

PACS numbers: 61.05.cp, 61.50.-f, 61.72.Dd, 62.20.fg, 64.70.kd, 81.30.Kf, 81.40.Jj

Структура, фазовий склад і механічні властивості високоентропійних твердих розчинів на основі системи MnFeCoNiCu відносно колективної поведінки їхніх складових елементів

Т. О. Косорукова, Ю. М. Коваль, В. В. Односум, В. С. Філатова,
G. Gerstein*, Н. J. Maier*, Г. С. Фірстов

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Institut für Werkstoffkunde Leibniz Universität Hannover,
An der Universität 2,
DE-30823 Garbsen, Germany*

Досліджено зміни структури та фазового складу литих багатокомпонентних стопів на основі MnFeCoNiCu в залежності від змін у ентальпії й ентропії змішання, різниці атомових розмірів і концентрації валентних електронів, починаючи від середньоентропійного стопу TiFeCoNi та наближуючись до стопу Кантора. Встановлено зміни у кристалічній структурі від ГЦП до ГЦК, а також варіації фазового складу. Показано, що зазначені зміни приводять до значного зміцнення із істотною пластичністю. Таку пластичність зумовлено ГЦК–ГЦП-мартенситним перетворенням, що поєднується з пластичною деформацією спотвореної ґратниці, яка характеризується значним зміцненням.

Ключові слова: високоентропійні стопи, тверді розчини, структура, мар-

Corresponding author: Georgiy Serhiyovych Firstov
E-mail: yuri.firstov@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*
**Institut für Werkstoffkunde Leibniz Universität Hannover,
An der Universität 2, DE-30823 Garbsen, Germany*

Citation: T. O. Kosorukova, Yu. M. Koval', V. V. Odnosum, V. S. Filatova, G. Gerstein, Н. J. Maier, and G. S. Firstov, Structure, Phase Composition and Mechanical Properties for the High-Entropy Solid Solutions Based on MnFeCoNiCu System *Versus* Collective Behaviour of Their Constituents, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 12: 1711–1733 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.12.1711](https://doi.org/10.15407/mfint.44.12.1711)

тенситне перетворення, механічні властивості.

Structure and phase-composition changes of the cast multicomponent alloys based on MnFeCoNiCu are studied depending on variations in the enthalpy and entropy of mixing, the difference in atomic sizes, and the concentration of valence electrons, starting from the medium-entropy TiFeCoNi alloy and approaching the Cantor alloy. Changes in the crystal structure from h.c.p. to f.c.c. one as well as variations in the phase composition are revealed. As shown, the specified changes lead to significant strengthening with significant plasticity. Such plasticity is caused by the f.c.c.–h.c.p. martensitic transformation, which is combined with the plastic deformation of the distorted lattice, which, in its own turn, is characterized by significant strengthening.

Key words: high entropy alloys, solid solutions, structure, martensitic transformation, mechanical properties.

(Отримано 23 липня 2022 р.)

1. ВСТУП

Розробка так званих високоентропійних стопів (ВЕС) викликала значний ріст кількості досліджень в цьому напрямі матеріалознавства. Все почалося в 2004 році з концепції, викладеної в публікації J. W. Yeh та ін. [1], що дало початок справжньому прориву в розробці конструкційних матеріалів. Ця концепція передбачає створення багатоеlementних металевих матеріалів, близьких до еквімолярного складу, тобто без основного елемента. Ентропія змішання вища в порівнянні зі звичайними матеріалами і забезпечує високу фазову стабільність [2–6]. У той же час розробка стопів з пам'яттю форми зазнавала певних труднощів, пов'язаних з функціональною деградацією, особливо коли передбачалося їхнє застосування за підвищених температур [7–11]. ВЕС відомі своїм неочевидним зміцненням твердого розчину [12, 13] і дифузія в цих матеріалах вважається уповільненою [14].

Видатні властивості ВЕС, а саме, значний спротив дифузії та пластичній деформації, є дійсно тими, яких не вистачає сучасним високотемпературним стопам з пам'яттю форми (ВСПФ). З'явилася ідея поєднати корисні властивості ВЕС та стопів з пам'яттю форми. В роботі [15] ми зробили перший крок у цьому напрямі.

Пошук мартенситного перетворення (МП) у ВЕС знову базувався на дещо спрощеному та вже згадуваному підході до структурної стабільності, що був розвинутий Петтіфором у [16]. Він показав для чистих перехідних металів та твердих розчинів, що зміна електронної концентрації від 3 до 10 e/a відповідає загальним структурним змінам ГЦП → ОЦК → ГЦП → ГЦК. Інформація щодо струк-

тури ВЕС, зібрана у [17], показала, що в околі $7 e/a$ утворюються багатокомпонентні сполуки зі структурою $B2$, яку власне має аустеніт $NiTi$. В [15] було приготовано 4 склади ВЕС з електронною концентрацією в межах $6,75-7,25 e/a$. Склади ВЕС варіювалися від еквіатомового ($7 e/a$, $\Delta S_{mix} = 14,897$ Дж/(моль·К)) до таких, де серед двох типів атомів ($A - Ti, Zr, Hf$ та $B - Co, Ni, Cu$) почергово виключалися атоми B -типу зі збереженням стехіометрії $A_{50}B_{50}$ ($6,75-7,25 e/a$, $\Delta S_{mix} = 13,211$ Дж/(моль·К)). Також впадали в око значні величини твердості та модулю пружності порівняно з нітинолом (перевищують у понад 2 рази). Рентгенограма від $TiZrHfCoNiCu$ -ВЕС еквіатомового складу демонструвала всі ознаки наявності одної фази з ОЦК-структурою впорядкованою за типом $B2$ так само, як і всі інші рентгенограми від ВЕС, що містять Кобальт. При виключенні кобальту зі складу ($(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Cu_{25}$) рентгенограма дуже нагадувала двофазний стан у нітинолі, для якого у литому стані характерна суміш $B2$ -аустеніту та моноклінного мартенситу, впорядкованого за типом $B19'$. Уточнення структури за таким моделю з використанням Рітвельдової методи підтвердило правильність обраного моделю та дало параметри ґратниці фаз $B2$ та $B19'$. Іншими словами, наразі ми маємо справу з високоентропійними $B2$ -інтерметалідами. Порівняння з іншими параметрами ґратниці дало змогу зробити висновок, що виключення кобальту зі складу ВЕС послабило міжатомовий зв'язок (більший параметер $B2$ та загалом більший об'єм на атом) і дестабілізувало фазу $B2$ до структурного фазового переходу, продуктом якого стала фаза $B19'$.

Дослідження ефекту пам'яті форми (ЕПФ) показали [15] накопичення деформації та відновлення форми при нагріві та охолодженні відповідно у наведених вище температурних інтервалах, що стало остаточною доказом мартенситної природи $B2 \leftrightarrow B19'$ -структурного фазового перетворення.

Подальші дослідження [18, 19] дали змогу показати, що варіювання кількості кобальту у складі високоентропійних інтерметалідів системи $TiZrHfCoNiCu$ контролює структуру, стабільність до мартенситного перетворення та характеристики пам'яті форми.

Високоентропійна сполука $Ti_{16,667}Zr_{16,667}Hf_{16,667}Co_{10}Ni_{25}Cu_{15}$ в литому стані накопичує майже 2% мартенситної деформації, котра повністю відновлюється при нагріві, причому така поведінка має місце за таких температур, що цілком відносять цей матеріал до високотемпературних стопів з ефектом пам'яті форми (ВСЕПФ). Загалом, для системи ВЕС $TiZrHfCoNiCu$ існує можливість варіювати температури МП та ЕПФ, що його супроводжує, у широкому температурному інтервалі — від 200 до 900 К. При цьому навіть в литому стані відновлення форми залишається 100%, а обернені деформації можуть бути доведені до рівня 2–3%. Це є можливим завдяки високим значенням межі плинності (висока твердість у [18]). Необоро-

тна пластична деформація шляхом ковзання дислокацій не супроводжує мартенситну, як це має місце для нітінолу у його власній низькотемпературній області (не вище за 400 К) в литому стані, де не більше за 85% від акумульованої деформації відновлюється при пам'яті форми. У цьому розумінні, ВЕС системи TiZrHfCoNiCu є кращими за промислові стопи з ЕПФ (нітинол включно), а також розглянуті попередньо ВСПФ, демонструють якісно іншу поведінку і можуть розглядатися, як новітній клас функціональних матеріалів з пам'яттю форми.

Важливим є питання про місце цих новітніх функціональних матеріалів, високоентропійних стопів з пам'яттю форми (ВЕСПФ), серед інших ВЕС, а також деяких твердих розчинів та інтерметалідів.

Перш за все, задаймося питанням про те, чи залишиться ВЕС-система TiZrHfCoNiCu унікальною як така, що зазнає МП та відповідно демонструє ЕПФ? Найвірогідніше, що вдасться додати певні високоентропійні сполуки до TiZrHfCoNiCu, яку можна розглядати як псевдонітинол у сенсі концентрації валентних електронів, бо окрім NiTi відомо багато інших сполук, що зазнають МП та відповідно демонструють ЕПФ. Пошук таких високоентропійних сполук має стати одним із напрямів майбутніх досліджень у цьому напрямі. Окрім інтерметалідів, існують тверді розчини на основі заліза, кобальту та титану, що визнані як стопи з пам'яттю форми. Перевагою твердих розчинів можна вважати їх набагато кращу оброблюваність, порівняно з інтерметалідами. Твердорозчинні ВЕС з пам'яттю форми (псевдозалізо, псевдокобальт, псевдотитан знову ж таки у сенсі концентрації валентних електронів) мають стати ще одним напрямом досліджень цих новітніх функціональних матеріалів.

В першу чергу, треба зазначити, що ентропія змішання для стопів системи TiZrHfCoNiCu дійсно знаходиться у високоентропійній зоні між 13,196 та 14,897 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; ці значення є значно вищими порівняно з бінарними інтерметалідами та твердими розчинами. ВЕС-системи TiZrHfCoNiCu зі стабільною B2-структурою мають $\Delta S_{\text{mix}} = 13,211$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, яка є трішки нижчою за ентропію змішання аморфних еквіатомових ВЕС TiZrHfCoCu та TiZrHfNiCu — 13,381 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [20]. У той же час, ВЕС TiZrHfCoNiCu, які зазнають B2 ↔ B19'-МП, мають значно вищі значення ентропії змішання — 14,252–14,897 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (заповнені кульки, рис. 1). Цілком очевидно, що зростання ентропії змішання стабілізує високоентропійні фази тільки до дифузійних фазових перетворень, в той час як бездифузійна структурна нестабільність цілком можлива. Також треба зазначити, що інтерметаліди TiZrHfCoNiCu, які зазнають B2 ↔ B19'-МП, існують у дуже вузькому інтервалі $e/a = 7-7,2$. Стабільні B2-інтерметаліди цього сі-

мейства існують у значно ширшому — $e/a = 6,75-7,25$.

Автори даної роботи бачать одну з найближчих перспектив розвитку досліджень високоентропійних стопів з пам'яттю форми у створенні твердорозчинних стопів цього сімейства. З точки зору типів МП, які можливо використати для пам'яті форми, можна розглядати ОЦК \leftrightarrow ГЦП- та ГЦК \leftrightarrow ГЦП-мартенситні перетворення.

Наприклад, це — ОЦК \leftrightarrow ГЦП-МП у так званому псевдотитані, стопи якого вже досліджуються (виділені незаповнені квадрати на рис. 1). Структурна нестабільність у цих багатокомпонентних матеріалах з'являється цілком відповідно до границь за Петтіфором і результатів Сенкова зі співавторами (стабільні ОЦК-стопи системи TiZrHfNbTa) [12], а також Ліленстена та співавторів (стабільний ГЦП-твердий розчин) [21]. Проблемними моментами є можливість утворення ω -фази та той факт, що різниця в атомових розмірах δ не набагато перевищує 5%, а отже, твердорозчинне зміцнення та спротив дифузії навряд чи будуть значними. Для порівняння, двократне зміцнення у високоентропійних стопах з пам'яттю форми си-

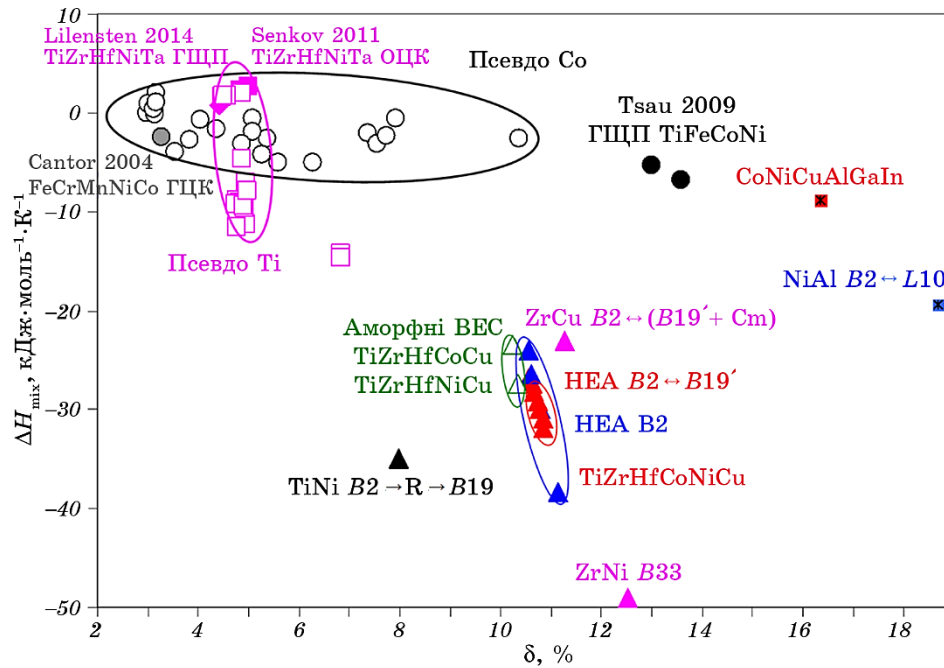


Рис. 1. Ентальпія змішання ΔH_{mix} від різниці у атомових розмірах δ для високоентропійних стопів з пам'яттю форми, а також деяких інтерметалідів та твердих розчинів.

Fig. 1. Enthalpy of mixing ΔH_{mix} versus atomic size difference δ for high-entropy shape memory alloys and some other intermetallics and solid solutions.

стеми TiZrHfCoNiCu відбувається на тлі різниці у атомових розмірах δ не менше за 10,5%.

ГЦК \leftrightarrow ГЦП-МП у так званому псевдокобальті (MnFeCoNiCuXY , де X, Y — перехідні d -метали), стопи якого також досліджуються, є ще одним об'єктом пошуку. Наші попередні дослідження показали наявність ГЦК-структур в широкому інтервалі ентропій змішання та e/a , а також дво- або багатофазні стани за участю ГЦК та можливо ГЦП. Треба зазначити, що загалом у світі існує всього декілька робіт стосовно високоентропійних ГЦП-структур [3]. Близькими до псевдо-кобальту є ГЦП-стопи TiFeCoNi , про які сповістив Цау [22]. Ентропія змішання стопів, досліджуваної нами системи MnFeCoNiCuXY , є переважно більшою за TiFeCoNi і за стоп Кантора [4, 23], що має стабільну ГЦК-структуру. Треба зазначити, що згадувані стопи псевдокобальту мають різницю атомових розмірів в інтервалі 6,8–9,2%, а отже, слід очікувати як твердорозчинного зміцнення, так і спротиву дифузії.

Звертає на себе увагу наявність стабільних ГЦК-структур (MnFeCoNiCuXY) так само, як і наявність стабільних ОЦК-структур ($B2$) (TiZrHfCoNiCu) у e/a інтервалі між 6,5 та 8,75, що за Петтіфором відповідає ГЦП-структурі (рис. 1). Очевидно, що для описання структурної та фазової стабільності цих ВЕС спрощений підхід Петтіфора [16] не є достатнім і потребує сучасного підходу із врахуванням особливостей кристалічної та електронної структури. Одним із перших кроків у цьому напрямку можна вважати роботу [19], що включає опис структури ВЕС у рамках триклинної сингонії.

Слід зазначити, що зовсім недавно Лі зі співавторами [24] вдалося виготовити твердий розчин ВЕСПФ CrMnFeCoNi , який демонструє МП та ЕПФ з відновленням деформації майже 2%. Однак фазове перетворення супроводжується необоротними пластичними деформаціями на 1–5,8%. Іншими словами, відновлення форми є неповним, і зі збільшенням попередньої деформації з 0,9 до 7,6% коефіцієнт відновлення форми падає з 89 до 24%. Фактично, на даний момент єдиними ВЕСПФ, які демонструють повне відновлення форми до 2%, є багатокомпонентні інтерметалеві сполуки, що демонструють високоміцні стани у частково впорядкованому вигляді. Що стосується твердих розчинів, то у випадку [24] очевидно, що таких високоміцних станів досягнути не вдалося і саме тому одним із завдань даної роботи було збереження високої міцності за наявного МП для щонайменше реалізації TRIP-ефектів.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Досліджені стопи систем на основі MnFeCoNiCu були витоплені з йодидного Ті, електролітичних Со, Ні і Су, а також Мн, Fe, V та Cr високої чистоти в попередньо очищеному гетером аргоні. Вага зли-

вків зазвичай становила 5–40 г. Дослідження сканувальною електронною мікроскопією проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа Zeiss SUPRA 55 VP з польовим емітером (FE-SEM) з поперечною роздільною здатністю 1,2 нм, а також з використанням сканувального електронного мікроскопа Vega3 TESCAN при пришвидшувальному напруженні у 20 кВ. Температури і теплоти фазових перетворень вимірювались у Netzsch 404 F1 Pegasus® ДСК за потоку аргону 50 мл/хв. Для атестації кристалічної структури була використана рентгеноструктурна аналіза із застосуванням дифрактометра ДРОН-3М (40 кВ, 30 мА, $\text{CuK}\alpha$) і обробленням даних рентгенівської дифракції за Рітвельдовою методою (MAUD). Деформацію стиском проводили за допомогою машини Z250 компанії Zwick/Roell. Оптичну металографію виконували із застосуванням оптичного мікроскопу Zeiss Axiovert 40 у поляризованому світлі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відповідно до доволі успішного застосування підходу Петтіфора [16] при розробленні високоентропійної системи з мартенситним перетворенням TiZrHfCoNiCu було також зрозуміло, що пошук високоентропійних твердих розчинів з МП має відбуватися в інтервалі концентрацій валентних електронів 4–4,25 e/a для твердорозчинної системи TiZrHfNbTa. У випадку твердорозчинної системи MnFeCoNiCu та ВЕС на її основі пошук може відбуватися у значно ширшому інтервалі концентрації валентних електронів, а саме, 7–9,2 e/a .

Згідно з [26], параметри, що відображають колективну поведінку елементів для багатокомпонентних стопів, визначаються як: 1) ріжниця у атомових розмірах

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \text{ де } \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (1)$$

2) концентрація валентних електронів

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i VEC_i, \quad (2)$$

3) ентальпія змішання

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad \Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}, \quad (3)$$

4) ентропія змішання за Больцманном

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (4)$$

ТАБЛИЦЯ 1. Склади досліджуваних стопів системи на основі MnFeCoNiCu, стопів на основі стопу Кантора [4, 23, 24] та параметри, що відображають колективну поведінку їхніх складових елементів.

TABLE 1. Compositions for alloy system based upon MnFeCoNiCu, Cantor alloy [4, 23, 24] and parameters characterizing their collective behaviour.

Стоп	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cr	Ti	V	ΔH_{mix} , Дж/моль	ΔS_{mix} , Дж/(моль·К)	δ , %	VEC, e/a
	ат. %											
141	0	30	25	15	0	0	30	0	-6,78	10,32	7,57	6,6
143	10	25	22,5	17,5	10	0	15	0	-2,61	15,04	6,04	7,8
41	20	20	20	20	20	0	0	0	1,12	13,38	3,18	9
144	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	0	0	0,89	14,89	2,99	8,50
145	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	0	0	16,67	-0,11	14,89	3,14	8,33
Кантор [4, 23]	20	20	20	20	0	20	0	0	-2,4	13,38	3,26	7,84
Лі ¹ [24]	20	20	30	10	0	20	0	0	-2,08	12,94	3,25	8,97
Лі ² [24]	20	20	35	5	0	20	0	0	-1,92	12,33	3,24	8,54
Лі ³ [24]	10	20	40	0	0	30	0	0	-1,12	10,64	2,44	12,19

де c_i та r_i — атомовий відсоток і атомовий радіус i -го елемента відповідно, Δ_{mix}^{AB} — ентальпія змішання бінарних рідких стопів AB , R — газова константа.

На рисунку 1 наведено загальну залежність ентальпії змішання, розраховану за парними взаємодіями за Мієдемою [25], від різниці у атомових розмірах відповідно до [26].

Загальна картина на рис. 1 спонукала до пошуку твердих розчинів псевдо-кобальту, що зазнає МП у проміжку між середньоентропійними стопами з ГЦП-структурою, що були запропоновані Цау [22], та стопом Кантора [4, 23], що має стабільну ГЦК-структуру. Склади стопів із відповідними параметрами, що визначають колективну поведінку складових елементів, показані у табл. 1.

На рисунку 2 показано траєкторію руху від середньоентропійного стопу Цау (стоп 141 у табл. 1) до стопу Кантора в координатах ентропії змішання та концентрації валентних електронів.

Видно, що додавання Мангану до стопу $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ на шляху до еквіатомового стопу MnFeCoNiCu веде до очікуваного зростання ентропії змішання та концентрації валентних електронів (MnFeCoNiCuTi, рис. 1). Еквіатомовий стоп MnFeCoNiCu має ентропію змішання тотожну стопу Кантора, але значно більшу концентрацію валентних електронів ($9 e/a$), що відповідає чистому кобальту, який у свою чергу зазнає мартенситного перетворення типу ГЦК \leftrightarrow ГЦП.

Подальший рух здійснювався шляхом підвищення ентропії змішання у еквіатомових MnFeCoNiCuCr та MnFeCoNiCuV , яке супроводжується пониженням концентрації валентних електронів до $8,5 e/a$ та $8,33 e/a$. Очевидно, що прибуття до стопу Кантора супроводжується пониженням ентропії змішання та пониженням концентрації валентних електронів майже до рівня вихідного стопу $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ з ГЦП-структурою (рис. 2). Треба зазначити, що весь інтервал концентрацій валентних електронів на рис. 2 за Петтіфором є інтервалом існування саме ГЦП-структури, що справджується цілком для середньоентропійного стопу $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ і зовсім не відповідає ГЦК-структурі стопу Кантора, де вочевидь починають спрацьовувати додаткові ефекти притаманні ВЕСам і які, судячи з усього, стабілізують ГЦК-структуру. Що стосується стопів, розроблених у роботі Лі та співавторів [24] (табл. 1), то заміщення Кобальтом Ніклю та частково Мангану привело до збільшення концентрації валентних електронів, причому для середньоентропійного стопу $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Cr}_{30}$ ($\Delta S_{\text{mix}} = 10,64 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) ця концентрація є максимальною і саме в цьому стопі відбувається ГЦК \leftrightarrow ГЦП-мартенситне перетворення, яке супроводжується пам'яттю форми [24]. Цікаво, що у стопі Цау $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ його ГЦП-структура вочевидь не є результатом мартенситного перетворення і водночас $VEC = 6,6$, в той час як для середньоентропійного $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{40}\text{Cr}_{30}$ -стопу саме мартенситна фаза має ГЦП-структуру при $VEC = 12,19$,

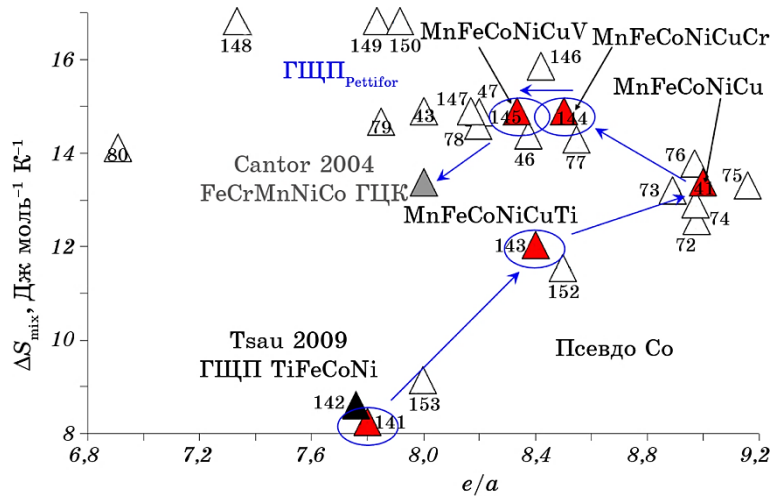


Рис. 2. Ентропія змішання ΔS_{mix} від концентрації валентних електронів e/a для багатокомпонентних стопів псевдо-Со з табл. 1.

Fig. 2. Entropy of mixing ΔS_{mix} versus valence electron concentration e/a for multicomponent pseudo-Co alloys from Table 1.

що майже вдвічі більше. Таким чином, слід очікувати МП при суттєвому підвищенні концентрації валентних електронів.

Стосовно руху траєкторією від стопу Цау до стопу Кантора в координатах ентальпія змішання ΔH_{mix} –ріжниця в атомових розмірах δ (табл. 1) треба зазначити, що стоп Цау $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ з ГЦП-структурою має найбільшу різницю у атомових розмірах ($\delta = 7,57\%$), котра зменшується до найменшої у еквіатомовому стопі MnFeCoNiCuCr ($\delta = 2,99\%$) і трохи зростає через MnFeCoNiCuV до стопу Кантора до $3,14\%$ і $3,26\%$ відповідно. При цьому ентальпія змішання для стопу Кантора, негативне значення якої свідчить про сильну міжатомову взаємодію, зменшує абсолютну величину негативних значень, причому для MnFeCoNiCu та MnFeCoNiCuCr вона навіть стає позитивною, що свідчить про значне послаблення міжатомового зв'язку та підвищення схильності до нестабільності ГЦК-структури.

Отже, однією із перших експериментальних задач було визначення кристалічної структури всіх багатокомпонентних високоентропійних стопів уздовж траєкторії від стопу Цау через базовий стоп MnFeCoNiCu до стопу Кантора. Результати аналізу за методом Ріт-

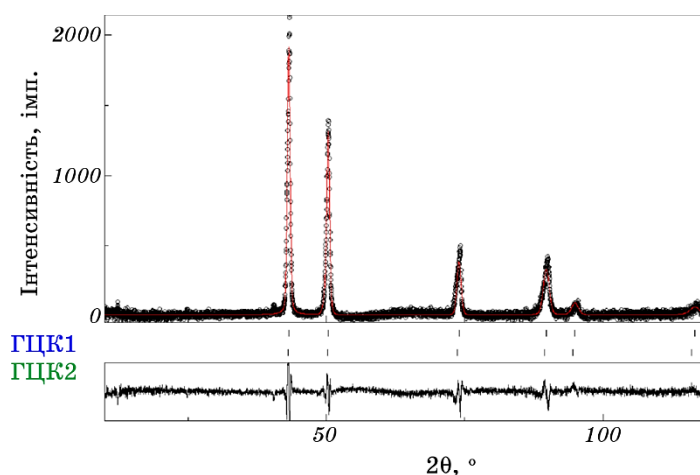
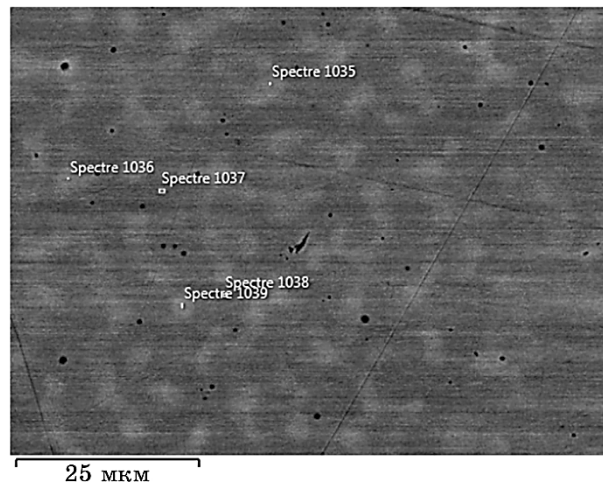


Рис. 3. Результати аналізу за методом Рітвельда (MAUD [27]) рентгенівської дифрактограми від стопу MnFeCoNiCu еквіатомового складу в литому стані: випромінення $\text{CuK}\alpha$, фактори надійності $R_{\text{wp}} = 9,8\%$ при очікуваному $R_{\text{exp}} = 6,9\%$, об'ємні частки ГЦК1 — 67% , ГЦК2 — 33% , параметри ґратниці $a_{\text{ГЦК1}} = 3,621_4 \text{ \AA}$ (об'єм на атом — $V_a = 11,873_2 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{ГЦК2}} = 3,623_6 \text{ \AA}$ ($V_a = 11,894_8 \text{ \AA}^3$).

Fig. 3. Rietveld analysis results (MAUD [27]) for x-ray data from as-cast equiatomic MnFeCoNiCu alloy: radiation $\text{CuK}\alpha$, $R_{\text{wp}} = 9.8\%$ at $R_{\text{exp}} = 6.9\%$, volume fractions f.c.c.1 is 67% , f.c.c.2 is 33% , lattice parameters $a_{\text{f.c.c.1}} = 3.621_4 \text{ \AA}$ (volume per atom $V_a = 11.873_2 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{f.c.c.2}} = 3.623_6 \text{ \AA}$ ($V_a = 11.894_8 \text{ \AA}^3$).

вельда рентгенівської дифрактограми від стопу MnFeCoNiCu еквіатомового складу в литому стані показані на рис. 3.

З результатів аналізу, показаних на рисунку 3, стає очевидним, що одержаний у литому стані стоп MnFeCoNiCu еквіатомового складу є ГЦК-твердим розчином з двома фазовими складовими, які мають бути результатом дендритної ліквідації, яка є дуже характерною для ВЕС і яка є доволі відомою дослідникам. Причому структура ГЦК1 з більшою об'ємною часткою має бути, власне, структурою дендритів, параметер ґратниці якої є меншим, а отже, міжатомова взаємодія є сильнішою для цієї структури. Зрозуміло, що структура ГЦК2 з меншою об'ємною часткою і більшим параметром ґратниці, має бути притаманною міждендритним проміжкам. Різниця в об'ємах на атом є доволі низькою і складає всього 0,18%.



Області	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	ΔH_{mix} , Дж/моль	ΔS_{mix} , Дж/(моль·К)	δ , %	V_{EC} , e/a	\bar{Z}
	ат. %									
Темна (ГЦК1)	18,14	24,35	24,05	20,42	13,04	0,09	13,19	3,13	8,88	26,86
Світла (ГЦК2)	23,84	5,87	7,09	14,12	49,08	2,70	10,99	2,94	9,48	27,58

Рис. 4. Результати аналізу мікроструктури литого стопу MnFeCoNiCu еквіатомового складу у відбитих електронах; показано склади областей, їхні середні атомові номери та параметри, що відображають колективну поведінку їхніх складових елементів.

Fig. 4. Microstructure (SEM, backscattered electrons) for as-cast equiatomic MnFeCoNiCu alloy; compositions of the observed regions, their respective average atomic number together with parameters characterizing their collective behaviour are also shown.

Для підтвердження цього, обґрунтованого рентгеноструктурною аналізою припущення, була проаналізована мікроструктура литого стопу MnFeCoNiCu еквіатомового складу. Результати показано на рис. 4. Сумісна аналіза результатів рис. 3 та 4 підтверджує наше припущення щодо структур дендритів та міждендритних проміжків. Послаблення міжатомової взаємодії для структури ГЦК2 міждендритних проміжків знайшло своє відображення у більшому параметрі ґратниці (довжині зв'язку, об'ємі на атом) та більшій позитивній ентальпії змішання порівняно з ГЦК1. Для дендритів є характерним більша різниця у атомових розмірах, що може свідчити про більшу викривленість ґратниці. На відміну від дендритів, склад котрих є високоентропійним (без основного елемента) твердим розчином, міждендритні проміжки є середньоентропійним твердим розчином на основі міді.

Кристалічна структура стопу Цау $Ti_{30}Fe_{30}Co_{25}Ni_{15}$ з ГЦП-структурою нами в цій роботі була розшифрована як упорядкована за типом $TiFe_2$ [28] з параметрами ґратниці $a = 4,7603 \text{ \AA}$, $c = 7,7389 \text{ \AA}$ та відповідно об'ємом на атом у $12,6565 \text{ \AA}^3$. При кристалізації та-

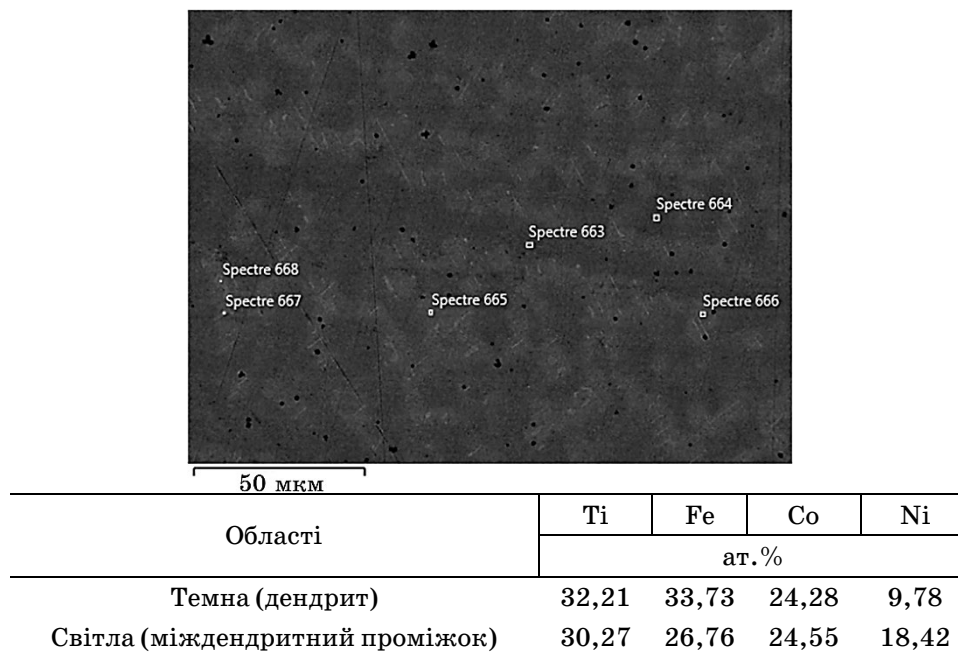


Рис. 5. Мікроструктура литого стопу $Ti_{30}Fe_{30}Co_{25}Ni_{15}$ у відбитих електронах; показані склади дендритних областей та міждендритних проміжків.

Fig. 5. Microstructure (SEM, backscattered electrons) for as-cast $Ti_{30}Fe_{30}Co_{25}Ni_{15}$ alloy; compositions of the observed regions are also shown.

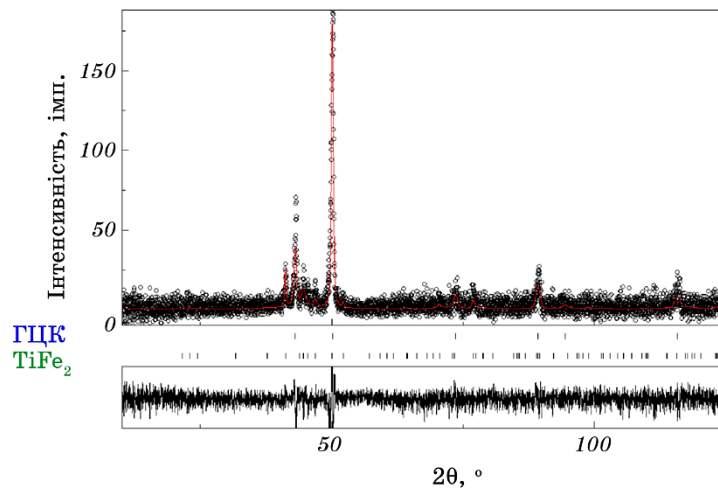


Рис. 6. Результати аналізу за методом Рітвельда (MAUD [27]) рентгенівської дифрактограми від ступу $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ в литому стані: випромінювання $\text{CuK}\alpha$, фактори надійності $R_{\text{wp}} = 29\%$ при очікуваному $R_{\text{exp}} = 27\%$, об'ємні частки ГЦП (TiFe_2) — 46%, ГЦК — 54%, параметри ґратниці $a_{\text{ГЦП}} = 4,761_5 \text{ \AA}$, $c_{\text{ГЦП}} = 7,738_2 \text{ \AA}$ (об'єм на атом — $V_a = 12,661_3 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{ГЦК}} = 3,636_2 \text{ \AA}$ ($V_a = 12,019_4 \text{ \AA}^3$).

Fig. 6. Rietveld analysis results (MAUD [27]) for x-ray data from as-cast $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ alloy: radiation $\text{CuK}\alpha$, $R_{\text{wp}} = 29\%$ at $R_{\text{exp}} = 27\%$, volume fractions h.c.p. (TiFe_2) is 46%, f.c.c. is 54%, lattice parameters $a_{\text{h.c.p.}} = 4.761_5 \text{ \AA}$, $c_{\text{h.c.p.}} = 7.738_2 \text{ \AA}$ (volume per atom $V_a = 12.661_3 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{f.c.c.}} = 3.636_2 \text{ \AA}$ ($V_a = 12.019_4 \text{ \AA}^3$).

кож утворюється дендритна ліквіація, котру добре видно на рис. 5.

В даному випадку і дендрити, і міждендритні проміжки є високоентропійними твердими розчинами з ГЦП-структурою, параметри ґратниці яких майже не відрізняються.

Структурна та мікроструктурна характеристика ступу $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ (табл. 1), який є проміжним між стопом Цау $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ та еквіатомовим MnFeCoNiCu , показала, що замість дендритної ліквіації утворюються дві фази — ГЦК та ГЦП. Результати аналізу за Рітвельдовою методом наведено на рис. 6.

З результатів структурної аналізу представлених на рис. 6, видно, що різниця в об'ємі на атом між двома фазами складає 5% і тому найвірогіднішим сценарієм утворення обох фаз є дифузійний шлях після кристалізації та ліквіації. Остання, скоріше за все, виступає в якості матриці для дифузійного розпаду твердого розчину на дві фази. Задля перевірки можливості подібного сценарію була досліджена мікроструктура ступу $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ в литому стані. Результати, одержані з допомогою сканувальної елект-

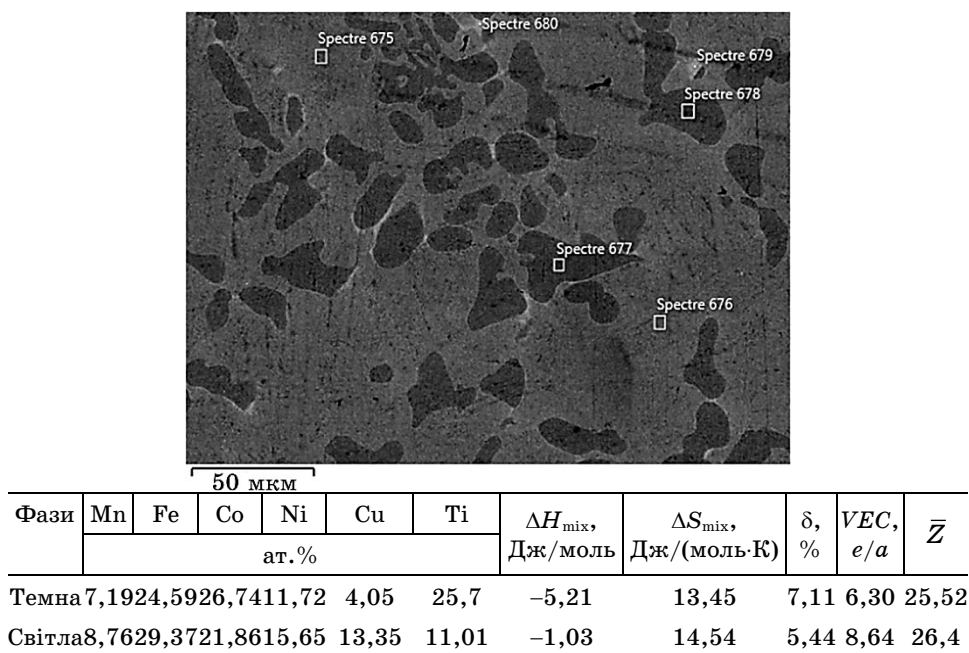


Рис. 7. Результати аналізу мікроструктури $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ -стопу в литому стані у відбитих електронах; показані склади фаз, їхній відповідний середній атомовий номер та параметри, що відображають колективну поведінку їх складових елементів.

Fig. 7. Microstructure (SEM, backscattered electrons) for as-cast $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ alloy; phase compositions, their respective average atomic number together with parameters characterizing their collective behaviour are also shown.

ронної мікроскопії, представлено на рис. 7.

З рисунку 7 видно, що стоп $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ в литому стані є двофазним і обидві фази є високоентропійними. У даному випадку дійсно співіснують утворені дифузійним шляхом високоентропійна інтерметалева сполука типу TiFe_2 з ГЦП-структурою (рис. 7) для якої негативна величина ентальпії змішання, а отже, міжатомова взаємодія, є більшою та високоентропійний твердий розчин з ГЦК-структурою (рис. 7) з більшою ентропією змішання.

Перехід від еквіатомового стопу MnFeCoNiCu до еквіатомового MnFeCoNiCuCr у сенсі кристалічної структури загальної картини не змінив (рис. 8).

Так само, як і в MnFeCoNiCu , для еквіатомового MnFeCoNiCuCr має місце утворення двох ГЦК-структур, причому для ГЦК1 з більш сильною міжатомовою взаємодією (менший об'єм на атом, а отже, і менша довжина зв'язку) об'ємна частка є більшою порівня-

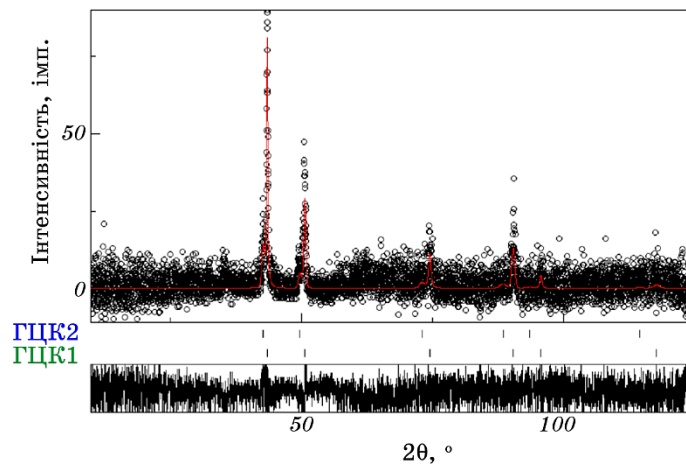


Рис. 8. Результати аналізу за методом Рітвельда (MAUD [27]) рентгенівської дифрактограми від ступу MnFeCoNiCuCr еквіатомового складу в литому стані: випромінення $\text{CuK}\alpha$, фактори надійності $R_{\text{wp}} = 31\%$ при очікуваному $R_{\text{exp}} = 28\%$, об'ємні частки ГЦК1 — 80%, ГЦК2 — 20%, параметри ґратниці $a_{\text{ГЦК1}} = 3,5987 \text{ \AA}$ (об'єм на атом — $V_a = 11,651_3 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{ГЦК2}} = 3,661_4 \text{ \AA}$ ($V_a = 12,271_0 \text{ \AA}^3$).

Fig. 8. Rietveld analysis results (MAUD [27]) for x-ray data from as-cast equiatomic MnFeCoNiCuCr alloy: radiation $\text{CuK}\alpha$, $R_{\text{wp}} = 31\%$ at $R_{\text{exp}} = 28\%$, volume fractions f.c.c.1 is 80%, f.c.c.2 is 20%, lattice parameters $a_{\text{f.c.c.1}} = 3.5987 \text{ \AA}$ (volume per atom $V_a = 11.651_3 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{f.c.c.2}} = 3.623_6 \text{ \AA}$ ($V_a = 12.271_0 \text{ \AA}^3$).

но з еквіатомовим MnFeCoNiCu. Звертає увагу також значно більша, порівняно з MnFeCoNiCu, різниця в об'ємах на атом між ГЦК1 та ГЦК2 для MnFeCoNiCuCr — 5% порівняно з 0,18%. Вочевидь така різниця в об'ємах на атом має привести до розпаду так само, як це мало місце для випадку $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{17,5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ (рис. 6). Мікроструктуру для литого еквіатомового ступу MnFeCoNiCuCr наведено на рис. 9.

Отже, у випадку литого еквіатомового ступу MnFeCoNiCuCr відтворюється ситуація у MnFeCoNiCu за виключенням того факту, що замість дендритної ліквідації утворюються дві фази. Обидві є ГЦК-твердими розчинами, але тільки фаза зі структурою ГЦК1 (рис. 8) є високоентропійною (без елемента основи), а фаза зі структурою ГЦК2 є середньоентропійним твердим розчином на основі міді.

Розчинення цих двох фаз у один твердий розчин за нагріву якраз перед топленням та утворення їх за охолодження до температур нижче кристалізації показано на рис. 10.

На рисунку 10 два ендотермічні ефекти при нагріві та відповідні екзотермічні ефекти при охолодженні чітко видно між 1250 та

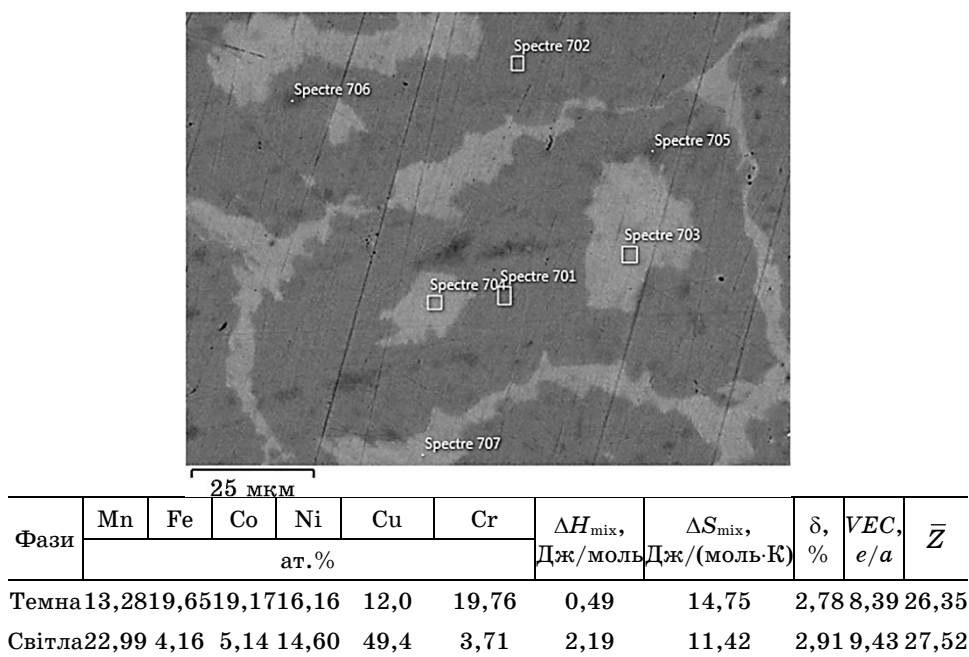


Рис. 9. Результати аналізу мікроструктури еквіатомового MnFeCoNiCuCr-стопу в литому стані у відбитих електронах; показані склади фаз, їхній відповідний середній атомовий номер та параметри, що відображають колективну поведінку їхніх складових елементів.

Fig. 9. Microstructure (SEM, backscattered electrons) for as-cast equiatomic MnFeCoNiCuCr alloy; phase compositions, their respective average atomic number together with parameters characterizing their collective behaviour are also shown.

1300 К, а також між 1500 та 1600 К. Вочевидь, високотемпературні реакції є топленням і кристалізацією, а менш інтенсивні ефекти за більш низьких температур є розчиненням та утворенням двох ГЦК-фаз (рис. 8, 9), що власне є проявом розшарування твердого розчину.

Перехід від литого еквіатомового стопу MnFeCoNiCuCr до литого еквіатомового стопу MnFeCoNiCuV шляхом заміни хрому на ванадій пройшов без особливих змін у кристалічній структурі та у способі структуроутворення. Так само, після кристалізації мало місце розшарування твердого розчину, яке привело до утворення двох ГЦК-фаз показаних на рис. 11.

З рисунку 11 видно, що має місце утворення двох ГЦК-структур, причому для ГЦК1 з більш сильною міжатомовою взаємодією (менший об'єм на атом, а отже, і менша довжина зв'язку) об'ємна частка є трохи меншою порівняно з еквіатомовим MnFeCoNiCuCr. Різниця в об'ємах на атом для двох ГЦК-фаз складає 5,4%, що

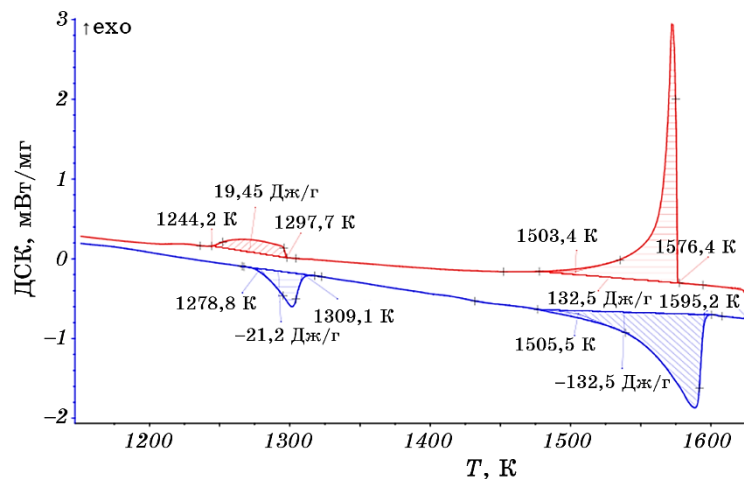


Рис. 10. Диференційна сканувальна калориметрія для еквіатомового ступу MnFeCoNiCuCr в литому стані. Швидкість нагріву ↔ охолодження 40 К/хв.

Fig. 10. Differential scanning calorimetry for as-cast equiatomic MnFeCoNiCuCr alloy. Heating ↔ cooling rate is 40 K/min.

трохи більше порівняно з еквіатомовим MnFeCoNiCuCr.

Мікроструктури, одержані для ступу MnFeCoNiCuV еквіатомового складу в литому стані, показують дещо дрібніші мікроструктурні складові для фази із ГЦК2-структурою (рис. 12).

Насправді, єдиною якісною відмінністю для еквіатомового ступу MnFeCoNiCuCr в литому стані є істотне зростання міжатомової взаємодії, що відбивається у негативному значенні ентальпії змішання величиною $-1,99 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Судячи з усього, таке зростання не є ізотропним і тому не відбивається істотно на параметрі ґратниці ГЦК2-фази і середній об'єм на атом не зазнає істотних змін. Можливо має місце посиленої взаємодії між певними атомами, яке компенсується тим не менше по всьому багатокомпонентному ансамблю.

Пересвідчившись у загальних змінах структури та фазового складу уздовж траєкторії від ГЦП-ступу Цау до ГЦК-ступу Кантора, ми перейшли до досліджень механічних характеристик. Результати таких досліджень наведено на рис. 13.

Для ступу $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ з ГЦП-структурою та дендритною ліквідацією пружня деформація закінчується межею плинності у 350 МПа і починається лінійне деформаційне зміцнення до 1797 МПа при 60% деформації. Змін у структурі помічено не було, окрім дислокаційної течії. У випадку двофазного ступу $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{17,5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$, у якому обидві фази є високоентропійними, вдалося досягти межі плинності у 900 МПа. Деформаційне

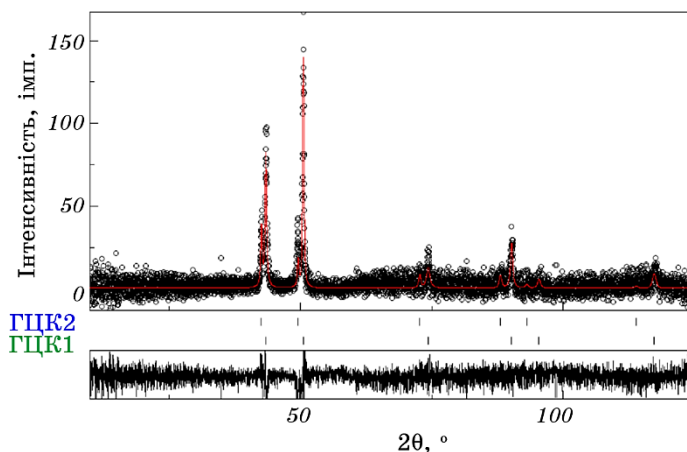


Рис. 11. Результати аналізу за Рітвельдовою метою (MAUD [27]) рентгєнівської дифрактограми від стопу MnFeCoNiCuV еквіатомового складу в литому стані: випромінєння $\text{CuK}\alpha$, фактори надійности $R_{\text{wp}} = 28\%$ при очікуваному $R_{\text{exp}} = 25\%$, об'ємні частки ГЦК1 — 76%, ГЦК2 — 24%, параметри ґратниці $a_{\text{ГЦК1}} = 3,606_4 \text{ \AA}$ (об'єм на атом — $V_a = 11,727_0 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{ГЦК2}} = 3,674_6 \text{ \AA}$ ($V_a = 12,404_3 \text{ \AA}^3$).

Fig. 11. Rietveld analysis results (MAUD [27]) for x-ray data from as-cast equiatomic MnFeCoNiCuV alloy: radiation $\text{CuK}\alpha$, $R_{\text{wp}} = 28\%$ at $R_{\text{exp}} = 25\%$, volume fractions f.c.c.1 is 76%, f.c.c.2 is 24, lattice parameters $a_{\text{f.c.c.1}} = 3.606_4 \text{ \AA}$ (volume per atom $V_a = 11.727_0 \text{ \AA}^3$), $a_{\text{f.c.c.2}} = 3.674_6 \text{ \AA}$ ($V_a = 12.404_3 \text{ \AA}^3$).

зміцнення у цьому випадку має параболічний характер і при накопиченні 20% деформації напруження сягає 1970 МПа. Рентгєноструктурний аналіз навіть після параболічної деформації виявив наявність зростання ГЦП-фази (рис. 14, вставка; детальну аналізу структури мартенситу деформації буде опубліковано пізніше). На рисунку 14 показано результати оптичної металографії деформованого зразка стопу $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{17,5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$, яка показує появу мартенситних пластин у зернах, що здебільшого займала ГЦК-фаза (світла фаза на рис. 7).

Картина на рисунку 14 свідчить про утворення мартенситу індукваного напруженням у ГЦК-фазі поруч із ГЦП-фазою, утвореною дифузійним шляхом. Деформація литого еквіатомового стопу MnFeCoNiCuCr є дуже подібною до такої у литому еквіатомовому стопі MnFeCoNiCuV і відбувається шляхом досягнення межі пластинності у 320 МПа та 345 МПа відповідно після чого відбувається деформаційне зміцнення із плато, яке з'являється за рахунок мартенситного перетворення індукваного напруженням. Зміцнення відбувається до 2100 МПа та 2300 МПа за досягнення 60% деформації

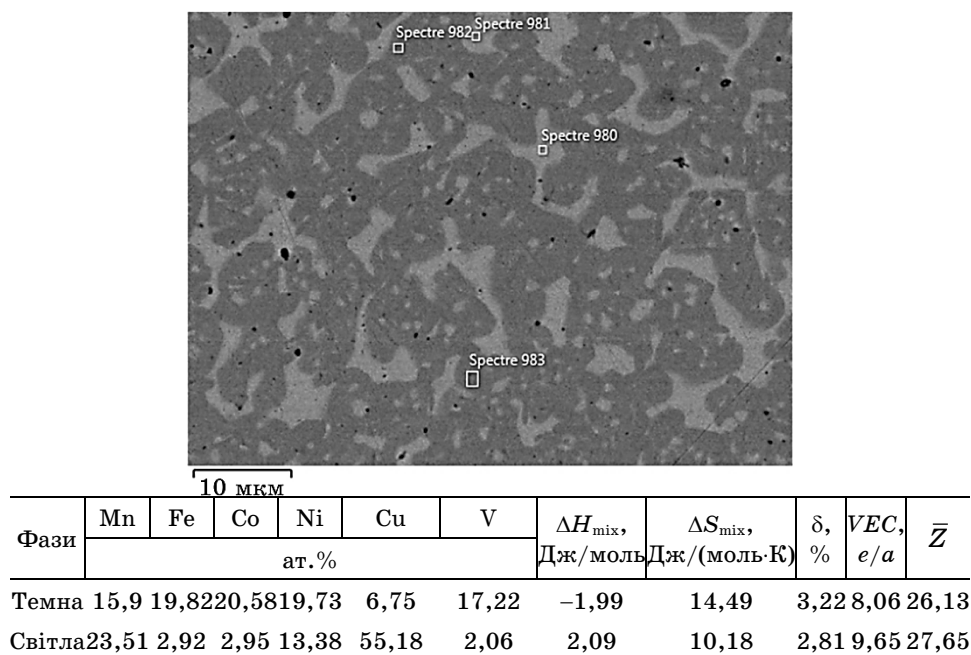


Рис. 12. Результати аналізу мікроструктури еквіатомового MnFeCoNiCuCr-стопу в литому стані у відбитих електронах; показані склади фаз, їхній відповідний середній атомовий номер і параметри, що відображають колективну поведінку їхніх складових елементів.

Fig. 12. Microstructure (SEM, backscattered electrons) for as-cast equiatomic MnFeCoNiCuV alloy; phase compositions, their respective average atomic number together with parameters characterizing their collective behaviour are also shown.

для MnFeCoNiCuCr та MnFeCoNiCuV відповідно. Рентгеноструктурна аналіза деформованих станів, як і у випадку з $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{17,5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$, виявила утворення ГЦП-мартенситу. Таким чином, вдалося одержати зміцнені стани у високоентропійних твердих розчинах на основі MnFeCoNiCu на тлі TRIP-ефектів, зумовлених мартенситним перетворенням.

Принагідно треба зазначити, що немонотонна залежність межі плинності в ряду $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ – $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{17,5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ – MnFeCoNiCuCr – MnFeCoNiCuV , а саме — 350 МПа–900 МПа–320 МПа–345 МПа, можна пояснити за рахунок двох чинників. Для $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ та $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22,5}\text{Ni}_{17,5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ має місце найбільша різниця в атомових розмірах (табл. 1), яка спадає з 7,5% і 6% до 2,99% і 3,14% у MnFeCoNiCuCr та MnFeCoNiCuV відповідно, причому для MnFeCoNiCuCr межа плинності є так само трохи меншою за таку у MnFeCoNiCuV.

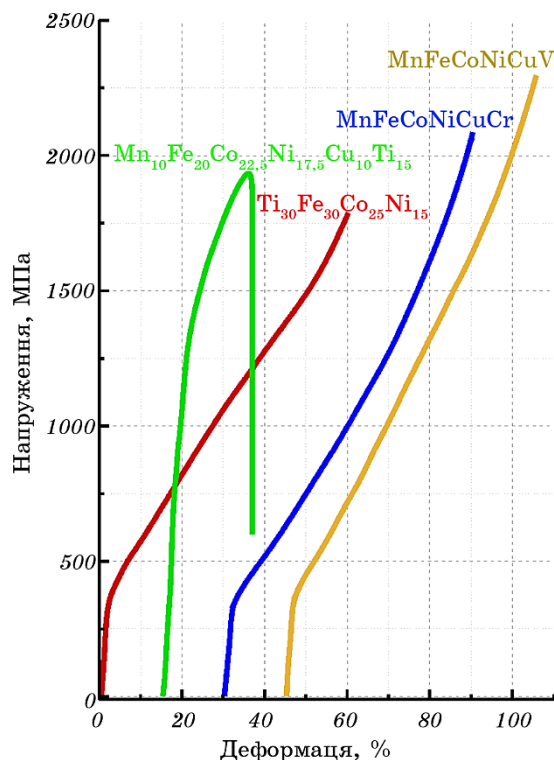


Рис. 13. Залежності напруження–деформація за умов стискання для сплавів $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ (141), $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ (143), MnFeCoNiCuCr (144) та MnFeCoNiCuV (145) в литому стані за кімнатної температури.

Fig. 13. Stress–strain dependences at compression for $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ (141), $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ (143), MnFeCoNiCuCr (144) and MnFeCoNiCuV (145) as-cast alloys at room temperature.

Вочевидь, такий показник колективної поведінки атомів як різниця в атомових розмірах, який відображує спотвореність ґратниці у багатокомпонентних стопах, що розглядаються, корелює з міцністю. Також очевидним є чинник структури. У стопі Цау деформації піддається ГЦП-структура, яка вже має структуру мартенситу, яка, щоправда, утворюється дифузійним шляхом. Тим не менш, межа плинності не є високою, і великою є здатність до деформування у середньоентропійному твердому розчині $\text{Ti}_{30}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{15}$ ($\Delta S_{\text{mix}} = 10,32 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, табл. 1), для якого, вочевидь, попри велику різницю у атомових розмірах спотворення ґратниці ще не викликали зміцнювального ефекту.

Перехід до двофазної структури (ГЦК + ГЦП) у високоентропійному стопі $\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{22.5}\text{Ni}_{17.5}\text{Cu}_{10}\text{Ti}_{15}$ ($\Delta S_{\text{mix}} = 15,04 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$,

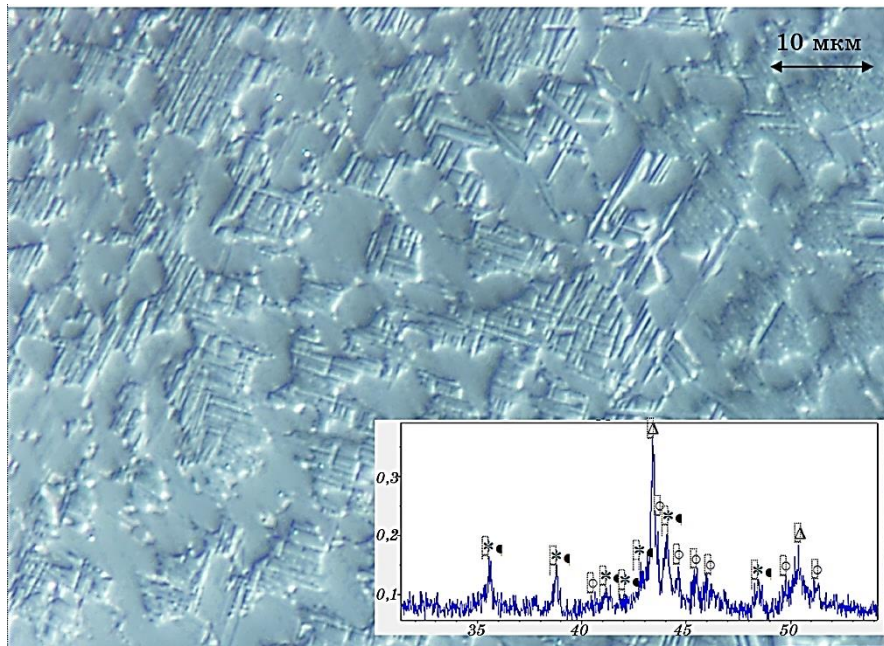


Рис. 14. Оптична металографія для ступу $Mn_{10}Fe_{25}Co_{22.5}Ni_{17.5}Cu_{10}Ti_{15}$ (143), деформованого за кімнатної температури (поляризоване світло). На вставці у координатах інтенсивність–кут відбивання 2θ показано відбивання від мартенситу утвореного при деформації (*) додатково до ГЦК-фази (Δ) та ГЦП-фази ($^{\circ}$).

Fig. 14. Optical microscopy for $Mn_{10}Fe_{25}Co_{22.5}Ni_{17.5}Cu_{10}Ti_{15}$ (143) alloy deformed at room temperature (polarized light). Inset shows x-ray diffraction pattern from stress-induced martensite obtained at room temperature deformation (*) in addition to pre-existing f.c.c. (Δ) and h.c.p. ($^{\circ}$) ph.

табл. 1) у комбінації зі значним рівнем спотворення ґратниці ($\delta = 6\%$) дає максимальну для цієї групи ступів міцність за пристоїної деформації за кімнатної температури у 20%. Пониження спотворення ґратниці у $MnFeCoNiCuCr$ та $MnFeCoNiCuV$ до приблизно 3% спричиняє пониження межі плинності, але у будь-якому разі є достатнім аби привести до деформаційного зміцнення щоби межа міцності не була нижчою за 2000 МПа.

4. ВИСНОВКИ

Для багатоконпонентних литих ступів на основі системи $MnFeCoNiCu$ на шляху від 4-конпонентного середньоентропійного ступа Цау до ступу Кантора показано, що за умов збереження високоент-

ропійности та відповідних зміцнювальних ефектів є можливість перейти від утворення хемічно неоднорідної фази з ГЦП-структурою до утворення хемічно неоднорідної фази зі структурою ГЦК через двофазний (ГЦП + ГЦК) стан і саме він забезпечує високу міцність з межею плинності на рівні 900 МПа за холодної деформації до 20%, що залучає мартенситне ГЦК–ГЦП-перетворення, викликане напруженням. У випадку деформування хемічно неоднорідної фази зі структурою ГЦК відбувається її пластична деформація разом з викликаним напруженням ГЦК–ГЦП-мартенситним перетворенням, що забезпечує межу плинності у 350 МПа за холодної деформації до 60% та межі міцності не нижче за 2000 МПа. Високоміцні стани, що поєднуються зі значною пластичністю, спричинено як кристалоструктурними чинниками, такими як тип структури, спотворення ґратниці, так і мікроструктурними особливостями, які визначаються структуроутворенням.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. G. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Nang, M. C. Cao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61**: 1 (2014).
3. B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, *High Entropy Alloys* (Oxford: Elsevier: 2014).
4. B. Cantor, *Entropy*, **16**: 4749 (2014).
5. Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, *Materials Today*, **19**: 349 (2016).
6. V. F. Gorban', N. A. Krapivka, and S. A. Firstov, *Phys. Metals Metallogr.*, **118**: 970 (2017).
7. G. S. Firstov, J. Van Humbeeck, and Yu. N. Koval, *Mater. Sci. Eng. A*, **378**: 2 (2004).
8. G. S. Firstov, J. Van Humbeeck, and Yu. N. Koval, *J. Intel. Mater. Sys. Struct.*, **17**: 1041 (2006).
9. J. Ma, I. Karaman, and R. D. Noebe, *Int. Mater. Rev.*, **55**: 257 (2010).
10. T. Niendorf, P. Krooß, E. Batyrsina, A. Paulsen, Y. Motemani, A. Ludwig, P. Buenconsejo, J. Frenzel, G. Eggeler, and H. J. Maier, *Mater. Sci. Eng. A*, **620**: 359 (2015).
11. G. Firstov, Yu. Koval, J. Van Humbeeck, A. Timoshevskii, T. Kosorukova, and P. Verhovlyuk, *Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities* (Eds. N. Resnina and V. Rubanik) (Zurich: Trans Tech Publications: 2015), p. 207.
12. O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. F. Woodward, *J. Alloys Comp.*, **509**: 6043 (2011).
13. S. A. Firstov, T. G. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev, V. N. Tkach, V. V. Kovylyayev, V. F. Gorban', and M. V. Karpets, *Russ. Metall.*, **2014**: 285 (2014).
14. K. Y. Tsai, M. H. Tsai, and J. W. Yeh, *Acta Mater.*, **61**, Iss. 13: 4887 (2013).

15. G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Yu. N. Koval, and V. V. Odnozum, *Materials Today: Proceedings*, **2S**: S499 (2015).
16. D. G. Pettifor, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **3**: 367 (1970).
17. S. C. Guo and T. Liu, *Prog. Natural Sci.: Materials Int.*, **21**: 433 (2011).
18. G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Yu. N. Koval, and P. A. Verhovlyuk, *Shape memory and Superelasticity*, **1**: 400 (2015).
19. G. Firstov, A. Timoshevskii, T. Kosorukova, Yu. Koval, Yu. Matviychuk, and P. Verhovlyuk, *MATEC Web of Conferences*, **33**: 06006: (2015).
20. L. Q. Ma, L. M. Wang, T. Zhang, and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **43**: 277 (2002).
21. L. Lilensten, J. P. Couzinié, L. Perrière, J. Bourgon, N. Emery, and I. Guillot, *Mater. Lett.*, **132**: 123 (2014).
22. C.-H. Tsau, *Mater. Sci. Eng. A*, **501**: 81 (2009).
23. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375**: 213 (2004).
24. J. I. Lee, K. Tsuchiya, W. Tasaki, H. S. Oh, T. Sawaguchi, H. Murakami, T. Hiroto, Y. Matsushita, E. S. Park, *Sci. Rep.*, **9**: 13140 (2019).
25. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**: 12: 2817 (2005).
26. S. Guo and C. T. Liu, *Natural Sci.: Materials Int.*, **21**: 433 (2011).
27. L. Lutterotti, *MAUD: Materials Analysis Using Diffraction. A Rietveld Extended Program to Perform the Combined Analysis* (Trento: University of Trento: 2015).
28. E. Galvão da Silva, C. A. Samudio Peres, and M. McElfresh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **138**: 63 (1994).