

<https://doi.org/10.15405/plit2023.04.58>

УДК 620.17/18: 669. 018.4.672

Т.Л. Кузнєцова, канд. техн. наук; e-mail: pisar@ipms.kiev.ua

Н.П. Бродніковський, канд. фіз.-мат. наук; e-mail: nbrodник@gmail.com

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (Київ, Україна)

ТЕХНОЛОГІЧНІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНІ СПЛАВИ — ПЕРСПЕКТИВНИЙ КЛАС КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Встановлено фізико-хімічні передумови розробки нового перспективного класу технологічних конструкційних високоентропійних сплавів (ВЕСів). Вибір складу зумовлений взаємозв'язком між атомно-фізичними властивостями елементів сплавів, характерними для створення високоентропійних сплавів, ентальпією змішування, складом і діаграмами стану компонентів сплавів у поєднанні з особливостями кристалізації сплавів — як за рахунок легування компонентами, які сприяли б оптимізації технологічних і теплофізичних характеристик сплавів без суттєвого погіршення заданих експлуатаційних властивостей, так і за рахунок управління формуванням дрібнокристалічної литої структури термофізичними методами. Показано, що «ентропійний» підхід, запропонований багатьма авторами для конструювання ВЕСів із заданими властивостями, не може вирішити проблему без підбору конкретного якісного й кількісного фізико-хімічного поєднання елементів сплаву з урахуванням впливу великої кількості факторів і в першу чергу технологічного. Спроби зберегти невпорядковані тверді розчини у ВЕСах за рахунок підвищеної швидкості охолодження для більшості ВЕСів не дали результатів, оскільки більшість ВЕСів не технологічні, характеризуються широким інтервалом кристалізації й особливими теплофізичними характеристиками (пониженою теплопровідністю при підвищеній теплоємності), що не дають можливості збільшувати швидкість кристалізації, навіть при надвисокій швидкості охолодження. Для розробки технологічних ВЕСів рекомендовано методику комплексного дослідження основних параметрів технологічності високоентропійних сплавів та обумовлено фізико-хімічні передумови створення нового класу технологічних ВЕСів підвищеної жароміцності, жаростійкості, що є більш перспективними для промислового призначення. Методика експериментально випробувана при одержанні технологічного сплаву на базі перспективного ВЕСу системи Nb–Ti–Al, легуваного Cr, Zr, Mo, Si.

Ключові слова: високоентропійні сплави, особливості кристалізації, жароміцність, технологічність, інтервал кристалізації, дендритна ліквіація.

Розробка високоентропійних сплавів із високою ентропією змішування компонентів, що вирізняються високими експлуатаційними характеристиками, викликає підвищений інтерес дослідників.

Нині дослідження високоентропійних сплавів (ВЕСів) мають суто науковий характер і спрямовані в основному на використання «термодинамічного» підходу

та встановлення закономірностей впливу різних атомно-фізичних характеристик компонентів сплавів (розмір атомів, електронегативність, ентальпія змішування, взаємозв'язок розрахункової електронної концентрації з типом кристалічної ґранки тощо) на властивості одержуваних ВЕСів. Ці умови необхідні, але недостатні для забезпечення стійкості ґратки простих ОЦК, ГЦК і ГПУ твердих розчинів і одержання підвищених експлуатаційних характеристик сплавів.

На підставі аналізу результатів досліджень, виконаних різними авторами [1–4], було показано, що дані критерії можуть бути корисними на початковому етапі вибору базових компонентів ВЕС. «Ентропійний» підхід до конструювання багатокомпонентного сплаву із заданими властивостями дозволяє апіорі визначити число елементів в ньому та їх співвідношення і виконати оціночний прогноз фазового й структурного станів, а також термічної стабільності сплаву. На жаль, цей підхід не може вирішити проблему підбору конкретного якісного й кількісного поєднання елементів сплаву. Сьогодні, поклавши в основу результати «ентропійної» оцінки поведінки сплаву, його якісний склад встановлюють емпірично з урахуванням впливу великої кількості факторів на різних рівнях (від атомного до технологічного) [5].

Проблема розробки відповідних складів ВЕСів із необхідним набором властивостей є актуальною, адже більшість наявних на сьогоднішній день ВЕСів отримано методом проб і помилок.

За даними деяких дослідників [1–3], тільки ВЕСи певного хімічного складу здатні формувати невпорядковані тверді розчини; в інших ВЕСах при негативній ентальпії змішування, а також залежно від способу отримання та обробки сплавів можуть формуватися різні впорядковані системи. Це відповідає теорії структури «близького» порядку металів і сплавів у рідкому стані при температурах, близьких до температури плавлення [6], відповідно до якої металам у рідкому стані властива рухлива структура «близького» порядку, виражена в прагненні кожного атома оточити себе закономірно розташованими сусідами з більш сильною хімічною спорідненістю (або сильнішою енергією зв'язку). Таким чином, тільки при відсутності ближнього порядку й сегрегації елементів в розплаві стає більш імовірним формування однофазного твердого розчину.

Висока ентропія сплаву в рідкому стані потенційно може сприяти формуванню високоентропійних фаз. Однак кінетика відіграє дуже важливу роль для утворення фаз. Тому мікроструктурами ВЕСів можна керувати за допомогою швидкості кристалізації та пластичної деформації в поєднанні з різною термічною й термофізичною обробкою. Спроби зберегти невпорядковані тверді розчини у високоентропійних сплавах за рахунок підвищеної швидкості охолодження для більшості ВЕСів не дали результатів, оскільки більшість ВЕСів не технологічні, характеризуються широким інтервалом кристалізації і особливими теплофізичними характеристиками (пониженою теплопровідністю при підвищеній теплоємності), що не дають можливості збільшувати швидкість кристалізації навіть при надвисокій швидкості охолодження. До того ж необхідно відзначити, що експериментальні способи проведення надшвидкого охолодження зразків ВЕС, проведені деякими авторами, зовсім не технологічні, тому не відповідають поставленій меті. Так, при охолодженні зразків при виливі на мідну пластину надшвидкому охолодженню піддається лише тонкий приповерхневий шар сплаву; подальше охолодження залежить від теплопровідності приповерхневого шару і теплоємності сплаву. При охолодженні сплаву між двома стисненими мідними масивними пластинами надшвидкому охолодженню піддаються лише два тонкі приповерхневі шари сплаву, а середні шари сплаву, скоріше за все, піддаються деформації в рідинно-твердому стані [7, 8]. Зовсім недосконалим із технологічного погляду є метод сплетінгування, унаслідок якого краплі рідкого розплаву розміром від 1 до 13 μm у вигляді хмари летять зі швидкістю до 300 m/s через інертне середовище (як правило, забруднене домішками O , N , H_2O та ін., навіть при використанні високочистих інертних газів) на мідну пластину. Як стверджують самі автори [9],

у литому НШЗР-сплаві (надшвидкої закалки з розплаву), найімовірніше, при утворенні субмікрокристалічних (СМК) зерен із типовою рівновісною морфологією відбулося збагачення міжзеренних зчленувань деякими хімічними елементами. Скоріше за все, вони є кластерами (концентраційні флуктуації та сегрегації). Не дивно, що при утворенні СМК — зерен із типовою рівновісною морфологією — відбулося збагачення міжзеренних сполучень деякими хімічними компонентами та локалізація поблизу границь зерен як найлегших елементів (Al), так і найважчих (Cu).

Існують технологічні можливості зменшення розміру кристалітів термофізичними методами [10], проте їхній фазовий склад відповідає «близькому» порядку металів.

Автори [4] зробили спробу спрогнозувати формування ГЦК- або ОЦК-фази у ВЕСах шляхом застосування методики розрахунку фазових діаграм CALPHAD. Методика розрахунку фазових діаграм CALPHAD дозволяє термодинамічно описати багатокомпонентну систему, а також передбачити її рівноважний стан, проте цей підхід не враховує технологічних особливостей формування литої структури сплавів при кристалізації, які в основному визначаються інтервалами кристалізації і теплофізичними характеристиками кристалізації та можуть значно понизити механічні характеристики, нівелюючи таким чином прогнозований позитивний вплив легуючих компонентів.

Прогнозувати особливості кристалізації та можливу неоднорідність хімічного складу кристалітів ВЕСів потрібно виходячи з фізико-хімічної взаємодії компонентів сплавів відповідно до діаграм стану даних систем і теплофізичних характеристик сплавів. У цьому плані значний інтерес для розробки ВЕСів усіх систем являє вивчення умов формування литої структури, оскільки цей фактор дозволяє визначити шляхи для активного втручання в процес кристалізації, процес одержання гомогенних за хімічним складом високочистих від домішок дрібнокристалічних бездефектних передільних заготовок для подальшої деформації, що дозволить підвищити їхні механічні властивості та жарокорозійну стійкість без суттєвої зміни хімічного складу.

Виходячи з хімічного складу жароміцних жаростійких ВЕСів із високими експлуатаційними властивостями [4, 11, 12], ці сплави, як правило, вирізняються широким інтервалом кристалізації, що призводить до утворення розвиненої дендритної структури, розвитку дендритної ліквіації та сегрегації, низько- або високотемпературних інтерметалідів та евтектик, схильністю до утворення пористості, рихлості, міжкристалічних тріщин і т.д., що негативно позначається на їхніх технологічних характеристиках і є причиною підвищеної дефектності литих передільних заготовок. Мало того, ці дефекти, особливо для сплавів із низьким рівнем пластичності, не усуваються в процесі подальшої термомеханічної обробки.

Традиційно покращувати якість литих сплавів у структурно-технологічному плані, у тому числі і високоентропійних, можливо як за рахунок очищення меж зерен, так і за рахунок утворення дрібнокристалічної структури. У литих сплавах це залежить насамперед від складу сплаву, а також від технологічних параметрів виплавки: ступеня рафінування, рівномірності розподілу легуючих компонентів у сплаві та активного впливу на процес кристалізації.

Особливостям технологічності ВЕСів має бути присвячено велику увагу, оскільки занижена технологічність сплавів може на 20–30 % знизити їхні теоретично обумовлені характеристики.

Наукова значущість даного напрямку досліджень полягає у встановленні взаємозв'язку між «ентропійним» підходом, атомно-фізичними властивостями елементів сплавів, що відповідає характерним підходам для створення високоентропійних сплавів із фізико-хімічною взаємодією компонентів сплавів відповідно до діаграм стану даних систем у поєднанні з теплофізичними особливостями їхньої кристалізації, що сприяло б як розумінню процесу сплавоутворення в досліджуваних системах, так і здійсненню цілеспрямованого підвищення механічних властивостей за рахунок підвищення технологічності ВЕСів.

У рамках роботи передбачено аналіз наявної на сьогодні інформації про новий підхід до розробки перспективних технологічних ВЕСів, властивостей та природу нового класу матеріалів, створеного в рамках даного підходу, а також розгляд нового методу створення технологічних ВЕСів для розширення сфер застосування таких матеріалів.

Мета роботи — дослідити фізико-хімічні передумови створення технологічних високоентропійних сплавів, які базуються на взаємозв'язку між атомно-фізичними і термодинамічними характеристиками елементів сплавів із фізико-хімічною взаємодією компонентів сплавів відповідно до діаграм стану даних систем у поєднанні з теплофізичними особливостями їх кристалізації, що сприяло б оптимізації технологічних та заданих експлуатаційних властивостей сплавів.

З урахуванням відомих даних [4, 9, 11] і результатів наших досліджень [13, 14] установлено, що типовим для ВЕСів у литому сплаві при повільному охолодженні є утворення мікроструктури з типовою морфологією дендритів і міждендритних зчленувань (рис. 1). Характерними для ВЕСів підвищеної жароміцності, жаростійкості, виходячи з їхнього хімічного складу, є наявність міждендритної пористості (рис. 2), що спричинена широким інтервалом кристалізації (рис. 3).

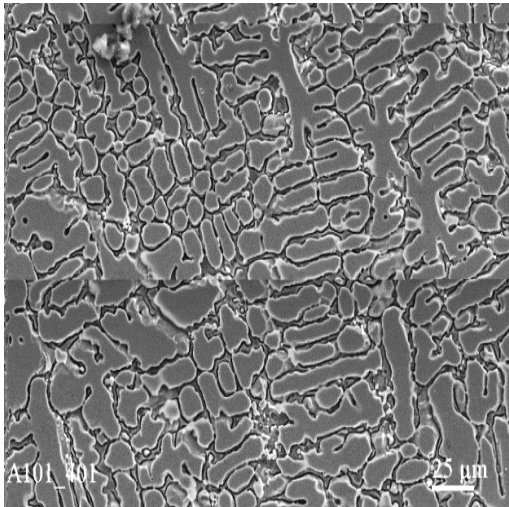


Рис. 1. Типова морфологія литої структури жароміцних високоентропійних сплавів

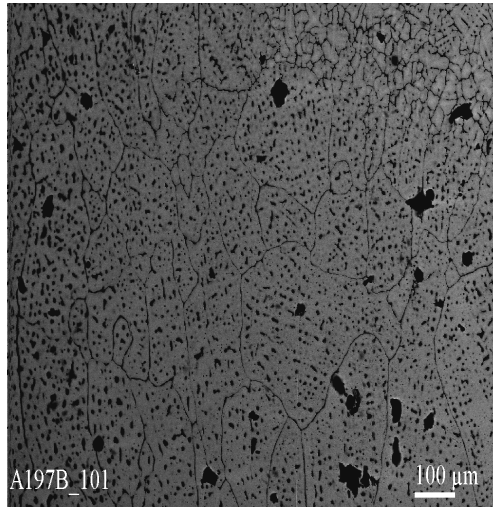


Рис. 2. Типова лита пористість структури жароміцних високоентропійних сплавів

У результаті проведених досліджень розроблено методику встановлення технологічності ВЕСів, а також методику розробки технологічного сплаву на його основі, яка представлена в результатах досліджень структурно-фазових перетворень, що відбуваються в литому ВЕС-сплаві системи Nb–Ti–Al, легованому Cr, Zr, Mo, Si.

Для дослідження обрано вихідний високоентропійний багатокомпонентний ніобієвий сплав 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–(35–32)Nb–(0–4)Si at % з елементами, атоми яких розрізняються за розміром не більше ніж на 5 % і мають зіставну електронегативність.

Концентрація елементів / атомів у даній системі, відповідно до даних електронної будови металів становить 4,5, що, згідно з [2], для чистих перехідних металів і бінарних сплавів призводить до створення стійкої ОЦК-ґратки з порівняно невисоким модулем пружності.

Експериментальні зразки сплавів виплавляли в модернізованій вакуумно-дуговій плавильній установці МІФІ 9–3 в атмосфері аргону з використанням мідних лункових тиглів діаметром 50 mm із водяним охолодженням. Для забезпечення хімічної однорідності складу зразків заготовку переплавляли 4–5 разів, перевертаючи її в

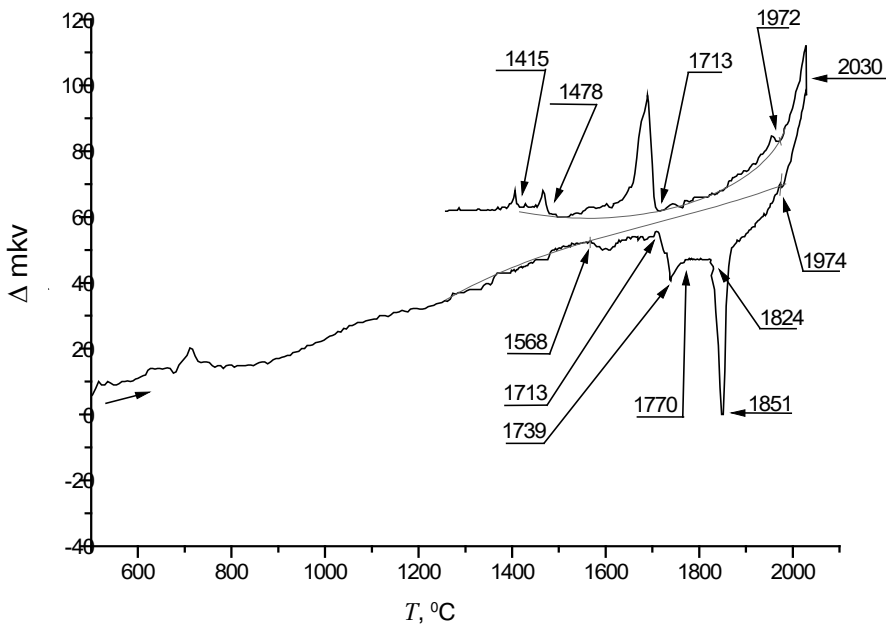


Рис. 3. Термограма типового високоентропійного сплаву системи Nb–Ti–Al, легованого Cr, Zr, Mo, Si

тиглі. Для досліджень виплавляли злитки 0,1–0,2 kg. Виплавку сплавів проводили із високочистих вихідних компонентів сплаву — високочистого ніобію марки Nb-1, йодованого цирконію і титану, електролітичного хрому марки EPX, високочистого алюмінію A00. Оскільки до складу сплаву входять легко летучі компоненти — хром та алюміній, виплавку сплавів проводили із використанням для захисної атмосфери високочистого аргону при надмірному тиску аргону — $(2-4) \cdot 10^4 \text{ Pa}$. З огляду на те що підвищення чистоти сплавів за домішками втілення сприяє не тільки підвищенню механічних характеристик, жаростійкості, але й покращенню технологічних ливарних характеристик і зменшенню кількості кристалізаційних і термічних тріщин, при виплавці сплаву були проведені комплексні засоби їх очистки від домішок втілення — O, N, C, H, що дозволило одержати залишкову концентрацію домішок втілення в злитках на рівні: O — 0,006–0,017 %; C — 0,003–0,05 %; N — 0,001–0,003 %; H < 0,001 %.

Відповідно до теорії структури «близького» порядку металів та сплавів у рідкому стані при температурах, близьких до температури плавлення сплаву [6], прогнозувати особливості кристалізації та неоднорідність хімічного складу кристалів багатоконпонентних сплавів, у тому числі й високоентропійних, необхідно, керуючись фізико-хімічними характеристиками компонентів подвійних або потрійних діаграм стану даних систем.

Для досліджуваного перспективного високоентропійного сплаву 16Al–16Cr–16Ti–16Zr–(35–32)Nb–(0–4)Si at % значення попарної ентальпії змішування подвійних сплавів різняться від 2 kJ/mol (для Ti–Nb) до -30 kJ/mol (для Al–Ti) та -44 kJ/mol для (Al–Zr), тому утворення фаз TiAl та ZrAl може бути ймовірним. Виходячи із діаграм стану подвійні сплави з компонентів даної системи вирізняються широкими інтервалами кристалізації: Cr–Zr (260°), Al–Zr (250°), Nb–Zr (150°), Al–Nb (100°), Zr–Si (230°), Nb–Si (280°), Ti–Si (170°). Крім того, в системі існують легкоплавкі евтектики: Al–Si (577° C), Cr–Zr (1332 °C), Ti–Si (1350 °C), Ti–Cr (1410 °C), Al–Zr (1490 °C), а також безперервні тверді розчини з максимальними початковими температурами кристалізації: Ti–Nb (2200 °C), Nb–Zr (2300 °C), що свідчить про ймовірність широкого інтервалу початку

та закінчення кристалізації сплаву і, відповідно, формування дендритної структури та до сегрегації окремих компонентів сплаву. Ці передумови підтвердили подальші експериментальні дослідження диференційно-термічного аналізу сплаву, які були проведені на установці ВДТА-8МЗ, та дослідження рівномірності хімічного складу сплаву по зерну на установці «Camebax – SX-50».

Дослідження підтвердили наявність дендритної структури (рис. 1) і значної (до 20–30 %) дендритної ліквідації. При цьому експерименти підтвердили, що рівномірність кристалізації компонентів у центрі дендритів і на периферії визначається не температурами плавлення компонентів, а термодинамічними параметрами взаємодії компонентів сплавів відповідно до теорії «близького» порядку сплавів у рідкому стані [6]. Важливими факторами кристалізації є теплофізичні параметри сплавів. Теплофізичні особливості компонентів сплавів ніобію — аномальне зниження коефіцієнта теплопровідності ніобію при охолодженні з $102 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (при 240°C) до $53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (при 20°C), існування в сплавах системи компонентів Ti та Zr із порівняно низькою теплопровідністю (коефіцієнт теплопровідності Zr: $\lambda_T = (25\text{--}31) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, коефіцієнт теплопровідності Ti: $\lambda_T = (24\text{--}20) \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, а також компонентів із підвищеною теплоємністю (Ti: $C_p = (0,51\text{--}0,85) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, Al: $C_p = (0,90\text{--}1,15) \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) — зменшують залежність кристалізації цих сплавів від швидкості охолодження, що характерна для низки тугоплавких металів.

Диференційно-термічний аналіз сплавів показав, що інтервал кристалізації високоентропійного сплаву системи Nb–Ti–Al, легованого Cr, Zr, Mo та Si, становить $\sim 250^\circ$, що значно перевищує допустимі межі для технологічних ливарних сплавів. Широкі інтервали кристалізації зумовлюють формування дендритної структури литих сплавів і спричинюють хімічну неоднорідність, а можливість утворення мікротріщин і міжкристалічної пористості, що може негативно позначатися на їхніх пластичних характеристиках і стати причиною підвищеної дефектності литих передільних заготовок.

Таким чином вихідний високоентропійний ніобієвий сплав має певні недоліки, у тому числі, низьку пластичність, нестабільність хімічного складу дендритів, розкид характеристик в'язкості руйнування за рахунок різного розміру елементів структури і нерівномірності розподілу інтерметалідів.

Проведені дослідження дозволили здійснити якісний та кількісний вибір компонентів для створення ніобієвого сплаву системи Nb–Ti–Al підвищеної технологічності при збереженні жароміцності та жаростійкості.

Невід'ємною частиною розробки технологічних багатокомпонентних сплавів були дослідження, спрямовані на введення науково зумовленої кількості легуючих компонентів, які сприяли б зменшенню інтервалу кристалізації сплаву, оптимізації теплофізичних характеристик сплавів без погіршення експлуатаційних характеристик.

Фазовий склад нового науково-зумовленого сплаву був спрогнозований з урахуванням подвійних або потрійних діаграм стану компонентів сплаву, за яким вибір легуючих компонентів заснований на твердорозчинному зміцненні вихідної ґратки зі збереженням достатньої пластичності й технологічності при додатковому зміцненні твердого розчину шляхом виділення в ньому дисперсних інтерметалідних фаз.

Науково обґрунтованими, з урахуванням подвійних діаграм стану компонентів сплаву, для підвищення межі плинності та пластичності визнано необмежені тверді розчини Nb–Ti та Nb–Mo в підвищеній кількості, передбачені як основа заявленого сплаву. До того ж ці тверді розчини мають вузькі інтервали кристалізації, що є передумовою підвищенню технологічності сплаву. Підвищення титану в ніобієвому сплаві до рівня 21 ат. %, призводить до твердорозчинного зміцнення вихідної ґратки при збереженні пластичних характеристик сплаву. Крім того, введення титану в ніобієвий сплав до рівня 21 ат. % призводить до зменшення температури

Таблиця
Порівняльні характеристики розроблених технологічних сплавів та вихідного ВЕСу

Номер Сплава	Хімічний склад, ат. %								Механічні властивості (в литому стані)		Технологічні властивості		
	Ti	Cr	Al	Mo	Si	Y	La	Nb	$\sigma_{0,2}$, МПа, (при $T^{\circ}\text{C}$ 20/900/1200)	ε , % (при $T^{\circ}\text{C}$ 20/900/1200)	Жаро- стійкість (при 1000 °C, 10 год, mg/cm ²	Температурний інтервал кристалізації ΔT	Мікро структура сплаву
1	21	10	5	7	—	0,2	0,3	решта	1380/1750/410	8/24 / 65	0,55	100—110 °C	Рівномір- на дрібно дендритна структура
2	20	11	5,5	7,5	—	0,25	0,4	решта	1420/1720/380	10/25/ 60	0,51	110—120 °C	те саме
3	22	9	6	8	—	0,3	0,5	решта	1400/1740/420	6/19/55	0,5	100—120 °C	те саме
Вихід ний сплав	16	16	16	16	4	—	—	решта	1500/1610/280	0,2/26/45	2,01	200—250 °C	грубо-ден- дритна струк- тура сплаву (25—50мкм)

плавлення та інтервалу кристалізації сплаву, що сприяє його технологічності. Для підвищення механічних характеристик, жаростійкості й технологічності обрано нові співвідношення алюмінію й хрому, які зміцнюють сплави за рахунок виділення дисперсних фаз (Cr_2Nb , AlCr_2 , Ti_3Al , TiCr_2).

Уведення до складу сплаву хрому та ітрію значно поліпшує жаростійкі властивості сплаву за рахунок створення бар'єрного шару $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ для опору сплаву окисненню при термічних витримках в інтервалах температур $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$, а крім того, сприяють очищенню твердого розчину ніобію від шкідливих домішок, що значно підвищує пластичність і технологічні властивості сплаву. При цьому глибоке розкислення сплаву за рахунок введення La призводить до зменшення ймовірності утворення метастабільних фаз у системах Mo–Ti та Nb–Ti, що також підвищує пластичність сплавів.

Критеріями для вибору найбільш перспективного сплаву із ряду експериментальних сплавів системи Zr–Nb–Cr обумовлені дослідження деяких порівняльних характеристик механічних властивостей сплавів в литому стані при температурах 20°C та 1000°C (межу пластичності — $\delta_{0.2}$ та відносного скорочення зразків — ε , при стиску) та жаростійкості.

Інтервали кристалізації і морфологія мікроструктури сплаву зумовлюють характеристики технологічності. Широкі інтервали кристалізації спричиняють формування дендритної структури литих сплавів і є причиною хімічної неоднорідності, а також можливості утворення мікротріщин і міжкристалічної пористості, що може негативно позначатися на їхніх пластичних характеристиках.

Порівнювальні механічні випробування сплавів проводили на машині типу 1246 виробництва НІКІМП. Експериментальні дослідження інтервалів кристалізації сплавів проведено методом диференційно-термічного аналізу на установці ВДТА-8МЗ. Дослідження рівномірності хімічного складу сплаву по довжині зразків та по зерну проведене на установці «Camebax – SX-50».

Склади досліджених сплавів та результати випробувань наведено в таблиці.

Як свідчать наведені дані, в результаті оптимального легування встановлено можливість підвищити технологічність сплавів за рахунок зменшення інтервалу кристалізації, розмірів дендритів у литому сплаві. При цьому певна втрата міцності вдосконалених сплавів компенсується значним підвищенням пластичності та жаростійкості вдосконаленого сплаву, що значно вищі, ніж у вихідного сплаву.

У результаті досліджень розроблено аналітичні принципи та методика встановлення технологічності ВЕС-сплаву, а також основні рекомендації одержання технологічного сплаву на його основі. Таким чином, базуючись на перевагах високоентропійних сплавів та подальшим їх удосконаленням із урахуванням фізико-хімічних і теплофізичних характеристик, які покращують умови кристалізації і технологічності сплавів, розроблений перспективний технологічний удосконалений сплав системи Nb–Ti–Al, легований Cr, Zr, Mo, що відповідає вимогам ефективного напрямку робіт для підвищення робочих характеристик виробів при використанні сплаву безпосередньо як конструкційного матеріалу для виготовлення жаростійких, жароміцних деталей із ніобієвих сплавів, що працюють при підвищених температурах (1000°C) в ракетобудуванні, космічній та авіаційній промисловості.

Висновки

Встановлено фізико-хімічні передумови створення технологічних високоентропійних сплавів підвищеної жароміцності, жаростійкості, які базуються на:

- взаємозв'язку між фізичними характеристиками елементів сплавів, що є визначальним для ВЕСів, а саме: розмір атомів, електронегативність, ентальпія змішування, електронна концентрація;

- фізико-хімічних особливостях сплавів, які визначаються діаграмами стану подвійних або потрійних систем компонентів сплаву і характеризують можливості утворення в системах інтерметалідів, низькотемпературних евтектик, низько- або високотемпературних твердих розчинів, можливість утворення сегрегації окремих компонентів сплаву, виділенню в міждендритному проміжку низькотемпературних евтектик, сегрегацій тощо;
- величинах інтервалів кристалізації, які відповідають за формування та управління литою структурою, схильністю сплавів до утворення раковин, пористості, міждендритних тріщин та інших ливарних дефектів;
- особливостях теплофізичних параметрів сплавів, які зумовлюють залежність швидкості кристалізації від швидкості охолодження, а також відповідають за утворення нерівномірного фазового складу;
- можливостях і особливостях глибокого рафінування сплавів від домішок втілення.

Список літератури

- 1 Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Берсенев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе. *Успехи химии*. 2014. No. 83 (11). С. 1027–1061.
- 2 Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C., Karin A. Dahmene, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. 2014. No.1. P. 61–93.
- 3 Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*. 2016. No.6. P.19-28.
- 4 Древаль Л. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов. *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. 2014. № 1. С. 58–64.
- 5 Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах. *Современные проблемы физического материаловедения. Сб. научн. тр.* Київ: ІПМ НАН України. 2009. Вип. 18. С. 140–147.
- 6 Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Москва: Металлургия, 1968. 211с
- 7 Zhang Y. J. Zhou, J. P. Lin Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced engineering materials*. 2008. No. 6. P. 534–538.
- 8 Фирстов С. А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н. А. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. *Деформация и разрушение материалов*. 2013. № 10. С. 8–15.
- 9 Ивченко М.В., Коуров Н.И., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N. Высокоэнтропийные сплавы системы Al–Co–Cr–Cu–Fe–Ni, полученные методами сверхбыстрой закалки из расплава. *Журнал технической физики*. 2014. том 84. вып. 2. С. 57–69.
- 10 Ракицкий А.Н., Якименко И.Л., Кравченко В.С. Измельчение структуры отливок из сплавов хрома в процессе кристаллизации за счет низко- и высокочастотных колебаний. *Процессы литья*. 2003. №2. С. 81–86.
- 11 Senkov O.N., Scott J.M., Senkov S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a highentropy TaNbHfZrTi alloy *J. of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 6043–6048.
- 12 Фирстов С.А., Рогуль Т.Г., Крапивка Н.А. и др. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. *Деформация и разрушение материалов*. 2013. № 2. С. 9–16.
- 13 Кузнецова Т.Л., Бродніковський М.П., Рокицька О.А., Крапівка М.О. Особливості формування литої структури багатоконпонентних ніобієвих сплавів системи Nb–Ti–Al, легованих Cr, Zr, Mo та Si. *Металознавство та обробка металів*. 2018. № 3. С. 56–61.

- 14 Кузнецова Т.Л., Бродніковський М.П., Крапівка М.О. Повышение технологичности перспективных многокомпонентных сплавов системы Nb–Ti–Al, легированных Cr, Zr, Mo, Si. *Процессы лиття*. 2018. № 5. С. 72–78.

Надійшла 04.09.2023

References

- 1 Podrebnjyak A.D., Bagdasaryan A.A., Vakushchenko I.V., Beresnev V.M. (2014). Structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Advances in Chemistry*, 83 (11). Pp. 1027–1061 [in Russian].
- 2 Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen e, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu. (2014) Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, Pp. 1–93.
- 3 Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu and Y. Yang. (2016). High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*. Vol. 19, № 6. Pp. 21–38.
- 4 Dreval L.A., Agrawal P.G., Turchanin M.A. (2014). High-entropy alloys as materials based on many basic elements. *Bulletin of the Donbas State Machine-Building Academy*. No.1. Pp. 58–64 [in Ukraine].
- 5 Firstov S.A., Gorban V.F., Nettle N.A., Pechkovsky E.P., Danilenko N.I., Karpets M.V. (2009). Mechanical properties of cast multicomponent alloys at high temperatures. *Modern problems of physical materials science*. Sat. scientific tr. Kyiv: IPM NAS of Ukraine. Vol. 18. Pp. 140–147 [in Russian].
- 6 Frenkel Ya.I. (1968). Introduction to the theory of metals. M. Metallurgy, 211p. [In Russian].
- 7 Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P. (2008) Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced engineering materials*. V. 10, No. 6. Pp. 534–538.
- 8 Firstov S. A., Rogul T. G., Krapivka N. A. (2013). The effect of crystallization rate on the structure, phase composition and hardness of a high-entropy AlTiVCrNbMo alloy. *Deformation and destruction of materials*. No.10. Pp. 8–15 [in Russian].
- 9 Ivchenko M.V., Kourov N.I., Pushin V.G., Uksusnikov A.N., Wanderka N. (2014). High-entropy alloys of the Al–Co–Cr–Cu–Fe–Ni system obtained by ultrafast melt cooling. *Journal of Technical Physics*, vol. 84, No.2. Pp. 57–69 [in Russian].
- 10 Rakitsky A.N., Yakimenko I.L., Kravchenko V.S. (2003). Refinement of the structure of castings from chromium alloys during crystallization due to low- and high-frequency vibrations. *Casting processes*. No 2. Pp. 81–86 [in Ukraine].
- 11 Senkov O.N., Scott J.M., Senkov S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. (2011) Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *J. of Alloys and Compounds*. V. 509. Pp. 6043–6048.
- 12 Firstov S. A., Rogul T. G., Krapivka N. A. (2013). Solid-solution hardening of high-entropy alloy AlTiVCrNbMo. *Deformation and destruction of materials*. No. 2. Pp. 9–16 [in Russian].
- 13 Kuznetsova T.L., Brodnikovskiy M.P., Rokytska O.A., Krapivka M.O. (2018). Particularity of formation the cast structure of multi-component niobium alloys Nb–Ti–Al system alloying by Cr, Zr, Mo and Si. *Metal Science and Treatment of Metals*. No. 3, Pp. 56–61 [in Ukraine].
- 14 Kuznetsova T.L., Brodnikovskiy M.P., Krapivka M.O. (2018). Improving the technologability of promising multi-component niobium alloys the Nb–Ti–Al system alloying by Cr, Zr, Mo and Si. *Casting processes*. No 5. Pp. 72–78 [in Ukraine].

Received 04.09.2023

T.L. Kuznetsova, Dr, Sci. (Engin), Senior Research Scientist; e-mail: pisar@ipms.kiev.ua

N.P. Brodnikovsky, PhD (Engin), Senior Researcher; e-mail: nbrodnik@gmail.com

Frantsevich institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

TECHNOLOGICAL HIGH-ENTROPY ALLOYS — A PROSPECTIVE CLASS OF CONSTRUCTION MATERIALS

The physic-chemical prerequisites for the creation of a new promising class of technological construction high-entropy alloys (HEAs) have been established. The precondition for choice of alloy composition are based on the relationship between the atomic and physical properties of alloy elements, characteristic for the creation of high-entropy alloys, the enthalpy of mixing, the alloys composition and state diagrams of alloy components in combination with the crystallization features of alloys, as due by alloying them with components that would contribute to the optimization of technological and thermo physical characteristics of alloys without significant deterioration of specified operational properties, as well as by controlling the formation of fine-crystalline cast structure by thermo physical methods. It is shown that the «entropy» approach proposed by many authors to the construction of a HEAs with given properties cannot solve the problem without selecting a specific qualitative and quantitative physico-chemical combination of alloy elements, taking into account the influence of a large number of factors, primarily technological. Attempts to preserve disordered solid solutions in HEAs due to the increased cooling rate for most HEAs did not yield results, since most HEAs are not technological, characterized by a wide crystallization interval and special thermo physical characteristics (reduced thermal conductivity with increased heat capacity), which do not provide an opportunity to increase the crystallization rate, even at an extremely high cooling rate. For the development of technological HEAs, a method of comprehensive research of the main parameters of the high-entropy technologically alloys is recommended, and the physical and chemical prerequisites for the creation of a new class of HEAs with increased heat strength and heat resistance are determined. The method was experimentally tested at developing of a technological alloy of the Nb-Ti-Al system alloyed with Cr, Zr, Mo, Si, based on the promising HEA.

Key words: high- entropy alloys, high- temperature strength, crystallization feature, technologability, crystallization interval, dendritic segregations.