения и позволило выявить ключевые факторы, влияющие на микросегрегацию. Моделирование показало, что фаза В2 формируется в первую очередь, а другие фазы могут появляться в небольших количествах на заключительной стадии кристаллизации. Моделирование диффузии при 600 °C продемонстрировали, что неоднородность распределения элементов остается стабильной даже после длительного отжига, что согласуется с экспериментальными данными.

Параллельный анализ результатов экспериментального исследования сегрегации и физико-химического моделирования позволяет более глубоко понять происходящие процессы и разработать стратегии для управления микроструктурой и свойствами материала.

ГЛАВА 5. СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

5.1. Микротвёрдость литых образцов

Для оценки микротвёрдости ВЭИС были проведены измерения по методу Виккерса на поперечных сечениях отожжённых образцов. Измерения осуществлялись в различных структурных областях с целью выявления влияния химического состава, фазового состояния и микроструктуры на механические свойства ВЭИС. Полученные значения микротвёрдости сопоставлялись с данными для традиционных интерметаллидов и высокоэнтروпийных сплавов близкого элементного состава.

Для ВЭИС со структурой сплавов Гейслера, средние значения микротвёрдости по Виккерсу составляют 589 HV для $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, 474 HV для $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ и 417 HV для $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ (рисунок 5.1). Наивысшая микротвёрдость отмечена у $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, что, возможно, обусловлено более высоким уровнем упорядоченности данной структуры. Минимальные значения характерны для $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$, что связано с наличием богатой Co ГЦК-фазы и низкой степенью упорядоченности кристаллической структуры. Также выявлено, что микротвёрдость в областях с высоким содержанием Al выше, чем в областях, бедных Al, что согласуется с данными по традиционным интерметаллидам Гейслера. Это указывает на то, что эффект высокой энтропии оказывает лишь незначительное влияние на микротвердость интерметаллидов Гейслера, в то время как степень упорядоченности в соединениях Гейслера играет более значимую роль в величине микротвердости.

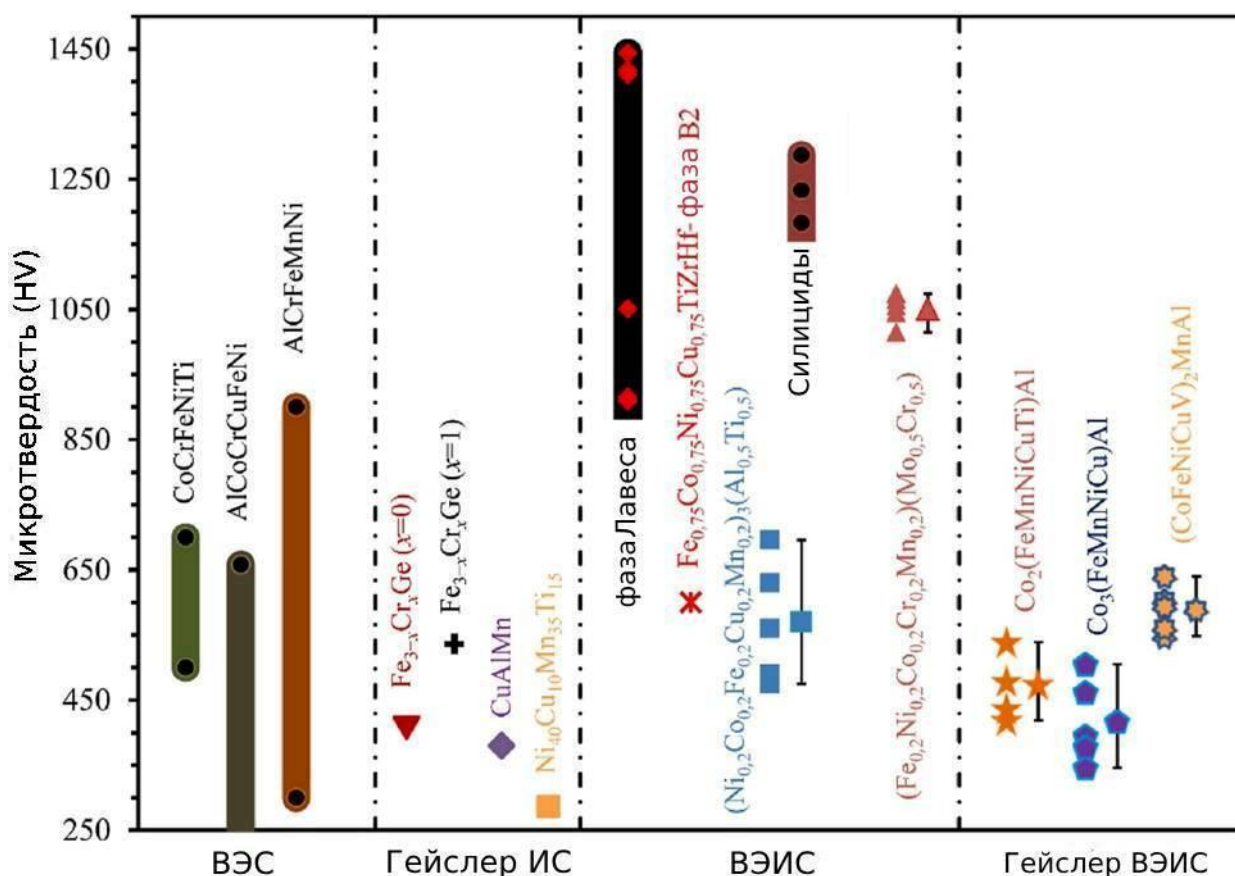


Рисунок 5.1. Значения микротвердости ВЭИС со структурой сплавов Гейслера [191] в сравнении с ВЭС [192], традиционными интерметаллидами Гейслера [203–205] и некоторыми другими ВЭИС [95, 147, 192, 206–208]

Результаты измерений микротвердости, выполненные в пяти точках на поперечном сечении отливок ряда других ВЭИС, представлены на рисунке 5.2. Как видно из графика, средние значения микротвердости составляют около 570 HV для $(NiCoFeCuMn)_3(AlTi)$, 915 HV для $FeNiCrV-TiNb$ и 1051 HV для $(FeNiCoCrMn)(MoCr)$. Несмотря на некоторые колебания в измеренных значениях, сегрегация, похоже, не оказывает значительного влияния на значения микротвердости ВЭИС $FeNiCrV-TiNb$ и $(FeNiCoCrMn)(MoCr)$. В то же время, для $(NiCoFeCuMn)_3(AlTi)$ микротвердость дендритной фазы B2 оказалась примерно в 1,5 раза выше, чем в междендритных областях.

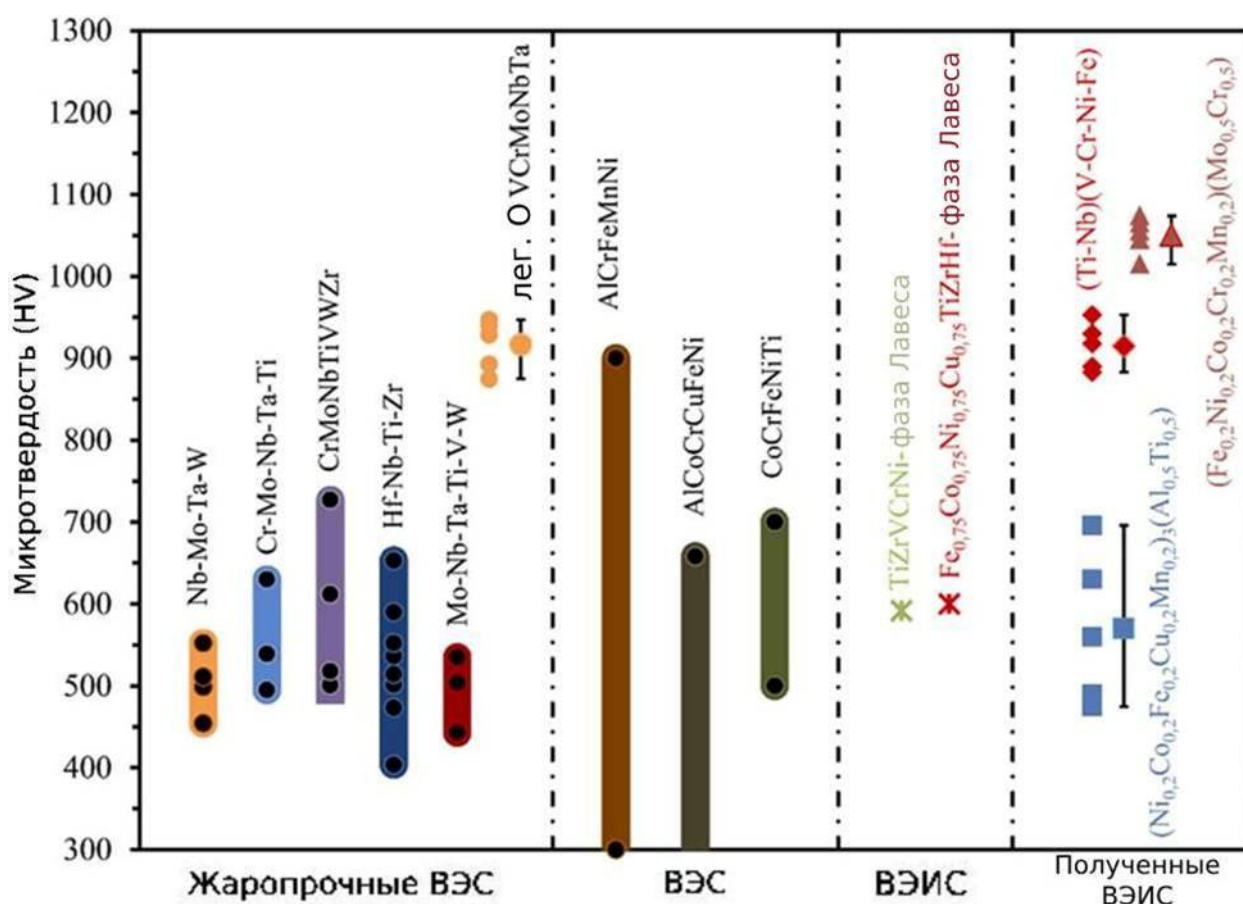


Рисунок 5.2. Значения микротвердости ВЭИС, полученные в работе [192], в сравнении с ВЭС [203], [208] и другими ВЭИС [135], [209]

Относительно низкая микротвердость ВЭИС $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$ позволяет предположить, что это вещество может быть менее хрупким, чем обычные ИС при комнатной температуре. Это делает его перспективным для использования в приложениях, где важны как высокая прочность, так и пластичность.

Анализ микротвёрдости демонстрирует зависимость между составом, структурой и механическими свойствами ВЭИС.

5.2. Коррозионная стойкость

Пест-окисление, представляющее собой межзерновое разрушение при средних температурах, является существенным недостатком использования традиционных интерметаллидов NbAl_3 [210] и TaAl_3 [211]. Однако, согласно

полученным нами данным, высокоэнтропийный интерметаллид $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ демонстрирует высокую стойкость к окислению без признаков пест-окисления: прирост массы при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов составляет лишь $1,26\text{ мг/см}^2$, а при $900\text{ }^\circ\text{C}$ – $1,52\text{ мг/см}^2$ (рисунок 5.3).

Очень быстрое разрушение NbAl_3 наблюдается уже через 3 часа окисления при $750\text{ }^\circ\text{C}$ или 2 часа при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Процесс приводит к полному разрушению образцов в порошок, состоящий главным образом из частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Согласно данным Grabke и др. [212], механизм пест-окисления NbAl_3 можно описать следующим образом:

1) селективное окисление Al, приводящее к образованию слоя Al_2O_3 на поверхности;

2) формирование Nb_2Al в областях, бедных Al, преимущественно вдоль границ зёрен, что вызывает трещинообразование и последующую диффузию кислорода с образованием Al_2O_3 на границах зерен;

и, в конечном счете,

3) быстрое межзерновое разрушение NbAl_3 с образованием мелкого порошка.

Однако полученный интерметаллид $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ остался целым после 10 часов окисления при $750\text{ }^\circ\text{C}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$, хотя его ранее блестящая (с металлическим блеском) поверхность потемнела, что указывает на образование поверхностного оксидного слоя (таблица 5.1).

Таблица 5.1. Химический состав оксидных слоев на поверхности $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ согласно ЭДС [182], ат. %

Формула	T (°C)	Al	Ti	Zr	Nb	Hf	Ta	O
$(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$	750	31,94	1,64	1,91	2,71	2,08	2,14	58,47
	900	27,98	1,53	1,65	2,22	1,93	2,00	62,69

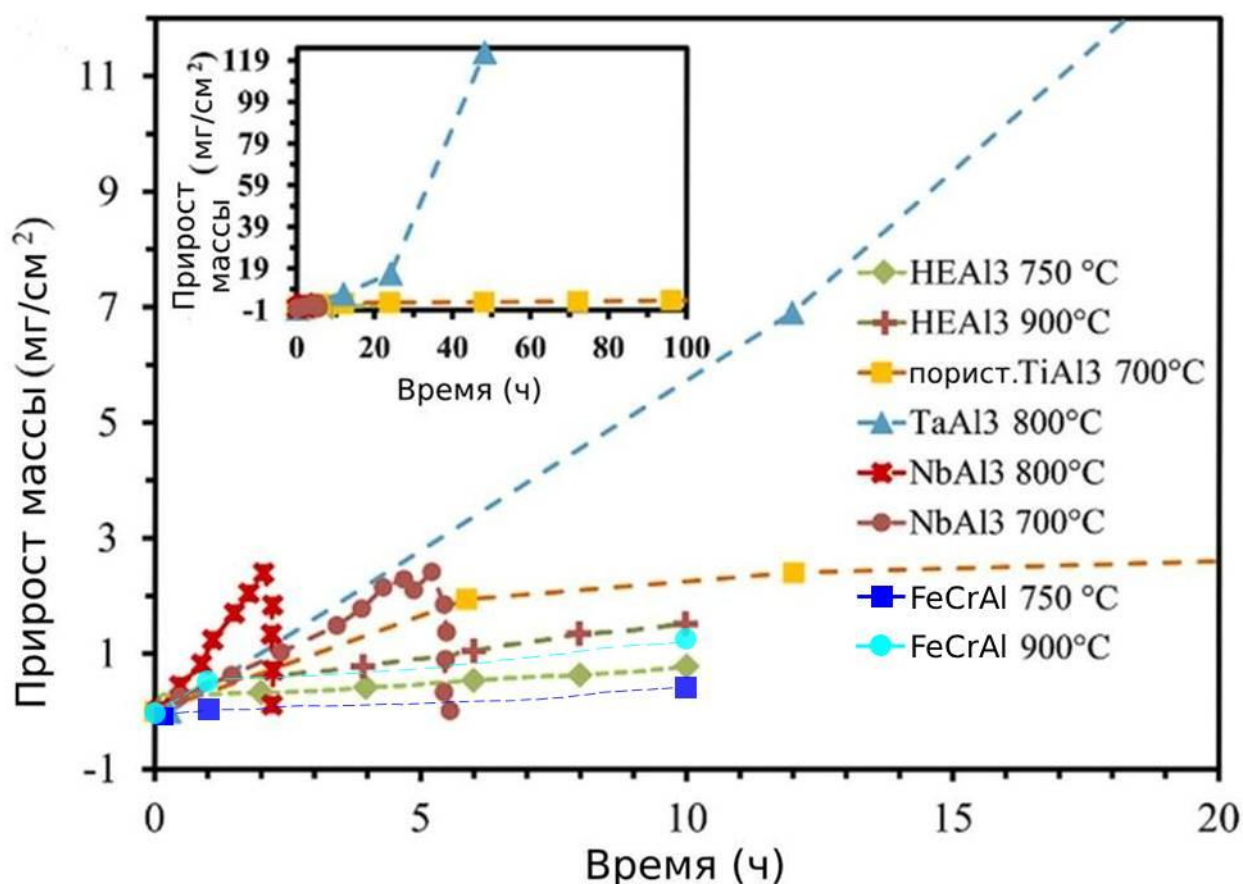


Рисунок 5.3. Прирост массы $(\text{TiZrNbHfTa})\text{Al}_3$ во время окисления в течение 10 ч при 750 °C и 900 °C [182]. Вставка показывает прирост массы в течение более длительного времени для эталонных сплавов. Также для сравнения представлены приросты массы для наиболее стойких к окислению алюминидов [210, 211, 213] и данные о жаростойкости фехраля (C26M2) (согласно [214])

5.3 Магнитные свойства

Для комплексного анализа магнитных свойств ВЭИС были проведены измерения петель гистерезиса, а также температурных зависимостей намагниченности в режимах охлаждения без поля (ОБП) и в поле (ОВП) в диапазоне температур 5–300 К. Исследования выполнялись с использованием вибрационного магнитометра. Основной задачей являлось определение влияния химического состава, степени упорядоченности и микроструктуры на параметры намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и характер магнитного упорядочения.

5.3.1 Магнитные свойства $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$, $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$

На рисунке 5.4 представлены результаты изучения гомогенизированных образцов этой серии ВЭИС со структурой сплавов Гейслера. В частности, показаны петли гистерезиса, полученные при температурах 5 К и 300 К, а также температурные зависимости намагниченности в режимах ОБП и ОВП в диапазоне температур от 5 К до 300 К.

Для всех исследованных образцов наблюдается уменьшение намагниченности насыщения с ростом температуры. Петли гистерезиса (М-Н) демонстрируют ферромагнитное поведение, при этом образцы легко намагничиваются до насыщения. При 300 К значения намагниченности насыщения (M_s) составляют 97,4 А·м²/кг, 80,9 А·м²/кг и 39,3 А·м²/кг, а коэрцитивной силы (H_c) – 46,2 Э, 59,6 Э и 90 Э для образцов $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$, $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ и $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$, соответственно.

При снижении температуры до 5 К для образца $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ наблюдается небольшое увеличение намагниченности насыщения до 86,7 А·м²/кг и уменьшение коэрцитивной силы до 55,5 Э. В то же время, для образца $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ намагниченность насыщения увеличивается до 102,1 А·м²/кг, а коэрцитивная сила возрастает до 61,1 Э. Следует отметить, что измеренные значения намагниченности насыщения для $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ и $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ превышают значения, характерные для большинства традиционных сплавов Гейслера. Для образца $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ при 5 К намагниченность насыщения увеличивается до 56,97 А·м²/кг, а коэрцитивная сила уменьшается до 83,4 Э.

Анализ температурных зависимостей намагниченности в режимах ОБП и ОВП показывает непрерывное снижение намагниченности в диапазоне 5–300 К для образца $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ (рисунок 5.4б). Для образцов $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ наблюдается расхождение между кривыми ОБП и ОВП (бифуркация), как показано на рисунках 5.4г и 5.4е.

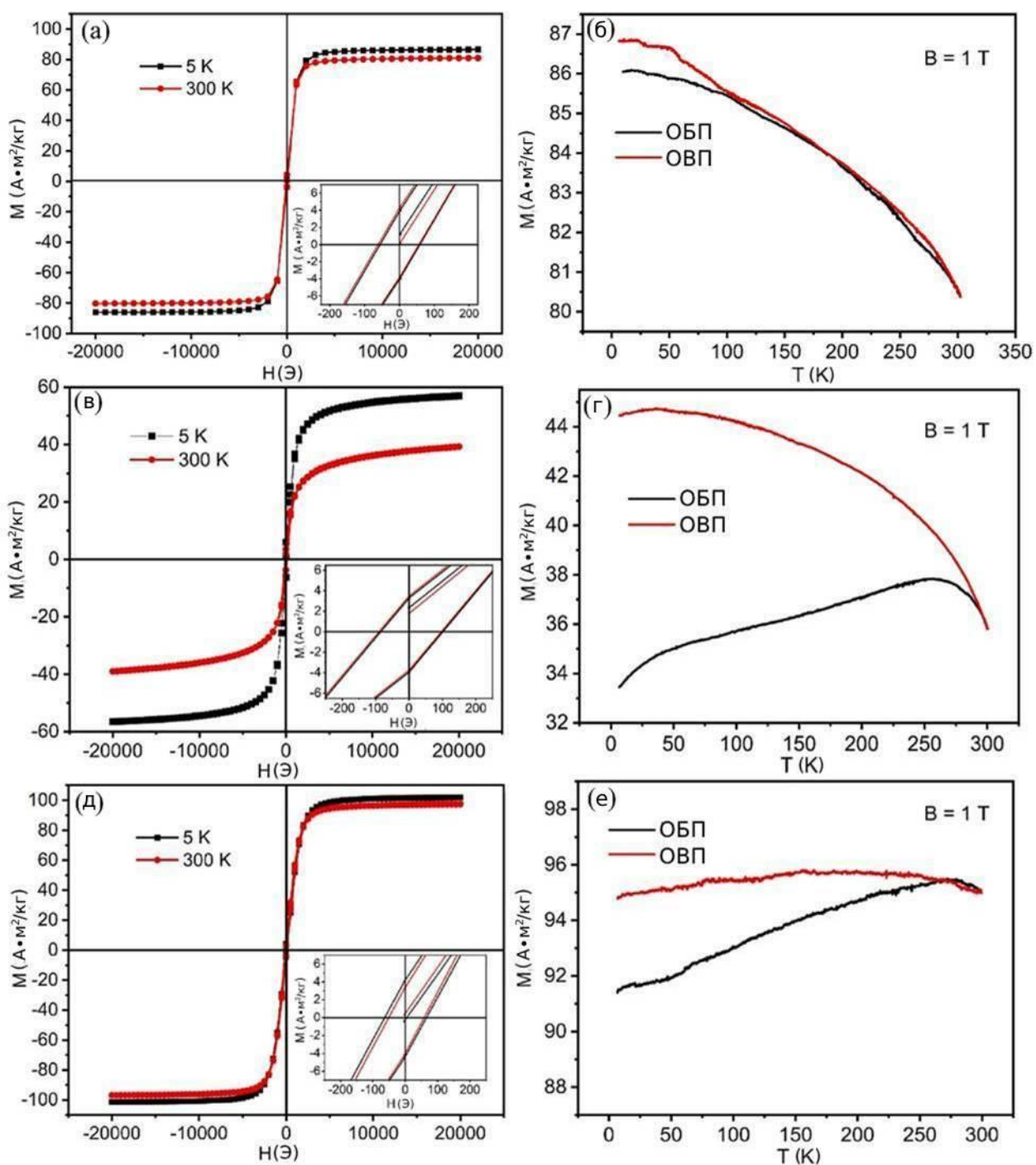


Рисунок 5.4. Кривые намагниченности и температурная зависимость ОБП/ОВП при 1 Т для $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ (а, б), $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$ (в, г) и $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ (д, е) [191]

Это может быть связано с сосуществованием магнитно-неоднородных состояний, приводящих к формированию магнитных кластеров [215, 216]. Подобное явление наблюдается в многокомпонентных материалах, где одновременно присутствуют магнитные фазы с различным типом упорядочения, например, антиферромагнитным и ферромагнитным. Кроме того, бифуркация между кривыми ОБП и ОВП может быть обусловлена движением доменных стенок внутри ферромагнитной фазы или магнитной анизотропией, которая ориентирует спины в определенном направлении [217].

Магнитные свойства материалов зависят от их химического состава, микроструктуры и степени упорядоченности, особенно в случаях, когда происходит полиморфный переход. Переход от упорядоченного к беспорядочному состоянию имеет решающее значение для магнитных свойств некоторых ферромагнитных материалов, таких как Ni_2MnAl , где характер магнитного поведения изменяется от ферромагнетизма до антимagnetизма, когда полностью упорядоченная кристаллическая структура L_{21} преобразуется в полупорядочную структуру B2 [218, 219]. В ходе данного исследования было установлено, что полностью неупорядоченные сплавы $\text{Co}_3(\text{FeMnNiCu})\text{Al}$ и $\text{Co}_2(\text{FeMnNiCuTi})\text{Al}$ показывают лучшие магнитные характеристики по сравнению с частично упорядоченной структурой L_{21} $(\text{CoFeNiCuV})_2\text{MnAl}$. Это подчеркивает значимость химического состава высокоэнтропийной подрешётки для магнитных свойств ВЭИС со структурой сплавов Гейслера. Можно предположить, что образование высокоэнтропийной подрешётки Y в сплавах X_2YZ , где подрешётка X заполнена Co, способствует усилению магнитных свойств. Кроме того, деформация решетки в высокоэнтропийных материалах может способствовать низкой магнитной анизотропии, характерной для многих магнитных аморфных сплавов. Таким образом, хотя коэрцитивные силы разработанных ВЭИС со структурой Гейслера превышают уровень мягкого магнитного материала, такие материалы всё же могут быть созданы путем оптимизации химического состава и тщательного подбора условий термической обработки.

5.3.2 Магнитные свойства $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$, FeNiCrV-TiNb и $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$

Петли гистерезиса для отливок ВЭИС $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$, FeNiCrV-TiNb и $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$, измеренные при температурах 50 К и 300 К, а также зависимости магнитной намагниченности от температуры (50–300 К) с нулевым полем показаны на рисунке 5.5. Образец $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$ может быть легко намагничен до состояния насыщения ($M_s = 27,7 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) с низкой коэрцитивной силой примерно 311 Э при 300 К (рисунок 5.5а), что указывает на его мягкое магнитное поведение. При снижении температуры до 50 К намагниченность насыщения увеличивается до $48,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, а коэрцитивная сила уменьшается до 110 Э. С другой стороны, наблюдаемая намагниченность этого образца в поле 0,05 Т составляет около $22,3 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при 50 К, после чего при увеличении температуры до 300 К уменьшается до $11,1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$. Температурная зависимость намагниченности имеет почти горизонтальный участок между 50 и 100 К, за которым следует резкое снижение намагниченности между 150 и 250 К, и, наконец, медленное снижение до 300 К (рисунок 5.5б). Известно, что намагниченность насыщения в основном определяется химическим составом и атомной конфигурацией, в то время как коэрцитивная сила подвержена влиянию микроструктурных особенностей, таких как размер зерна, сегрегация, примеси, морфология и механические напряжения [219]. Поэтому можно ожидать, что отжиг может повлиять как на намагниченность насыщения, так и на коэрцитивную силу, регулируя сегрегацию и кристаллическую структуру ВЭИС. Однако вопрос о том, улучшит ли отжиг его магнитные свойства или ухудшит их, требует дальнейших исследований.

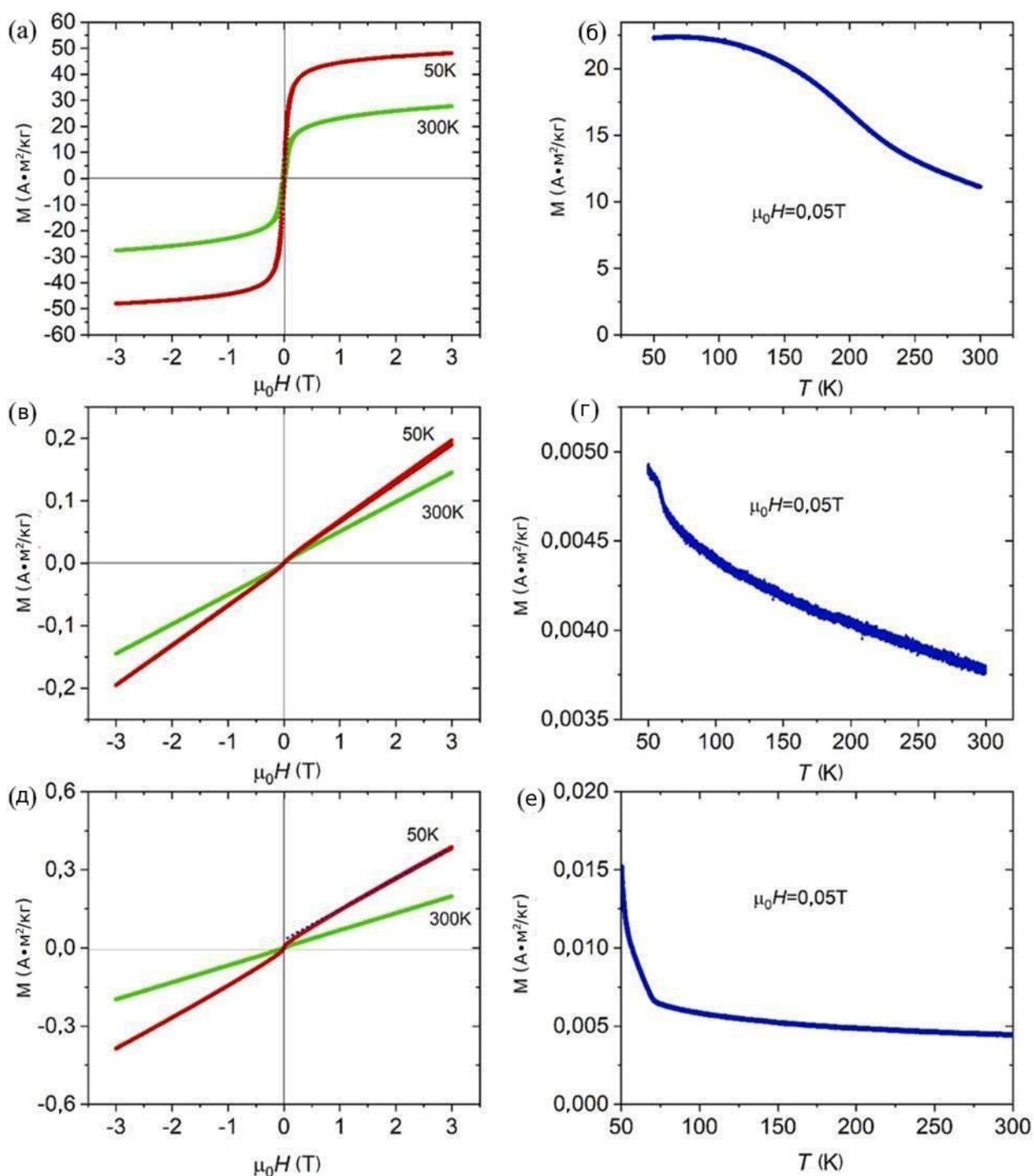


Рисунок 5.5. Кривые намагниченности и температурная зависимость ОБП на 0,05 Т для отливок $(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$ (а, б), FeNiCrV-TiNb (в, г) и $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$ (д, е) [192]

На рисунке 5.5в видно, что сплав FeNiCrV-TiNb демонстрирует почти линейную зависимость между намагниченностью и приложенным магнитным полем. Такое линейное поведение характерно для парамагнетиков или

антиферромагнетиков. В отличие от этого, ферримагнитные или скошенные антиферромагнитные материалы показывают отклонение от этой линейности и тенденцию к насыщению намагниченности. Для количественной оценки отклонения от идеальной линейности намагниченность в диапазоне полей от 2,5 до 3 Т была экстраполирована линейно до нулевой намагниченности (рисунок 5.5г). Полученное значение экстраполированной намагниченности при нулевом поле оказалось низким при температурах 50 и 300 К (около $0,0034 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$), что указывает на отсутствие ферромагнитного упорядочения выше 50 К.

Другой сплав, $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$, также демонстрирует приблизительно линейную зависимость намагниченности от поля (рисунок 5.5д). Однако его намагниченность выше, и отклонение от линейности более выражено, чем у FeNiCrV-TiNb . Это говорит о наличии некоторой степени низкоразмерного ферромагнитного упорядочения в этом сплаве. На кривых ОБП (рисунок 5.5г, е) для обоих сплавов, FeNiCrV-TiNb и $(\text{FeNiCoCrMn})(\text{MoCr})$, наблюдается резкое снижение намагниченности в диапазоне температур от 50 до 75 К при поле 0,05 Т. Низкая намагниченность обоих сплавов может быть связана с присутствием Cr, который, согласно литературным данным [219], имеет антипараллельный магнитный момент по отношению к Fe, Co и Ni. Таким образом, Cr нейтрализует намагниченность в сплавах, содержащих этот элемент.

Кроме того, структуры с более высокой плотностью упаковки содержат больше ферромагнитных атомов на единицу объема, что приводит к большему магнитному моменту. Следовательно, для разработки сплавов с улучшенными магнитными свойствами, будущие исследования должны быть сосредоточены на сплавах, не содержащих хром и кристаллизующихся в структурах с высокой плотностью упаковки.

Несмотря на то, что механические и функциональные характеристики ВЭИС требуют дополнительного изучения, наши результаты демонстрируют обнадеживающие перспективы для их практического использования. ВЭИС

$(\text{NiCoFeCuMn})_3(\text{AlTi})$, с предполагаемыми химическими и микроструктурными модификациями может стать привлекательным материалом с высокой прочностью и мягкомагнитными свойствами для таких приложений, как магнитные роторы высокой скорости. Эти роторы нуждаются в высоком уровне прочности для предотвращения пластической деформации под воздействием центробежной силы.

5.3.3 Магнитные свойства $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$, $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$, $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$

На рисунке 5.6 представлены петли гистерезиса для ВЭИС $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$. $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ проявляет выраженное ферромагнитное поведение при низкой температуре (5 К) с насыщенной намагниченностью $6,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и коэрцитивной силой 100 Э (рисунок 5.6а). При комнатной температуре (300 К) его магнитные свойства изменяются, демонстрируя парамагнитный или антиферромагнитный характер. В отличие от него, $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$, хотя и демонстрирует ферромагнитное поведение при 5 К (рисунок 5.6в), не достигает насыщения намагниченности даже при высоких значениях приложенного магнитного поля (2 Т).

При температуре 300 К наблюдается линейная зависимость намагниченности от магнитного поля, что характерно для парамагнетиков или антиферромагнетиков. Важно отметить, что $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ обладает значительно большей коэрцитивной силой ($H_c = 1000 \text{ Э}$), чем $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ – в 10 раз выше. Намагниченность обоих ВЭИС – $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ – снижается при повышении температуры от 5 К до 300 К. В магнитном поле 1 Т намагниченность $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ падает примерно на порядок, с $1,13 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при 5 К до $0,12 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при 300 К. Для $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ эти значения составляют $5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ и $0,15 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$, соответственно.

Кривые намагниченности, полученные в режимах ОВП и ОБП, практически идентичны и демонстрируют плавное уменьшение

намагниченности во всем исследованном диапазоне температур (рисунок 5.6б и г). Отсутствие бифуркации между кривыми ОБП и ОВП указывает на отсутствие магнитно-неоднородных состояний в материалах. Бифуркация часто наблюдается при наличии различных магнитно-упорядоченных фаз (например, антиферромагнитных и ферромагнитных) в многокомпонентных материалах. Однако поскольку оба ВЭИС – $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ – характеризуются однородной микроструктурой с довольно равномерным распределением элементов (в большей степени это справедливо для $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$), это может объяснять отсутствие бифуркации в данных ОБП и ОВП.

Кривые намагниченности остальных трех исследованных здесь ВЭИС – $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$, $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ – показывают почти линейные изменения с увеличением магнитного поля (рисунок 5.6д-ж).

Ферромагнитные или скошенные антиферромагнитные материалы характеризуются неполным насыщением намагниченности и нелинейной зависимостью намагниченности от приложенного магнитного поля. На графиках видно, что образец $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ (рисунок 5.6д) демонстрирует более выраженную нелинейность в зависимости намагниченности от поля по сравнению с $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ (рисунок 5.6е) и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ (рисунок 5.6ж). Вероятно, это связано с присутствием в $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ вторичных фаз, подобных FeCr и MnSn_2 . Как упоминалось ранее, удаление хрома из $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ приводит к образованию $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ с однородной гексагональной структурой типа Co_3Sn_2 , который также проявляет ферромагнитное или скошенное антиферромагнитное поведение, но с менее выраженной нелинейностью. Важно отметить, что $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ обладает значительно большей намагниченностью ($2,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при $B = 2 \text{ Т}$) по сравнению с $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ ($1 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ при $B = 2 \text{ Т}$), в то время как намагниченность $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ пренебрежимо мала ($\sim 0,004 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$).

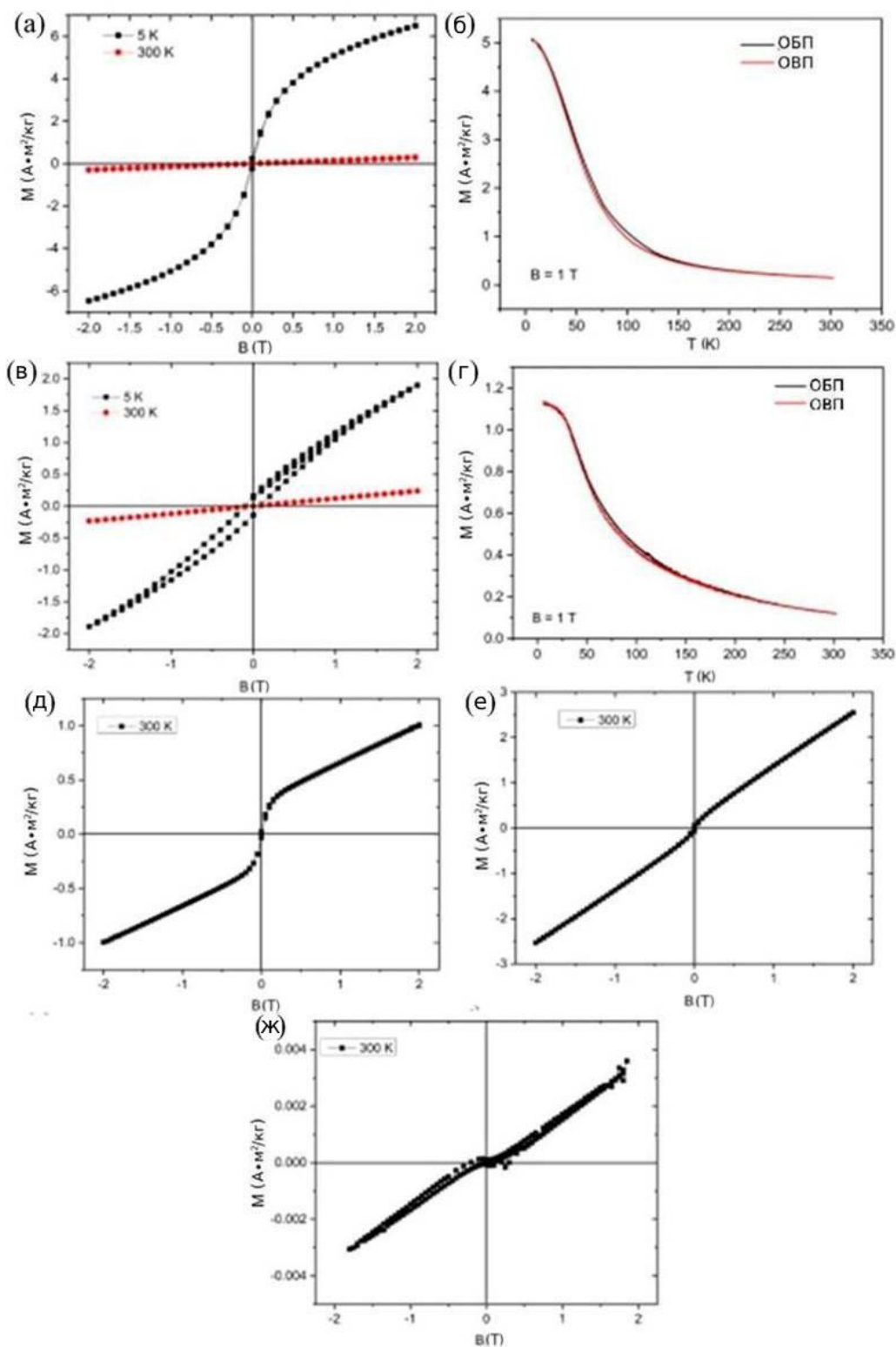


Рисунок 5.6. Кривые намагниченности (а, в) и температурная зависимость (б, г) намагниченности при охлаждении ОВП/ОБП при 0,1 Т для $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Al}$ (а, б) и $(\text{CoCuFeMnNi})\text{Zn}_3$ (в, г) в состоянии после литья. Кривые намагниченности для $(\text{FeCoMnNiCr})_3\text{Sn}_2$ (д), $(\text{FeCoNiMn})_3\text{Sn}_2$ (е) и $\text{Cu}_3(\text{InSnSbGaGe})$ (ж) при 300 К [220]

5.4. Термическая стабильность (NbTaVNiTiFe)Al₃ и (NiCoFeCuMn)Zn₃

Для анализа температурной стабильности образцов (NbTaVNiTiFe)Al₃ и (NiCoFeCuMn)Zn₃ был использован метод ДСК/ТГА. Кривая ДСК для образца (NbTaVNiTiFe)Al₃ (рисунок 5.7а) не показала никаких эндотермических или экзотермических реакций, связанные с фазовыми переходами, в температурном диапазоне от комнатной температуры до 900 °С, что свидетельствует о достаточной термической стабильности образца в исследуемом диапазоне. В то же время, для порошка (NiCoFeCuMn)Zn₃ в процессе нагрева (а также в процессе охлаждения) при температуре около 837 °С были зафиксированы эндотермический и экзотермические пики (рисунок 5.7б). Мы связываем эти пики с плавлением (NiCoFeCuMn)Zn₃, поскольку после проведения измерений ДСК было обнаружено, что частицы порошка слипались друг с другом и с алюминиевым тиглем. Более того, для обоих образцов был обнаружен широкий экзотермический пик в диапазоне от комнатной температуры до примерно 400 °С, что может быть связано с релаксацией структуры или напряжения в отливках ВЭИС. ТГА показала горизонтальную кривую без значительных изменений веса при нагревании до 900 °С. Таким образом, оба образца ВЭИС демонстрируют хорошую термическую стабильность без заметного испарения в диапазоне температур от комнатной до 900 °С, хотя (NiCoFeCuMn)Zn₃ при температуре около 837 °С начинает плавиться.

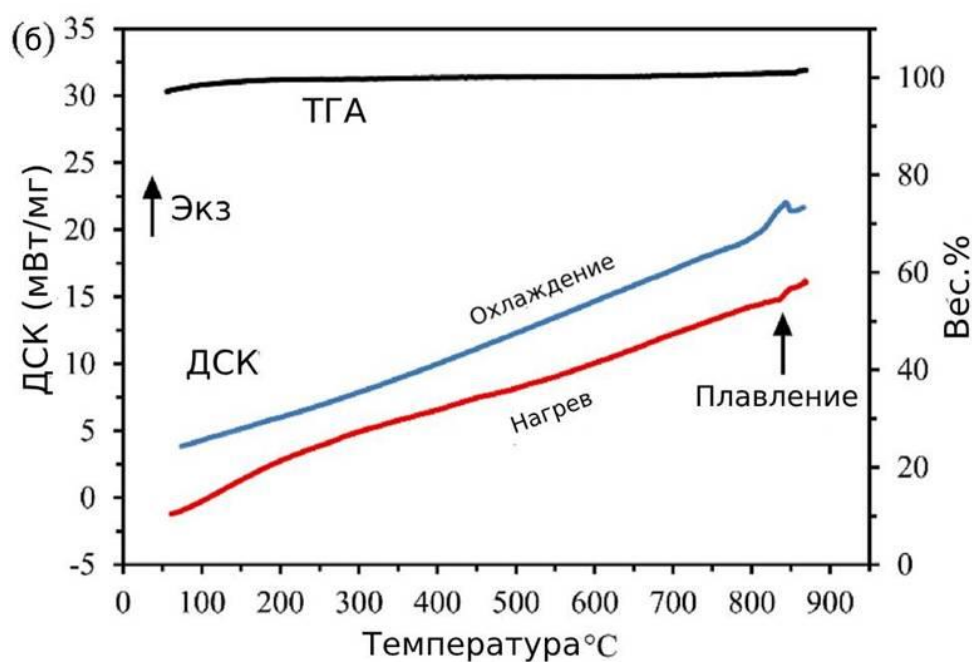
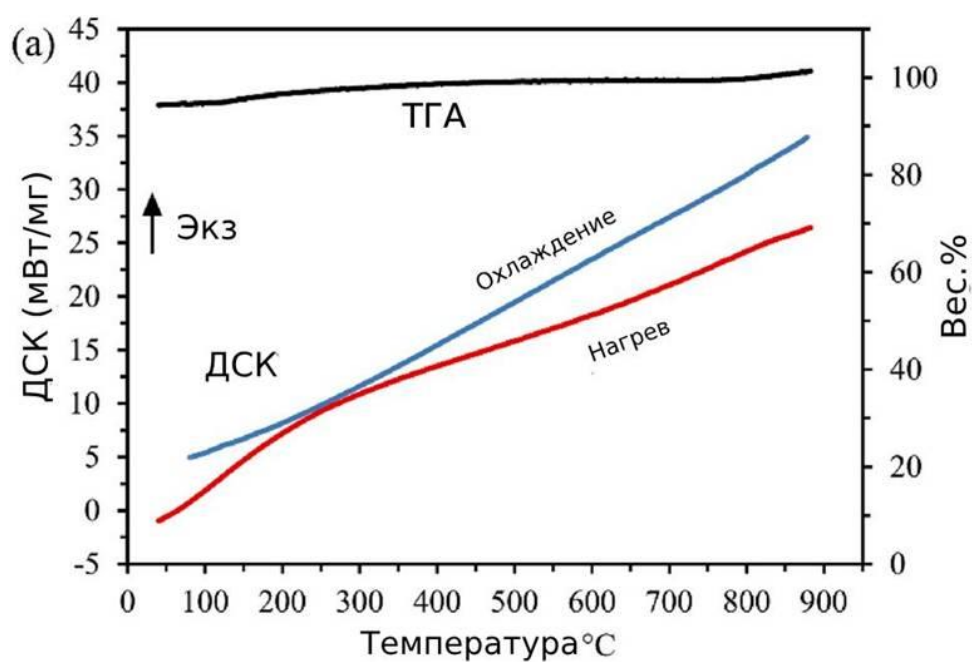


Рисунок 5.7. Кривые ДСК/ТГА порошков $(\text{NbTaVNiTiFe})\text{Al}_3$ (а) и $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ (б) [181]

5.5. Механические свойства покрытий

В ходе изучения покрытий на основе ряда ВЭИС, полученных методом детонационного напыления, были проведены измерения микротвёрдости по методу Виккерса, а также морфологические исследования с использованием СЭМ и ЭДС. Изучались особенности распределения элементов, наличие

дендритных областей, пористости и ламеллярных структур. Методология исследования позволила установить связь между технологией напыления, составом и механическими свойствами полученных покрытий.

Микротвердость покрытий $(\text{NbTaVNiTFe})\text{Al}_3$ и $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$, представленная на рисунке 5.8, значительно превосходит твердость стальной подложки (130–150 HV). В то время как $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ демонстрирует стабильную микротвердость (438–480 HV) по всей толщине, $(\text{NbTaVNiTFe})\text{Al}_3$ характеризуется более широким диапазоном значений (425–528 HV), что связано с его неоднородной микроструктурой. Тем не менее, средние значения микротвердости для обоих покрытий сопоставимы (около 456 HV) и более чем втрое превышают твердость подложки.

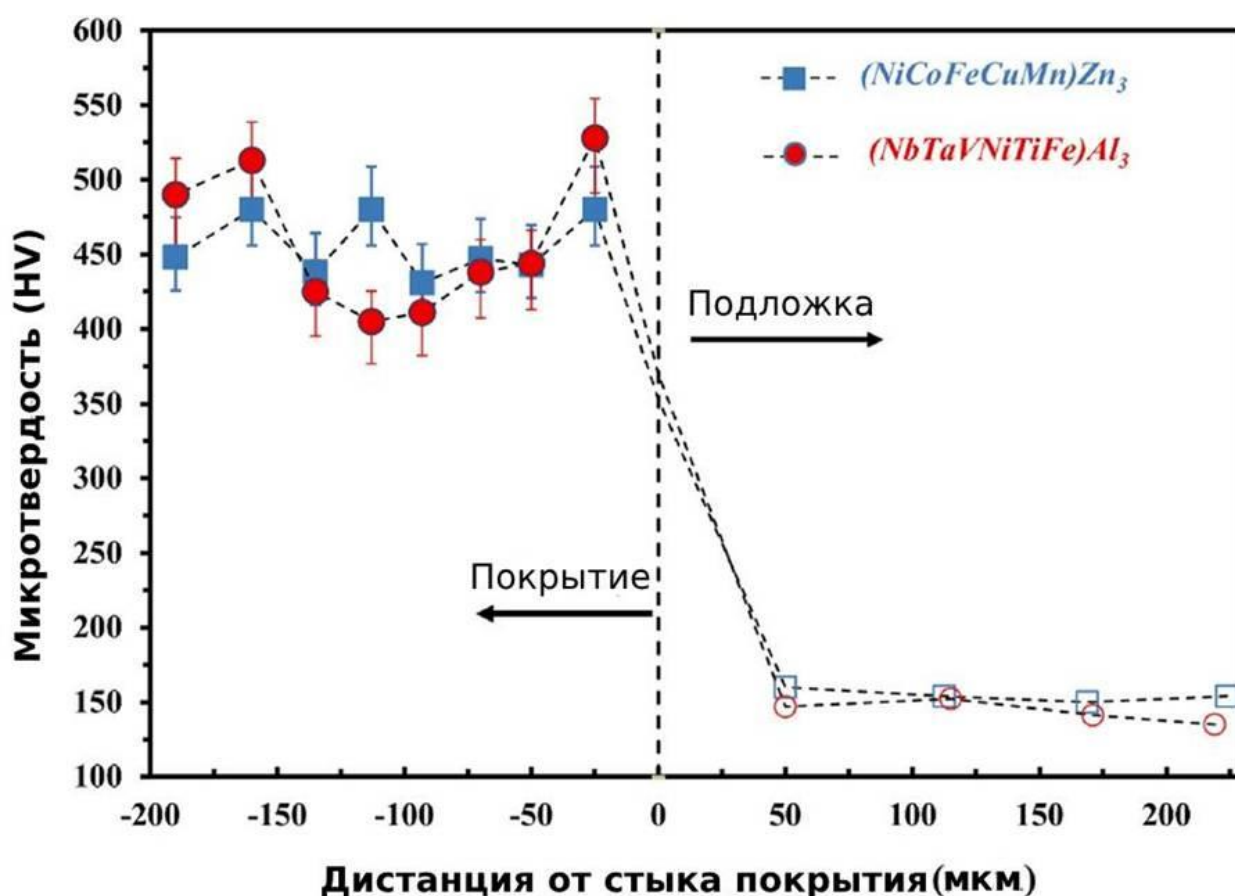


Рисунок 5.8. Значения микротвердости, измеренные по толщине покрытий $(\text{NiCoFeCuMn})\text{Zn}_3$ и $(\text{NbTaVNiTFe})\text{Al}_3$ [181]

Результаты изучения микротвёрдости покрытий на основе $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ представлены на рисунке 5.9. Подложка из низколегированной стали демонстрирует ожидаемо низкую твердость (130 HV). Покрытия как $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$, так и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$, имели значительно более высокую микротвердость (834 HV и 947 HV, соответственно). При этом борсодержащее покрытие демонстрирует более высокую твердость, чем $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$, предположительно из-за упрочнения, вызванного внедрением атомов бора в кристаллическую решетку. Однородная ламеллярная микроструктура обеспечила стабильную микротвердость по всей толщине обоих покрытий. Важно отметить, что в отличие от покрытий, полученных методом лазерной наплавки, в изученных образцах, не было обнаружено зон разупрочнения вблизи контакта материала покрытия с подложкой [221].

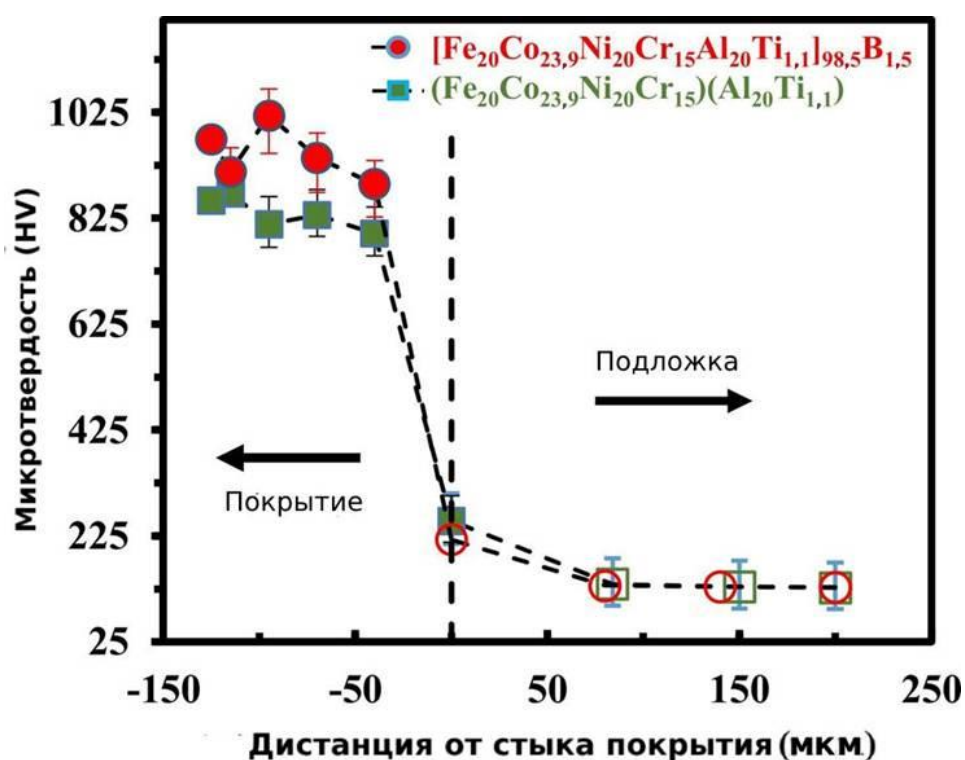


Рисунок 5.9. Значения микротвердости, измеренные вдоль линии, перпендикулярной поверхности покрытий $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ [188]

Трибологические характеристики покрытий $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ были изучены при комнатной температуре. В таблице 5.2 представлены средние значения коэффициентов трения и износостойкости образцов при комнатной температуре. Борсодержащее покрытие $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ показывает более низкий коэффициент трения по сравнению с $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$. При комнатной температуре коэффициенты трения для покрытий $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ составляют 0,71 и 0,56 соответственно. Более низкий коэффициент трения у $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ по сравнению с $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ может быть обусловлен его повышенной твердостью, вызванной упрочнением.

Таблица 5.2. Коэффициенты трения и скорости износа покрытий $(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$ и $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ при комнатной температуре

Формула	Коэффициент трения	Скорость износа, $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$
$(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})$	0,71	$2,5 \times 10^{-5}$
$[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$	0,56	$1,3 \times 10^{-5}$

Образец ВЭИС $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ демонстрирует более низкую скорость износа по сравнению с не содержащим бора аналогом. При комнатной температуре $[(\text{Fe}_{20}\text{Co}_{23,9}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{15})(\text{Al}_{20}\text{Ti}_{1,1})]_{98,5}\text{B}_{1,5}$ показывает исключительно низкую скорость износа $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Для второго эти значения составляют $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. Скорость износа борсодержащего покрытия при комнатной температуре ниже, чем у CoCrFeNiCe_x [222], $\text{CoCrCu}_{1-x}\text{FeNi}_x$ [223] и AlCoCrFeMoV [224], и близка к значениям, зарегистрированным для жаропрочных ВЭС, таких как $\text{TiZrNbMo}_{0,6}$ [225], HfTaTiVZr [226] и TaTiVWZr [226].

Выводы по главе 5

Изучены микротвёрдость ряда разработанных ВЭИС, а также покрытий на их основе, полученных методом детонационного напыления. Изучены температурная стабильность, стойкость к истиранию (в том числе и при температурах 400 и 600 °С) и стойкость к высокотемпературному окислению. Показано, что ряд разработанных и изученных ВЭИС могут использоваться в качестве основы износостойких, устойчивых к высокотемпературной коррозии покрытий.

Изучены магнитные характеристики ряда синтезированных ВЭИС. Показана зависимость магнитных характеристик от химического состава и характера упорядочения структуры ВЭИС. Продемонстрировано, что ряд разработанных ВЭИС могут использоваться в качестве магнитных материалов, превосходящих по своим характеристикам используемые в настоящее время вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что ключевыми условиями для стабилизации высокоэнтропийных интерметаллидов (ВЭИС) помимо высокой конфигурационной энтропии смешения является средняя разница электроотрицательностей элементов, образующих разные подрешётки ВЭИС, и среднее отношение металлических радиусов элементов, образующих разные подрешётки. Эти значения не должны критически отличаться от аналогичных параметров для реально существующих низкоэнтропийных интерметаллических структур. Совокупность перечисленных факторов позволяет подавлять образование простых твердых растворов и способствует формированию многокомпонентных интерметаллических фаз.

2. В ходе работы были выбраны и оптимизированы методы синтеза, позволяющие получать ВЭИС различного состава и различной кристаллической структуры (включая и ранее неизученные в контексте создания ВЭИС). Подобраны режимы плавления и (по необходимости) предварительного механического легирования, которые доказали свою эффективность для получения слитков с контролируемым фазовым составом, основу которых составляют ВЭИС. Оптимизация параметров термической обработки, таких как температура и время отжига, в ряде случаев обеспечила устранение вторичных фаз и повышение однородности микроструктуры полученных веществ. Подобраны методики детонационного напыления плотных покрытий на основе ВЭИС с высокой адгезией и микротвердостью.

3. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов исследуемых систем, характеризующихся высоким химическим и структурным разнообразием, позволил выявить доминирование интерметаллических фаз с упорядоченной структурой. Изучение методами электронной микроскопии позволило установить распределение элементов в объеме полученных образцов.

4. Теоретический и экспериментальный анализ процессов сегрегации показал, что распределение отдельных элементов в структуре ВЭИС

определяется как их термодинамическими характеристиками, так и кинетикой диффузионных процессов. Предложен механизм возникновения микросегрегации элементов в структуре высокоэнтропийных интерметаллидов, связывающий ход и результаты этого процесса с характеристиками бинарных металлических систем. Показаны возможности термодинамического моделирования для прогнозирования микросегрегации отдельных элементов в структуре ВЭИС, а также возможности управления её степенью с помощью термической обработки.

5. Изучение механических, магнитных, химических и других характеристик ВЭИС позволило обнаружить, что некоторые ВЭИС демонстрируют высокую твёрдость, что создаёт возможности их применения в качестве конструкционных материалов и покрытий. Магнитные свойства определяются как химическим составом, так и степенью упорядоченности кристаллической решетки, при этом возможно получение как ферромагнитных, так и парамагнитных материалов с настраиваемым (за счёт подбора состава) уровнем магнитных характеристик. Комплекс проведённых исследований подтвердил перспективность дальнейшего изучения ВЭИС для последующего применения в аэрокосмической технике, энергетике и микроэлектронике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taub, A.I. Intermetallic compounds for high-temperature structural use / A.I. Taub, R.L. Fleischer // *Science*. – 1989. – V. 243. – №. 4891. – P. 616-621.
2. Nakamura, M. Fundamental properties of intermetallic compounds / M. Nakamura // *Mrs Bulletin*. – 1995. – V. 20. – №. 8. – P. 33-39.
3. Oliynyk, A.O. Discovery of intermetallic compounds from traditional to machine-learning approaches / A.O. Oliynyk, A. Mar // *Accounts of chemical research*. – 2018. – V. 51. – №. 1. – P. 59-68.
4. Nesper, R. Bonding patterns in intermetallic compounds / R. Nesper // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1991. – V. 30. – №. 7. – P. 789-817.
5. Smith, C.S. An examination of the arsenic-rich coating on a bronze bull from Horoztepe / C.S. Smith // *Application of science in examination of works of art-proceedings of the seminar: June 15-19, 1970, conducted by the research laboratory, Museum of Fine Arts, Boston, Massachusetts*. – 1973. – P. 96-102.
6. Westbrook, J.H. Intermetallic compounds: Their past and promise. – 1977.
7. Ponou, S. Synergistic geometrical and electronic features in the intermetallic phases Ca_2AgM_2 , Ca_2MgM_2 , and Ca_2GaM_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) / S. Ponou, G.J. Miller // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2015. – V. 641. – №. 6. – P. 1069-1079.
8. Marakatti, V.S. Synthetically tuned electronic and geometrical properties of intermetallic compounds as effective heterogeneous catalysts / V.S. Marakatti, S.C. Peter // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – V. 52. – P. 1-30.
9. Stein, F. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability / F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff // *Intermetallics*. – 2004. – V. 12. – №. 7-9. – P. 713-720.
10. Burch, R. The relative importance of geometric and electronic contributions to the thermodynamic properties of bodycentred cubic metal hydrides / R. Burch, N.B. Mason // *Journal of the Less Common Metals*. – 1979. – V. 63. – №. 1. – P. 57-68.

11. Hume-Rothery, W. Researches on the nature, properties, and conditions of formation of intermetallic compounds, with special reference to certain compounds of tin: dis. – University of London, 1926.
12. Hume-Rothery, W. Factors affecting the formation of 3/2 electron compounds in alloys of copper, silver and gold / W. Hume-Rothery, P.W. Reynolds, G.V. Raynor // J. Inst. Metals. – 1940. – V. 66. – P. 191-207.
13. Min, X. Analysis of valence electron structures (VES) of intermetallic compounds containing calcium in Mg–Al-based alloys / X. Min et al. // Materials chemistry and physics. – 2003. – V. 78. – №. 1. – P. 88-93.
14. Zintl, E. Über den Gitterbau von NaTl und seine Beziehung zu den Strukturen vom Typus des β -Messings: 4. Mitteilung über Metalle und Legierungen / E. Zintl, W. Dallenkopf // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1932. – V. 16. – №. 1. – P. 195-205.
15. Zintl, E. Intermetallische verbindungen / E. Zintl // Angewandte Chemie. – 1939. – V. 52. – №. 1. – P. 1-6.
16. Yvon, K. Charge transfer and valence electron concentration in Chevrel phases / K. Yvon, A. Paoli // Solid State Communications. – 1977. – V. 24. – №. 1. – P. 41-45.
17. Laves, F. Crystal structure and atomic size. – American Society for Metals, 1956. – P. 124-198.
18. Laves, F. Factors governing the structure of intermetallic phases / F. Laves // Advances in X-ray Analysis. – 1962. – V. 6. – P. 43-61.
19. Van Vucht J., H.N. Influence of radius ratio on the structure of intermetallic compounds of the AB₃ type / H.N. Van Vucht J. // Journal of the Less Common Metals. – 1966. – V. 11. – №. 5. – P. 308-322.
20. Pearson, W.B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys / W. B. Pearson // Wiley-Inter-science. – 1972. – V. 135.
21. Thoma, D.J. A geometric analysis of solubility ranges in Laves phases / D.J. Thoma, J.H. Perepezko // Journal of alloys and compounds. – 1995. – V. 224. – №. 2. – P. 330-341.

22. Mott, N.F., Jones, H. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. New York: Courier Dover Publications. 1958. 152.
23. Mizutani, U. Theoretical foundation for the Hume-Rothery electron concentration rule for structurally complex alloys / U. Mizutani et al. // Acta Physica Polonica A. – 2014. – V. 126. – №. 2. – P. 531-534.
24. Mizutani, U. The physics of the Hume-Rothery electron concentration rule / U. Mizutani, H. Sato // Crystals. – 2017. – V. 7. – №. 1. – P. 9.
25. Russell, A.M. Ductility in intermetallic compounds / A.M. Russell // Advanced engineering materials. – 2003. – V. 5. – №. 9. – P. 629-639.
26. Stoloff, N.S. Emerging applications of intermetallics / N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi // Intermetallics. – 2000. – V. 8. – №. 9-11. – P. 1313-1320.
27. Paul, A.R. A critical review on the properties of intermetallic compounds and their application in the modern manufacturing / A.R. Paul, M. Mukherjee, D. Singh // Crystal research and technology. – 2022. – V. 57. – №. 3. – 2100159.
28. Vamsi, K.V. Deformation modes and yield strength anomaly in $L1_2$ compounds / K.V. Vamsi, S. Karthikeyan // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 860. – 158411.
29. Caillard, D. Yield-stress anomalies and high-temperature mechanical properties of intermetallics and disordered alloys / D. Caillard // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 319. – P. 74-83.
30. Yamaguchi, M. High-temperature structural intermetallics / M. Yamaguchi, H. Inui, K. Ito // Acta materialia. – 2000. – V. 48. – №. 1. – P. 307-322.
31. Deevi, S.C. Advanced intermetallic iron aluminide coatings for high temperature applications / S.C. Deevi // Progress in Materials Science. – 2021. – V. 118. – 100769.
32. Bochenek, K. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications / K. Bochenek, M. Basista // Progress in Aerospace Sciences. – 2015. – V. 79. – P. 136-146.
33. Jiao, Z.B. Strategies for improving ductility of ordered intermetallics / Z.B. Jiao, J.H. Luan, C.T. Liu // Progress in Natural Science: Materials International.

– 2016. – V. 26. – №. 1. – P. 1-12.

34. Béranger, (ed.). Les alliages de fer et de nickel: cent ans après la découverte de l'Invar / Béranger, Gérard, et al. // Technique et Documentation-Lavoisier. – 1996.

35. Vernyhora, I.V. Thermodynamics of fcc-Ni–Fe Alloys in a Static Applied Magnetic Field / I.V. Vernyhora, V.A. Tatarenko, S.M. Bokoch // International scholarly research notice. – 2012. – V. 1. – 917836.

36. Howald, R.A. The thermodynamics of tetrataenite and awaruite: A review of the Fe-Ni phase diagram / R.A. Howald // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – V. 34. – P. 1759-1769.

37. Ananthanarayanan, N.I. A new reversible solid-state transformation in iron–nickel alloys in the Invar range of compositions / N.I. Ananthanarayanan, R.J. Peavler // Nature. – 1961. – V. 192. – №. 4806. – P. 962-963

38. Gray H.J., Isaacs A. New dictionary of physics. – 1975.

39. Mattis, D.C. The Theory of Magnetism I Springer Verlag. – 1981.

40. Bozorth, R.M. Magnetism / R.M. Bozorth // Reviews of Modern Physics. – 1947. – V. 19. – №. 1. – P. 29.

41. Bozorth, R.M. The permalloy problem / R.M. Bozorth // Reviews of Modern Physics. – 1953. – V. 25. – №. 1. – P. 42.

42. English, A.T. Metallurgy and magnetic properties control in permalloy / A.T. English, G.Y. Chin // Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 38. – №. 3. – P. 1183-1187.

43. Silman, G.I. Compilative Fe–Ni phase diagram with author's correction / G. I. Silman // Metal Science and Heat Treatment. – 2012. – V. 54. – №. 3. – P. 105-112.

44. Sameyshcheva, T.S. Metallic–Intermetallic composites produced by vacuum casting and annealing of Ni and Al / T.S. Sameyshcheva et al. // 2012 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST). – IEEE, 2012. – P. 1-4.

45. Cinca, N. An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings / N. Cinca, R.C. Lima C., J.M. Guilemany // Journal of

Materials Research and Technology. – 2013. – V. 2. – №. 1. – P. 75-86.

46. Deevi, S.C. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications / S.C. Deevi, V.K. Sikka // Intermetallics. – 1996. – V. 4. – №. 5. – P. 357-375.

47. Zheng, B. First-principles studies of $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_2Al_3 , Mg_2Sn , $MgZn_2$, Mg_2Ni and Al_3Ni phases / B. Zheng et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2019. – V. 560 – P. 255-260.

48. Bragg, W.L. Strukturbericht, 1913–1928. – 1931 – P. 511-512.

49. Tewari, R. Intermetallics and alloys for high temperature applications / R. Tewari et al. // Materials under extreme conditions. – Elsevier, 2017. – P. 293-335.

50. Shi, D. First-principles studies of Al–Ni intermetallic compounds / D. Shi et al. // Journal of solid state chemistry. – 2009. – V. 182. – №. 10. – P. 2664-2669.

51. Stoeckinger, G.R. Determination of the order in the intermetallic phase Ni_3Al as a function of temperature / G.R. Stoeckinger, J.P. Neumann // Applied Crystallography. – 1970. – V. 3. – №. 1. – P. 32-38.

52. Sauthoff, G. Intermetallics. – John Wiley & Sons. – 2008.

53. Ovcharenko, V.E. Grain Size and Strength of the Ni_3Al Intermetallic Compound Synthesized under Pressure / V.E. Ovcharenko, A. Kozulin, K.O. Akimov // Solid State Phenomena. – 2021. – V. 313. – P. 41-49.

54. Jung, I. High-Temperature Deformation Behaviour of the Perovskite-Type Phases Fe_3AlC and Ni_3AlC /Verformungsverhalten der Phasen Fe_3AlC und Ni_3AlC vom Perowskit-Typ bei hohen Temperaturen / I. Jung, G. Sauthoff // International Journal of Materials Research. – 1989. – V. 80. – №. 7. – P. 490-496.

55. Liu, C.T. Ductile ordered intermetallic alloys / C.T. Liu, J.O. Stiegler // Science. – 1984. V. 226 – №. 4675 – P. 636-642.

56. Whang, S.H. High temperature aluminides and intermetallics / S.H. Whang, et al. // Warrendale, PA: TMS. – 1990. – V. 219.

57. Knobloch, C. Anisotropic creep of $Ni_3(AlTiTa)$ / C. Knobloch, V.N. Toloraia, U. Glatzel // Scripta materialia. – 1997. – V. 37. – №. 10.

58. Yamabe-Mitarai, Y. Structural Intermetallics 1997 / Y. Yamabe-Mitarai //

The Second International Symposium of Structural Intermetallics/1997. – 1997. – P. 805-814.

59. Li, X. The Al-rich part of the Fe-Al phase diagram / X. Li, et al. // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2016. – V. 37. – P. 162-173.

60. R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal. Struct. Intermet., Proc. Int. Symp. – 1993. – V. 1. – P. 1.

61. Grin, J. Refinement of the $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures / J. Grin et al. // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1994. – V. 209. – №. 6. – P. 479-487.

62. Novák P. On the formation of intermetallics in Fe–Al system – An in situ XRD study / P. Novák et al. // Intermetallics. – 2013. – V. 32. – P. 127-136.

63. Chumak I. Redetermination of iron dialuminide, FeAl_2 / I. Chumak, K.W. Richter, H. Ehrenberg // Crystal Structure Communications. – 2010. – V. 66. – №. 9. – P. i87-i88.

65. Takata, N. Crystallography of Fe_2Al_5 phase at the interface between solid Fe and liquid Al / N. Takata, et al. // Intermetallics. – 2015. – V. 67. – P. 1-11.

66. Nachman, J.F. 16 Percent Aluminum-Iron Alloy Cold Rolled in the Order-Disorder Temperature Range / J.F. Nachman, J.B. William // Journal of Applied Physics. – 1954. – V. 25. – № 3. – P. 307-313.

67. Tumanski, S. Modern magnetic materials - The review / S. Tumanski // Przegląd elektrotechniczny. – 2010. – V. 4. – P. 10.

68. McKamey, C.G. A review of recent developments in Fe_3Al -based alloys / C.G. McKamey et al. // Journal of Materials Research. – 1991. – V. 6. – № 8. – P. 1779-1805.

69. Tong, C.J. Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.J. Tong et al. // Metallurgical and materials transactions A. – 2005. – V. 36. – P. 881-893.

70. Senkov, O.N. et al. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov et al. // Intermetallics. – 2010. – V. 18. – №. 9. – P. 1758-1765.

71. Tung C.C. et al. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy

alloy system / C.C. Tung et al. // Materials letters. – 2007. – V. 61. – №. 1. – P. 1-5.

72. Senkov, O.N. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov et al. // Journal of alloys and compounds. – 2011. – V. 509. – №. 20. – P. 6043-6048.

73. Tsai, M.H. High-entropy alloys: a critical review / M.H. Tsai, J.W. Yeh // Materials Research Letters. – 2014. – V. 2. – №. 3. – P. 107-123.

74. Guo, S. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys / S. Guo et al. // Journal of applied physics. – 2011. – V. 109. – №. 10.

75. Cahn RW, Haasen P., editors Physical Metallurgy. 4th ed. Amsterdam: Elsevier Science B.V.; 1996.

76. Zhang, Y. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang et al. // Advanced engineering materials. – 2008. – V. 10. – №. 6. – P. 534-538.

77. Sheng, G.U.O. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / G.U.O. Sheng, C.T. Liu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – V. 21. – №. 6. – P. 433-446.

78. Chen, S.T., Yeh, J.W. Effect of mixing enthalpy, mixing entropy and atomic size difference on the structure of multicomponent alloys: dis. – MSc thesis, National Tsing Hua Univ, 2009.

79. Yang, X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 132. – №. 2-3. – P. 233-238.

80. Singh, S. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh et al. // Acta Materialia. – 2011. – V. 59. – №. 1. – P. 182-190.

81. Manzoni, A. Investigation of phases in $\text{Al}_{23}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{16}$ and $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$ high entropy alloys and comparison with equilibrium phases predicted by Thermo-Calc / A. Manzoni et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 552. – P. 430-436.

82. Manzoni, A. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy / A. Manzoni et al. // *Ultramicroscopy*. – 2013. – V. 132. – P. 212-215.
83. Wang, Y.P. Solid solution or intermetallics in a high-entropy alloy / Y.P. Wang, H.Z. Fu, B.S. Li // *Advanced engineering materials*. – 2009. – V. 11.
84. Tsai, M.H. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy / M.H. Tsai et al. // *Intermetallics*. – 2013. – V. 33. – P. 81-86.
85. Tsai, M.H. Morphology, structure and composition of precipitates in Al_{0.3}CoCrCu_{0.5}FeNi high-entropy alloy / M.H. Tsai et al. // *Intermetallics*. – 2013. – V. 32. – P. 329-336.
86. Moghaddam, A.O. Semi-ordered high entropy materials: The case of high entropy intermetallic compounds/ A.O. Moghaddam, R. Fereidonnejad, A. Cabot // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 960. – 170802.
87. Yang, T. Chemically complex intermetallic alloys: A new frontier for innovative structural materials / T. Yang et al. // *Materials today*. – 2022. – V. 52. – P. 161-174.
88. Wang, H. High-entropy intermetallics: from alloy design to structural and functional properties / H. Wang, Q.F. He, Y. Yang // *Rare Metals*. – 2022. – V. 41. – №. 6. – P. 1989–2001.
89. Liu, J. The evolution of intermetallic compounds in high-entropy alloys: from the secondary phase to the main phase / J. Liu et al. // *Metals*. – 2021. – V. 11. – №. 12. – P. 2054.
90. Yeh, J.W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh et al. // *Advanced engineering materials*. – 2004. – V. 6. – №. 5. – P. 299–303.
91. Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V. 375. – P. 213-218.
92. Li, C. B2 structure of high-entropy alloys with addition of Al / C. Li et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104. – №. 11.

93. Firstov, G.S. High entropy shape memory alloys / G.S. Firstov et al. // *Materials Today: Proceedings*. – 2015. – V. 2. – P. S499-S503.
94. Tsai, M.H. Three strategies for the design of advanced high-entropy alloys / M.H. Tsai // *Entropy*. – 2016. – V. 18. – №. 7. – P. 252.
95. Yadav, T.P. Synthesis of a single phase of high-entropy Laves intermetallics in the Ti–Zr–V–Cr–Ni equiatomic alloy / T.P. Yadav et al. // *Philosophical Magazine Letters*. – 2017. – V. 97. – №. 12. – P. 494–503.
96. Tsai, M.H. Effect of atomic size difference on the type of major intermetallic phase in arc-melted CoCrFeNiX high-entropy alloys / M.H. Tsai, A.C. Fan, H.A. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 695. – P. 1479–1487.
97. Zhou, N. Single-phase high-entropy intermetallic compounds (HEICs): bridging high-entropy alloys and ceramics / N. Zhou et al. // *Science Bulletin*. – 2019. – V. 64. – №. 12. – P. 856–864.
98. Soto, A.O. Thermodynamic analysis of high entropy alloys and their mechanical behavior in high and low-temperature conditions with a microstructural approach-a review / A.O. Soto, A.S. Salgado, E.B. Niño // *Intermetallics*. – 2020. – V. 124. – 106850.
99. Hsu, C.Y. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys / C.Y. Hsu et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – V. 528. – №. 10–11. – P. 3581–3588.
100. Karati, A. Thermal stability of AlCoFeMnNi high-entropy alloy / A. Karati et al. // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 162. – P. 465–467.
101. Cao, F. Deformation mechanisms in a Ru–Ni–Al ternary B2 intermetallic alloy / F. Cao, T.M. Pollock // *Acta materialia*. – 2007. – V. 55. – №. 8. – P. 2715–2727.
102. Gschneidner Jr, K. A family of ductile intermetallic compounds / K. Gschneidner Jr et al. // *Nature materials*. – 2003. – V. 2. – №. 9. – P. 587–591.
103. Schaarschuch, R. Low temperature deformation mechanisms of polycrystalline CoZr and Co₃₉Ni₁₁Zr₅₀ B2-type intermetallic compounds / R.

Schaarschuch et al. // *Acta materialia*. – 2022. – V. 223. – 117489.

104. Wollmershauser J.A. In situ neutron diffraction study of the plastic deformation mechanisms of B2 ordered intermetallic alloys: NiAl, CuZn, and CeAg / J.A. Wollmershauser, S. Kabra, S.R. Agnew // *Acta materialia*. – 2009. – V. 57. – №. 1. – P. 213-223.

105. Yamaguchi, M. The deformation behaviour of intermetallic superlattice compounds / M. Yamaguchi, Y. Umakoshi // *Progress in Materials Science*. – 1990. – V. 34. – №. 1. – P. 1–148.

106. Feuerbacher, M. Dislocations and deformation microstructure in a B2-ordered $\text{Al}_{28}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{26}$ high-entropy alloy / M. Feuerbacher // *Scientific reports*. – 2016. – V. 6. – №. 1. – 29700.

107. Stepanov, N.D. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy / N.D. Stepanov et al. // *Materials Letters*. – 2015. – V. 142. – P. 153-155.

108. Jayaraj, J. Microstructure, mechanical and thermal oxidation behavior of AlNbTiZr high entropy alloy / J. Jayaraj et al. // *Intermetallics*. – 2018. – V. 100. – P. 9-19.

109. Stepanov, N.D. et al. Structure and mechanical properties of the $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys / N.D. Stepanov et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 652. – P. 266-280.

110. Stepanov, N.D. An AlNbTiVZr_{0.5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility / N.D. Stepanov et al. // *Materials Letters*. – 2015. – V. 161. – P. 136-139.

111. Yurchenko, N.Y. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0–1.5$) high-entropy alloys / N.Y. Yurchenko et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – V. 704. – P. 82-90.

112. Tang, Q. Microstructure and Mechanical Properties of Low-Density, B2-Ordered AlNbZrTi_x Multi-Principal Element Alloys / Q. Tang et al. // *Metals*. – 2022. – V. 12. – №. 6. – P. 932.

113. Qiu, Y. A lightweight single-phase AlTiVCr compositionally complex

alloy / Y. Qiu et al. // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 123. – P. 115-124.

114. Qiu, Y. Microstructure and corrosion properties of the low-density single-phase compositionally complex alloy AlTiVCr / Y. Qiu et al. // *Corrosion Science*. – 2018. – V. 133. – P. 386-396.

115. Qiao, D. The mechanical and oxidation properties of novel B2-ordered $\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{0.5}\text{VNb}_{0.5}\text{Al}_x$ refractory high-entropy alloys / D. Qiao et al. // *Materials Characterization*. – 2021. – V. 178. – 111287.

116. Meng, Y.H. et al. Phase stability of B2-ordered ZrTiHfCuNiFe high entropy alloy / Y.H. Meng et al. // *Intermetallics*. – 2019. – V. 111. – 106515.

117. Gerstein, G. Development of B2 shape memory intermetallics beyond NiAl, CoNiAl and CoNiGa / G. Gerstein et al. // *Shape Memory and Superelasticity*. – 2018. – V. 4. – №. 3. – P. 360-368.

118. Piorunek, D. Chemical complexity, microstructure and martensitic transformation in high entropy shape memory alloys / D. Piorunek et al. // *Intermetallics*. – 2020. – V. 122. – 106792.

119. Muralikrishna, G.M. Novel multicomponent B2-ordered aluminides: compositional design, synthesis, characterization, and thermal stability / G.M. Muralikrishna et al. // *Metals*. – 2020. – V. 10. – №. 11. – 1411.

120. Yao, K. High-entropy intermetallic compound with ultra-high strength and thermal stability / K. Yao et al. // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 194. – 113674.

121. Li, H. Plastic TiZrHfCoNiCu high entropy alloy via stable B2 phase / H. Li et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 935. – 167897.

122. Linden, Y. Long-period antiphase domains and short-range order in a B2 matrix of the AlCoCrFeNi high-entropy alloy / Y. Linden et al. // *Scripta Materialia*. – 2017. – V. 139. – P. 49-52.

123. Xie, Y. Precipitation and heterogeneous strengthened CoCrNi-based medium entropy alloy with excellent strength-ductility combination from room to cryogenic temperatures / Y. Xie et al. // *Science China Technological Sciences*. – 2022. – V. 65. – №. 8. – P. 1780-1797.

124. Ding, Z.Y. Synergistic effects of Al and Ti on the oxidation behaviour

and mechanical properties of L12-strengthened FeCoCrNi high-entropy alloys / Z.Y. Ding et al. // Corrosion Science. – 2021. – V. 184. – 109365.

125. Zhang, Y. The interaction and migration of deformation twin in an eutectic high-entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1} / Y. Zhang et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – V. 35. – №. 5. – P. 902–906.

126. Liu C.T. Physical metallurgy and mechanical properties of ductile ordered alloys (Fe, Co, Ni)₃V / C.T. Liu // International metals reviews. – 1984. – V. 29. – №. 1. – P. 168-194.

127. Yang T. Ultrahigh-strength and ductile superlattice alloys with nanoscale disordered interfaces / T. Yang et al. // Science. – 2020. – V. 369. – №. 6502. – P. 427-432.

128. Long, F.R. Microstructure and creep performance of a multicomponent Co-based L1₂-ordered intermetallic alloy / F.R. Long et al. // Acta Materialia. – 2020. – V. 196. – P. 396-408.

129. Chen, Z. Improving the intermediate-and high-temperature strength of L1₂-Co₃(Al, W) by Ni and Ta additions / Z. Chen et al. // Acta Materialia. – 2022. – V. 238. – 118224.

130. Kojima, T. Heusler alloys: a group of novel catalysts / T. Kojima, S. Kameoka, A.P. Tsai // ACS omega. – 2017. – V. 2. – №. 1. – P. 147-153.

131. Ahmad, A. Size-dependent structural and magnetic properties of disordered Co₂FeAl Heusler alloy nanoparticles / A. Ahmad et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 474. – P. 599-604.

132. Choudhuri, D. Formation of a Heusler-like L2₁ phase in a CoCrCuFeNiAlTi high-entropy alloy / D. Choudhuri et al. // Scripta Materialia. – 2015. – V. 100. – P. 36-39.

133. Karati, A. Ti₂NiCoSnSb – a new half-Heusler type high-entropy alloy showing simultaneous increase in Seebeck coefficient and electrical conductivity for thermoelectric applications / A. Karati et al. // Scientific reports. – 2019. – V. 9. – №. 1. – 5331.

134. Karati, A. Thermoelectric properties of a high entropy half-Heusler alloy

processed by a fast powder metallurgy route / A. Karati et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 924. – 166108.

135. Karati, A. Thermoelectric properties of nanocrystalline half-Heusler high-entropy $\text{Ti}_2\text{NiCoSn}_{1-x}\text{Sb}_{1+x}$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7, 1$) alloys with $\text{VEC} > 18$ / A. Karati et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 927. – 166578.

136. Karati, A. Thermoelectric properties of half-Heusler high-entropy $\text{Ti}_2\text{NiCoSn}_{1-x}\text{Sb}_{1+x}$ ($x = 0.5, 1$) alloys with $\text{VEC} > 18$ / A. Karati et al. // Scripta Materialia. – 2020. – V. 186. – P. 375-380.

137. Chen, K. Synthesis and thermoelectric properties of high-entropy half-Heusler $\text{MFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ ($\text{M} = \text{equimolar Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$) / K. Chen et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 892. – 162045.

138. Yan, J. Suppression of the lattice thermal conductivity in NbFeSb-based half-Heusler thermoelectric materials through high entropy effects / J. Yan et al. // Scripta Materialia. – 2018. – V. 157. – P. 129-134.

139. Wang, S. FCC- L1_2 ordering transformation in equimolar FeCoNiV multi-principal element alloy / S. Wang et al. // Materials & Design. – 2019. – V. 168. – 107648.

140. Ye, Z. Realizing superior strength-ductility combination in dual-phase AlFeCoNiV high-entropy alloy through composition and microstructure design / Z. Ye et al. // Materials Research Letters. – 2022. – V. 10. – №. 11. – P. 736-743.

141. Jia, Z. A novel multinary intermetallic as an active electrocatalyst for hydrogen evolution / Z. Jia et al. // Advanced Materials. – 2020. – V. 32. – №. 21. – 2000385.

142. Zhu, G. Constructing structurally ordered high-entropy alloy nanoparticles on nitrogen-rich mesoporous carbon nanosheets for high-performance oxygen reduction / G. Zhu et al. // Advanced Materials. – 2022. – V. 34. – №. 15. – 2110128.

143. Stein, F. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties / F. Stein, A. Leineweber // Journal of Materials Science. – 2021. – V. 56. – №. 9. –

P. 5321-5427.

144. Kao, Y.F. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xV_yZr_z alloys / Y.F. Kao et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – №. 17. – P. 9046-9059.

145. Park, H.J. Phase evolution, microstructure and mechanical properties of equi-atomic substituted TiZrHfNiCu and TiZrHfNiCuM (M= Co, Nb) high-entropy alloys / H.J. Park et al. // Metals and Materials International. – 2016. – V. 22. – P. 551-556.

146. Mishra, S.S. Synthesis and characterization of hexanary Ti–Zr–V–Cr–Ni–Fe high-entropy Laves phase / S.S. Mishra et al. // Journal of Materials Research. – 2019. – V. 34. – №. 5. – P. 807–818.

147. Mishra, S.S. TiVCrNiZrFe_x High entropy alloy: Phase evolution, magnetic and mechanical properties / S.S. Mishra, A. Bajpai, K. Biswas // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 871. – 159572.

148. Mishra, S.S. Formation and stability of C14 type Laves phase in multi component high-entropy alloys / S.S. Mishra et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 832. – 153764.

149. Wu, L. Hierarchically structured porous materials: synthesis strategies and applications in energy storage / L. Wu et al. // National science review. – 2020. – V. 7. – №. 11. – P. 1667-1701.

150. Jin, Z. Nanoporous Al-Ni-Co-Ir-Mo high-entropy alloy for record-high water splitting activity in acidic environments / Z. Jin et al. // Small. – 2019. – V. 15. – №. 47. – 1904180.

151. Fang, G. Multi-component nanoporous alloy/(oxy) hydroxide for bifunctional oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-air batteries / G. Fang et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – V. 268. – 118431.

152. Uporov, S.A. Stable high-entropy TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl Laves phase / S.A. Uporov et al. // Scripta Materialia. – 2021. – V. 193. – P. 108-111.

153. Ryltsev, R. Laves phase formation in high entropy alloys / R. Ryltsev et al. // Metals. – 2021. – V. 11. – №. 12. – 1962.

154. Gao, X. Fabrication of strong yet malleable bulk porous high entropy alloys via chemical immersion dealloying of eutectic high entropy alloys / X. Gao et al. // *Scripta Materialia*. – 2022. – V. 219. – 114859.
155. Yao, K. High-entropy intermetallic compound with ultra-high strength and thermal stability / K. Yao et al. // *Scripta Materialia*. – 2021. – V. 194. – 113674.
156. Meng, Y.H. Phase stability of B2-ordered ZrTiHfCuNiFe high entropy alloy / Y.H. Meng et al. // *Intermetallics*. – 2019. – V. 111. – 106515.
157. Chen, C.H. Microstructure and mechanical properties of (TiZrHf)₅₀(NiCoCu)₅₀ high entropy alloys / C.H. Chen, Y.J. Chen, J.J. Shen // *Metals and Materials International*. – 2020. – V. 26. – P. 617-629.
158. Tseng, K.K. Effects of Mo, Nb, Ta, Ti, and Zr on mechanical properties of equiatomic Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr alloys / K.K. Tseng et al. // *Entropy*. – 2018. – V. 21. – №. 1. – 15.
159. Senkov, O.N. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / O.N. Senkov et al. // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19. – №. 5. – P. 698-706.
160. Senkov, O.N. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, C. Woodward, D.B. Miracle // *Jom*. – 2014. – V. 66. – P. 2030-2042.
161. Wang, X.R. Microstructure, thermodynamics and compressive properties of AlCrCuNi_xTi (x= 0, 1) high entropy alloys / X.R. Wang et al. // *Materials Science and Technology*. – 2015. – V. 31. – №. 15. – P. 1842-1849.
162. Guo, J. Microstructure and room-temperature mechanical properties of FeCrMoVTi_x high-entropy alloys / J. Guo, X. Huang, W. Huang // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2017. – V. 26. – P. 3071-3078.
163. Yao, H. MoNbTaV medium-entropy alloy / H. Yao et al. // *Entropy*. – 2016. – V. 18. – №. 5. – 189.
164. Yao, H.W. NbTaV-(Ti, W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling / H.W. Yao et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – V. 674. – P. 203-211.

165. Yao H.W. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling / H.W. Yao et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 696. – P. 1139-1150.
166. Wee, S. Review on mechanical thermal properties of superalloys and thermal barrier coating used in gas turbines / S. Wee et al. // *Applied Sciences*. – 2020. – V. 10. – №. 16. – 5476.
167. Liu, C.T. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys / C.T. Liu et al. // *Intermetallics*. – 2000. – V. 8. – №. 9-11. – P. 1119-1129.
168. Ding, Z.Y. Superb strength and high plasticity in laves phase rich eutectic medium-entropy-alloy nanocomposites / Z.Y. Ding et al. // *International Journal of Plasticity*. – 2018. – V. 106. – P. 57-72.
169. Ding, Z.Y. Evading brittle fracture in submicron-sized high entropy intermetallics in dual-phase eutectic microstructure / Z.Y. Ding et al. // *Scripta Materialia*. – 2020. – V. 187. – P. 280-284.
170. Chung, D. Hierarchical eutectic structure enabling superior fracture toughness and superb strength in CoCrFeNiNb_{0.5} eutectic high entropy alloy at room temperature / D. Chung, Z. Ding, Y. Yang // *Advanced Engineering Materials*. – 2019. – V. 21. – №. 3. – 1801060.
171. Chung, D.H. Fracture of sigma phase containing Co–Cr–Ni–Mo medium entropy alloys / D.H. Chung, X.D. Liu, Y. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 846. – 156189.
172. He, Q. On lattice distortion in high entropy alloys / Q. He, Y. Yang // *Frontiers in Materials*. – 2018. – V. 5. – P. 42.
173. Pan, Q. Gradient cell-structured high-entropy alloy with exceptional strength and ductility / Q. Pan et al. // *Science*. – 2021. – V. 374. – №. 6570. – P. 984-989.
174. Li, Q.J. Strengthening in multi-principal element alloys with local-chemical-order roughened dislocation pathways / Q.J. Li, H. Sheng, E. Ma // *Nature communications*. – 2019. – V. 10. – №. 1. – 3563.

175. Otsuka, K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Progress in materials science. – 2005. – V. 50. – №. 5. – P. 511-678.
176. Chen, C.H. Shape memory characteristics of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ high entropy shape memory alloy / C.H. Chen, Y.J. Chen // Scripta Materialia. – 2019. – V. 162. – P. 185-189.
177. Stolze, K. Sc–Zr–Nb–Rh–Pd and Sc–Zr–Nb–Ta–Rh–Pd high-entropy alloy superconductors on a CsCl-type lattice / K. Stolze et al. // Chemistry of Materials. – 2018. – V. 30. – №. 3. – P. 906-914.
178. Poole, C.P. Tabulations and correlations of transition temperatures of classical superconductors / C.P. Poole, H.A. Farach // J Supercond. – 2000. – V. 13. – №. 1. – P. 47-60.
179. Matthias, B.T. Obstacles to superconductivity in CsCl phases / B.T. Matthias et al. // J. Less-Common Met.; (Switzerland). – 1976. – V. 46. – №. 2.
180. Moghaddam, A.O. High entropy intermetallic coatings fabricated by detonation spraying / A.O. Moghaddam et al. // Materials Letters. – 2022. – V. 311. – 131560.
181. Moghaddam, A.O. Novel high entropy intermetallic compounds: Synthesis and detonation spraying / A.O. Moghaddam et al. // Intermetallics. – 2022. – V. 146. – 107591.
182. Moghaddam, A.O. Segregation mediated design of single-phase refractory medium and high entropy intermetallic compounds with complete suppression of pest oxidation / A.O. Moghaddam et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 927. – 167102.
183. Kontis, P. On the effect of boron on the mechanical properties of a new polycrystalline superalloy / P. Kontis et al. // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2014. – V. 14. – 17003.
184. Crimp, M.A. Effect of boron on the tensile properties of B2 FeAl / M.A. Crimp, K. Vedula // Materials Science and Engineering. – 1986. – V. 78. – №. 2. – P. 193-200.

185. Seol, J.B. Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys / J.B. Seol et al. // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 151. – P. 366-376.
186. Ahmadian M. The effect of boron on the hardness and fracture toughness of WC-FeAl-B and WC-Ni₃Al-B composites / M. Ahmadian et al. // *Materials science forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – V. 539. – P. 962-967.
187. Izadi, S. Effects of boron addition on mechanical alloying and ordering behaviors of Fe–Al–(B) alloy powders / S. Izadi et al. // *Journal of Alloys and compounds*. – 2010. – V. 493. – №. 1-2. – P. 645-648.
188. Moghaddam, A.O. Detonation spraying of boron-doped off-stoichiometric (Fe₂₀Co_{23.9}Ni₂₀Cr₁₅)(Al₂₀Ti_{1.1}) chemically complex intermetallic alloys / A.O. Moghaddam et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2025. – V. 710. – 136291.
189. Trofimov, E. Unraveling new single phase high entropy stannide by experimental screening of the as-cast samples / E. Trofimov et al. // *Materials Letters*. – 2023. – V. 335. – 133861.
190. Trofimov, E. Synthesis and characterization of intermetallic compounds with one medium-or high-entropy sublattice occupied by p-block elements / E. Trofimov et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 301. – 127596.
191. Moghaddam, A.O. Synthesis and characterization of novel high entropy Heusler intermetallics / A.O. Moghaddam et al. // *Intermetallics*. – 2023. – V. 159. – 107917.
192. Moghaddam, A.O. Phase formation, microhardness and magnetic properties of FeNiCrV-TiNb, (NiCoFeCuMn)₃(AlTi) and (FeNiCoCrMn)(MoCr) high entropy intermetallic compounds / A.O. Moghaddam et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 912. – 165195.
193. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп // Л.: химия. – 1978. – С. 285.
194. Wang, Y. Segregation behavior in high-entropy alloys: A review / Y. Wang et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – V. 786. – 139353.
195. Zhang, H. The role of temperature in the segregation of elements in high-

entropy alloys / H. Zhang et al. // Journal of Alloys and Compounds. –2021. – V. 855. – 157389.

196. Kumar, A. Thermodynamic modeling of segregation in multi-component alloys / A. Kumar et al. // Calphad. – 2019. – V. 65. – P. 209-215.

197. Li, X. Influence of atomic size difference on segregation in high-entropy alloys / X. Li et al. // Acta Materialia. – 2022. – V. 233. – 117896.

198. Zhou, Y. Microstructural effects on the segregation of elements in high-entropy alloys / Y. Zhou et al. // Scripta Materialia. – 2020. – V. 182. – P. 73-77.

199. Chen, L. External factors influencing the segregation in high-entropy alloys: A comprehensive review / L. Chen et al. // Materials Today Communications. – 2023. – V. 36. – 104058.

200. Park, J. Impact of element segregation on the mechanical properties of high-entropy alloys / J. Park et al. // Journal of Materials Research. – 2021. – V. 36. – №. 12. – P. 1876-1887.

201. Moghaddam, A.O. Segregation peculiarities in high entropy intermetallic compounds / A.O. Moghaddam et al. // Materials Letters. – 2022. – V. 318. – 132161.

202. Trofimov, E. Microsegregation in high-entropy intermetallic compounds / E. Trofimov et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 934. – 168021.

203. Mahat, R. Influence of Cr-substitution on the structural, magnetic, electron transport, and mechanical properties of $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Ge}$ Heusler alloys / R. Mahat et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2021. – V. 521. – 167398.

204. de Medeiros, F.K. Improving the thermomechanical and magnetic properties of CuMnAl Heusler alloy by TiB doping / F.K. de Medeiros et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – V. 32. – № 2. – P. 1369–1378.

205. de Paula, V.G. Thermal annealing influence on structural, magnetic, electronic, and mechanical properties of off-stoichiometric $\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Mn}_{35}\text{Ti}_{15}$ all-d-metal Heusler alloy / V.G. de Paula et al. // Journal of Materials Research. – 2020. – V. 35. – № 21. – P. 3004–3011.

206. Gild, J. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ / J Gild et al. // Journal of Materiomics. – 2019. – V. 5. – № 3. – P. 337–343.
207. Liu, L. Complete elimination of pest oxidation by high entropy refractory metallic silicide $(\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{Si}_2$ / L. Liu, L. Zhang, D. Liu // Scripta Materialia. – 2020. – V. 189. – P. 25-29.
208. Liu, D. A novel of MSi_2 high-entropy silicide: Be expected to improve mechanical properties of MoSi_2 / D. Liu, Y. Huang, L. Liu, L. Zhang // Materials Letters. – 2020. – V. 268. – 127629.
209. Jain, H. Low-density $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{19}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{15}\text{Si}_{10}\text{C}$ high entropy steel processed by mechanical alloying and spark plasma sintering: Phase evolution, microstructure and mechanical properties / H. Jain et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2023. – V. 869. – 144776.
210. Gauthier, V. High-Temperature Oxidation Behavior of the Intermetallic Compound NbAl_3 : Influence of Two Processing Techniques on the Oxidation Mechanism / V. Gauthier et al. // Oxidation of Metals. – 2000. – V. 54. – № 1. – P. 27–45.
211. Sato, Y. Reducing Effect of a Slight Amount of NaCl Vapor on Pest Oxidation of $\text{Ta-75at\%Al}$ at High Temperature / Y. Sato, M. Hara // Oxidation of Metals. – 2016. – V. 85. – № 1. – P. 39–49.
212. Grabke, H.J., Meier G.H. Accelerated oxidation, internal oxidation, intergranular oxidation, and pesting of intermetallic compounds / H.J. Grabke, G.H. Meier // Oxidation of Metals. – 1995. – V. 44. – № 1. – P. 147–176.
213. Jiao, X. Rapid reactive synthesis of TiAl_3 intermetallics by thermal explosion and its oxidation resistance at high temperature / X. Jiao et al. // Progress in Natural Science: Materials International. – 2019. – V. 29. – № 4. – P. 447–452.
214. Kim, C. Oxidation Kinetics of Nuclear Grade FeCrAl Alloys in Steam in the Temperature Range 600–1500°C / C. Kim et al. // Proceedings of the TOPFUEL 2021 Conference, Santander, Spain. – 2021. – P. 24-28.
215. Mishra, S.S. Effect of Fe substitution by Co on off-stoichiometric Ni-Fe-Co-Mn-Sn Heusler alloy ribbons / S.S. Mishra et al. // Materials Research

Express. – 2017. – V. 4. – №. 8. – 086507.

216. Mishra, S.S. An experimental and theoretical investigation on structure-property correlation of $\text{Cu}_2\text{MnAl}_{1-x}\text{Ga}_x$ full-Heusler alloy / S.S. Mishra et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 898. – 162865.

217. Kanomata, T. Magnetic properties of ferromagnetic Heusler alloy Co_2NbGa / T. Kanomata et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 503. – 166604.

218. Ishikawa, H. Atomic ordering and magnetic properties in $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})$ Heusler alloys / H. Ishikawa et al. // Acta Materialia. – 2008. – V. 56. – № 17. – P. 4789–4797.

219. Zhang, Y. A novel thermochemical cycle for the dissociation of CO_2 and H_2O using sustainable energy sources / Y. Zhang et al. // Applied Energy. – 2013. – V. 108. – P. 1–7.

220. Moghaddam, A.O. On the Magnetic Properties of High Entropy Intermetallic Compounds / A.O. Moghaddam et al. // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2024. – V. 21. – №. 3.

221. Liu, L. Progress in Microstructure Design and Control of High-Hardness Fe-Based Alloy Coatings via Laser Cladding / L. Liu et al. // Coatings. – 2024 – V. 14. – № 11.

222. Gao, J. Microstructure, wear resistance and antibacterial behaviors of novel CoCrFeNbCeX high entropy alloys / J. Gao et al. // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – V. 31. – P. 2180-2192.

223. Moghaddam A.O. et al. A novel intermediate temperature self-lubricating $\text{CoCrCu}_{1-x}\text{FeNi}_x$ high entropy alloy fabricated by direct laser cladding // Tribology International. – 2021. – V. 156. – 106857.

224. Pal S. Effect of tungsten and vanadium additions on the dry abrasive wear and solid particle erosion of flame-sprayed AlCoCrFeMo high entropy alloy coatings / S. Pal, R.B. Nair, A. McDonald // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – V. 114. – 106245.

225. Jin, C. Tribological performance of a $\text{TiZrNbMo}_{0.6}$ refractory high

entropy alloy at elevated temperatures / C. Jin et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 920. – 165915.

226. Pole, M. High temperature wear behavior of refractory high entropy alloys based on 4-5-6 elemental palette / M. Pole et al. // Journal of alloys and compounds. – 2020. – V. 843. – 156004.