

<https://doi.org/10.15407/plit2024.03.046>

УДК 669.14.018.45

В.О. Щерецький*, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.;

e-mail: rnmptima@ukr.net; ORCID 0000-0002-8561-4444

А.М. Верховлюк*, д-р техн. наук, проф., завідувач відділу;

e-mail: vam@ptima.kiev.ua; ORCID 0000-0002-2670-4052

Р.А. Сергієнко*, канд. техн. наук, старш. дослідник, старш. наук. співроб.;

e-mail: rsruslan17@gmail.com; ORCID 0000-0003-3613-9330

О.А. Щерецький*, д-р техн. наук, старш. наук. співроб., пров. наук.

співроб; e-mail: 07shch@i.ua; ORCID 0000-0001-9030-876X

Д.С. Каніболоцький*, кад. техн. наук, старш. наук. співроб.;

e-mail: kanibolotsky@univ.kiev.ua; ORCID 0009-0001-2489-9167

Є.Г. Биба**, канд. техн. наук, доцент; *e-mail: byba.evgen@gmail.com;*

ORCID 0000-0002-1696-300X

О.С. Роїк***, д-р хім. наук, доцент; *e-mail: oleksandr_roik@knu.ua;*

ORCID: 0000-0001-9705-1100

* Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

** Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

*** Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет (Київ, Україна)

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ЖАРОСТІЙКІСТЬ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ FeNiCrCuAl ТА FeNiCrCuMn

Високоентропійні сплави (ВЕС) являють собою унікальний клас металевих матеріалів, які номінально містять п'ять або більше елементів у майже еквіатомних пропорціях. Сплави з високою ентропією викликають значний інтерес в першу чергу тому, що висока конфігураційна ентропія в таких системах сплавів блокує утворення інтерметалевих та хімічних сполук. Це призводить до формування однофазної структури твердого розчину або комбінації твердих розчинів. Високоентропійні сплави, структура яких складається з одно- або двофазного твердого розчину, в яких кристалічна ґратка зазнає значної деформації, можуть володіти новими, раніше недостижними комбінаціями властивостей. Їх дослідження наразі перебуває на стадії початкового накопичення інформації, але завдяки вже наявним даним перспективи їх застосування як жаростійких матеріалів є багатообіцяючими. У роботі подано інформацію про фазовий склад і структуру ВЕС систем FeNiCrCuAl та FeNiCrCuMn. Показано, що їх мікроструктура має дендритну морфологію фаз, що складається з твердих розчинів з ОЦК- та ГЦК-кристалічними ґратками. Методом гравіметричного аналізу досліджено вплив

хімічного складу, а саме алюмінію та хрому, на окислення поверхні ВЕС при температурах 900 °C та 1000 °C в атмосфері штучного повітря. Установлено, що легування алюмінієм та хромом у цілому позитивно впливає на окислостійкість таких матеріалів, а вміст хрому на рівні 18 мас. % надає їм тривалу стійкість від окислення при температурі 1000 °C.

Ключові слова: Високоентропійні сплави, алюміній, хром, жаростійкість, окислення.

Вступ

Високоентропійні сплави (ВЕС — High Entropy Alloys, HEA) є відносно новим класом матеріалів, які складаються з п'яти або більше компонентів, що містяться у рівних (еквіатомний склад) або близьких пропорціях. Бурхливий розвиток досліджень технологій одержання та властивостей ВЕС пов'язаний із тим, що їх структура, незважаючи на складний хімічний склад, часом складаються з фаз твердих розчинів і не містити інтерметалічних фаз чи хімічних сполук. Така структура, що складається з одно- або двофазного твердого розчину, в яких кристалічна ґратка зазнає значної деформації, може володіти новими, раніше недосяжними комбінаціями властивостей. ВЕС здатні формувати багатофазні структури, що дозволяє оптимізувати їхні властивості для конкретних застосувань. Вони можуть мати високу міцність і витривалість при нормальних та екстремальних умовах, таких як високі температури, корозія й тертя. Деякі високоентропійні сплави виявляють велику стійкість до корозії, що робить їх привабливими для застосування у середовищах із високою хімічною активністю [1]. Тому дослідженню впливу легування на структуру та фізико-механічні властивості високоентропійних сплавів та визначенню критеріїв формування комбінацій фаз у їх структурі приділяють увагу у провідних наукових установах світу.

Якщо ВЕС кристалізується з утворенням фаз твердих розчинів, то вони утворюють переважно однофазні тверді розчини заміщення з ГЦК- або ОЦК-ґратками [2, 3].

У роботі [4] проаналізовано структури ВЕС та сформульовано три принципи утворення твердих розчинів:

- для отримання високої ентропії змішування необхідно, щоб число основних складових елементів було не менше п'яти;
- максимальна відмінність атомних радіусів елементів не повинна перевищувати 12 %;
- ентальпія змішування повинна змінюватися в діапазоні $40 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 10 \text{ кДж/моль}$.

У традиційних сплавах сірка, фосфор, нікель і марганець не впливають на окиснення сплавів на основі заліза. Титан, мідь і кобальт трохи сповільнюють окиснення заліза, що пов'язано з підвищенням захисних властивостей утвореної оксидної плівки. Хром, алюміній і кремній суттєво сповільнюють окиснення сплавів на основі заліза внаслідок утворення захисних оксидних плівок, тому ці елементи широко використовують для легування з метою підвищення жаростійкості. Хром, доданий у сплав до 30 мас. %, набагато підвищує жаростійкість. Алюміній і кремній, які додають у сплави в кількостях відповідно до 10 мас. % та 5 мас. %, ще більшою мірою підвищують їх жаростійкість [5]. Проте такі сплави тверді й крихкі, що утруднює їх механічну обробку, а тому вони не мають широкого промислового використання. Натомість ВЕС, що у своїй структурі містять тверді розчини, таких недоліків не мають, тому цікаво, якою буде їх жаростійкість порівняно з відомими сталями, в тому числі високолегованими.

Матеріали та методика експерименту

Високоентропійні сплави систем FeNiCrCuAl та FeNiCrCuMn були виплавлені в індукційній печі на повітрі, плавку проводили в тиглі з набивною нейтральною футерівкою із оксиду алюмінію та оксиду магнію. На дно тигля завантажували сплави на основі заліза — сталь марки 10X18H9Л або чавун марки ЧН17Д3Х2, а

зверху укладали частину ферохрому. Після появи рідкого розплаву продовжували вводити ферохром та нікель і решту компонентів — марганець марки Мн965 та лігатури 66Cu-34Mn або 67Cu-33Al, залежно від того, ВЕС якої системи виплавляли. Для приготування сплавів використовували алюміній чистотою 99,75 мас. % (А75), нікель напівфабрикатний чистотою 99,5 мас. %, металічний марганець чистотою 96,5 мас. %, мідь чистотою 99,8 мас. %. Після розплавлення та розчинення всіх компонентів сплав перегрівали над температурою ліквідус на 250–300 °С, потім рідкий метал розливали у піщано-глинясті форми. Детально про особливості плавки та литва сплавів цієї системи описано в роботі [6].

Хімічний склад досліджених зразків ВЕС був визначений на рентгено-флуоресцентному експрес-аналізаторі «EXPERT 3L» і подано в табл. 1.

Таблиця 1
Хімічний склад зразків ВЕС, за даними РФА, вміст елементів указано в мас %.

№ зразка	Система	Fe	Ni	Cr	Mn	Al	Cu	C	Si	Домішки	
										P	S
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	FeNiCrCuMn	24,537	19,763	18,756	15,733	-	20,004	0,810	0,371	0,012	0,015
2	FeNiCrCuAl	26,448	22,296	18,409	0,127	6,174	25,352	0,740	0,437	0,010	0,007
3	FeNiCrCuMn	22,847	20,326	16,844	16,259	-	22,594	0,700	0,403	0,013	0,014
4	FeNiCrCuAl	26,779	22,705	18,012	0,231	6,318	24,770	0,640	0,526	0,011	0,008
5	FeNiCrCuAl	23,449	23,295	14,062	0,375	10,146	28,464	0,070	0,126	0,007	0,005
6	FeNiCrCuAl	26,193	23,711	12,860	0,116	11,247	25,669	0,100	0,093	0,005	0,006
7	FeNiCrCuMn	23,351	20,987	13,236	17,784	-	24,385	0,090	0,147	0,011	0,009
8	FeNiCrCuMn	24,147	21,360	11,286	18,875	-	24,041	0,080	0,191	0,010	0,011

Типову мікроструктуру зразків систем після їх кристалізації представлено на рис. 1. У литій структурі сталі карбідів не виявлено, що пов'язано з відносно низьким вмістом вуглецю у сталі. У високоентропійних сплавах масова частка вуглецю не перевищувала 0,81 мас. % або 0,1 мас. % (залежно від використання чавуну або сталі як шихтових матеріалів). У обох сплавах систем FeNiCrCuAl та FeNiCrCuMn утворюється дендритна структура. У зразках системи FeNiCrCuAl спостерігається зернистість у дендритах та пластинчаста евтектика в міждендритному просторі (рис. 1, а). Сплави системи FeNiCrCuMn мають неоднорідну, двофазну структуру, що складається з первинних дендритів та другої фази, яка утворюється із залишкової рідини і й формує міждендритний простір. Світлі дендрити в сплавах системи FeNiCrCuMn менш розгалужені, а гілочки мають грубу подовжену форму (рис. 1, б). Відповідно до рентгенофазового аналізу (табл. 2), фазовий склад зразків системи FeNiCrCuMn представлений двома або трьома твердими розчинами з ГЦК-ґраткою, тоді як зразки системи FeNiCrCuAl містять комбінацію твердих розчинів з ОЦК- та ГЦК-ґратками.

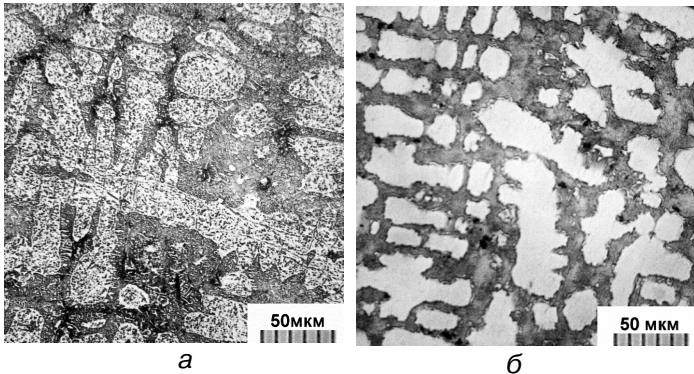


Рис. 1. Мікроструктури литих високоентропійних сплавів систем: а — FeNiCrCuAl (зразок № 5) та б — FeNiCrCuMn (зразок № 8), $\times 500$

Таблиця 2

Фазовий склад зразків ВЕС відповідно до рентгенофазового аналізу (MoK α)

№ Зразка, (система)	Структура (просторова група)	Період ґратки, Å
1	2	4
1 (FeNiCrCuMn)	ГЦК1 (Fm3m) ГЦК2 (Fm3m) ГЦК3 (Fm3m)	3,6712 $\pm$ 0,00627 3,6283 $\pm$ 0,00446 3,6170 $\pm$ 0,00624
2 (FeNiCrCuAl)	ОЦК (Im3m) ГЦК (Fm3m)	2,8872 $\pm$ 0,00545 3,6473 $\pm$ 0,00589
3 (FeNiCrCuMn)	ГЦК1 (Fm3m) ГЦК2 (Fm3m)	3,6668 $\pm$ 0,00419 3,6243 $\pm$ 0,00294

Дослідження окалинотійкості високоентропійних сплавів проводили за методикою за ГОСТ 6130-71 «Методи визначення жаростійкості», фіксуючи відношення зміни ваги зразка до площі його поверхні (мг/см²). За цією методикою вивчали окалинотійкість зразків ВЕС, що продемонстрували низьку кінетику при нагріванні й витримці в атмосфері штучного повітря при температурах 900 °C або 1000 °C та порівнювали дані з еталонним жаростійким сплавом — нержавіючою сталлю 08X18H10.

Для дослідження окалинотійкості використовували прилад синхронного термічного аналізу STA 449 Jupiter F1, зразки нагрівали з максимально можливою

швидкістю 50 °С /хв до 900 °С та 1000 °С. Після нагріву зразок піддавали ізотермічній витримці протягом 4 год. Площа поверхні всіх досліджених зразків була приблизно однаковою і становила 0,3–0,4 см². Термогравітограми окислення зразків записували та оброблювали з допомогою програмного комплексу Proteus. Результати досліджень на жаростійкість наведено на рис. 2.

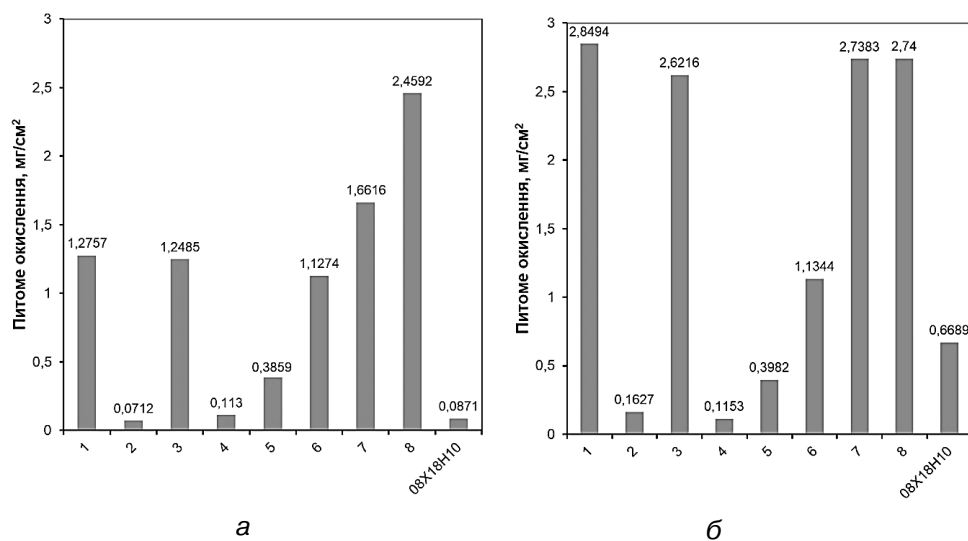


Рис. 2. Діаграми питомої окисленості дослідних зразків при витримці 4 год в атмосфері штучного повітря при температурах (а) 900 °С та (б) 1000 °С

Висновки

З одержаних результатів можна зробити висновок, що зразки сплавів системи FeNiCrCuAl, як і сталь 08X18H10, відповідно до ГОСТ 5632-72, належать до жаростійких (окалиностійких), оскільки вони стійкі проти хімічного руйнування поверхні в газовому середовищі штучного повітря при температурах вище 550 °С.

Сталь 08X18H10 можна вважати жаростійкою до температури 900 °С, але при витримці при температурі 1000 °С вона починає активно окислюватися і на її поверхні утворюється суцільний шар оксидів. Тоді як високоентропійні сплави системи FeNiCrCuAl є жаростійкими і при температурі 1000 °С. Найвищу жаростійкість мають зразки 2 і 4 із найвищим вмістом хрому (на рівні 18 мас. %). Найнижчу жаростійкість, відповідно, має сплав 6 із найнижчим вмістом хрому (до 13 мас. %).

Одержані результати свідчать, що високоентропійні сплави системи FeNiCrCuAl є жаростійкими і за показниками жаростійкості (інтенсивність окиснення поверхні та робоча температура) можуть значно перевищувати жаростійкі аустенітні сталі. Встановлено, що заміна в Mn у багатокомпонентній системі ВЕС на Al сприяє підвищенню опору високотемпературному окисленню, імовірно, за рахунок утворення на поверхні Al₂O₃. Хром, як і в сплавах на основі заліза та нікелю, загалом позитивно впливає на жаростійкість ВЕС, а його вміст на рівні 18 мас. % надає їм тривалу стійкість від окислення при температурі 1000 °С. Таким чином, ВЕС, що містять залізо, хром та алюміній, можуть успішно використовуватися для виробів, які працюють в умовах високих температур (вище 900 °С) тривалий час.

Список літератури

- 1 Qiu, Y., Thomas, S., Gibson, M.A. et al. Corrosion of high entropy alloys. *npj Mater Degrad.* 2017. № 1(15). P. 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>

- 2 Sergiienko R.A., Shcheretskyi O.A., Zadorozhnyy V.Y., Verkhovliuk A.M., Louzguine-Luzgin D.V. Investigation of Zr55Cu30Al10Ni5 bulk amorphous alloy crystallization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 791. P. 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.270>
- 3 Щерецький О.А. Високоентропійні сплави: структуроутворення та кристалізація *Металознавство та обробка металів*. 2013. № 1. С. 15–20.
- 4 Yang J.Y., Zhou Y.J., Zhang Y., Chen G.L. Solid Solution Formation Criteria in the Multi-component Alloys with High Entropy of Mixing[J]. *Material Technology and Equipment of China*. 2007. №5. P. 61–63
- 5 Wang F.J., Zhang Y., Chen G.L., Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy. *J. Eng. Mater. Technol.* 2009. Vol 3. P. 034501.
- 6 Щерецький А.А., Сергієнко Р.А., Верховлюк А.М. Розробка та виплавка ливарних високоентропійних сплавів на основі системи Fe-Co-Ni-Mn-Cr. *Процеси лиття*. 2022. № 2 (148). С. 50–59

Надійшла 22.07.2024

References

- 1 Qiu, Y., Thomas, S., Gibson, M.A. et al. Corrosion of high entropy alloys. *npj Mater Degrad.* 2017. № 1(15). P. 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>
- 2 Sergiienko R.A., Shcheretskyi O.A., Zadorozhnyy V.Y., Verkhovliuk A.M., Louzguine-Luzgin D.V. Investigation of Zr55Cu30Al10Ni5 bulk amorphous alloy crystallization. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 791. P. 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.270>
- 3 Shcheretskyi O.A. The high entropy alloys, features of structure formation and crystallization process. *Metal Science and Treatment of Metals (Metalознавство та обробка метал v)*. 2013. № 1. P.15–20 [in Ukrainian].
- 4 Yang J.Y., Zhou Y.J., Zhang Y., Chen G.L. Solid Solution Formation Criteria in the Multi-component Alloys with High Entropy of Mixing[J]. *Material Technology and Equipment of China*. 2007. №5. P. 61–63 [in Chinese].
- 5 Wang F.J., Zhang Y., Chen G.L., Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy. *J. Eng. Mater. Technol.* 2009. Vol 3. P. 034501.
- 6 Shcheretskyi O. A., Sergiienko R. A., Verkhovliuk A. M. Development and Smelting of Casting High-Entropy Alloys Based on the FeCoNiMnCr System. *Casting processes*. 2022. № 2 (148). P. 50 – 59. [in Ukrainian].

Received 22.07.2024

V. O. Shcheretskyi*, PhD (Engin.), Senior Researcher; e-mail: rnmptima@ukr.net; ORCID 0000-0002-8561-4444

O. A. Shcheretskyi*, Dr. Sci. (Engin.), Senior Research Scientist; e-mail: 07shch@ukr.net; ORCID 0000-0001-9030-876X

R. A. Sergiienko*, PhD (Engin.), Senior Researcher; e-mail: rsruslan17@gmail.com, ORCID 0000-0003-3613-9330

A. M. Verkhovliuk*, Dr. Sci. (Engin.), Professor, Department Chair; e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com; ORCID 0000-0002-2670-4052

D. S. Kanibolotsky*, PhD (Engin.), Senior Research Scientist; e-mail: marnestorius@ukr.net; ORCID 0009-0001-2489-9167

L. D. Taranukhina*, PhD (Chem.), Research Scientist;
e-mail: l.taranukhina@gmail.com

I. G. Byba**, PhD (Engin.), Associate Professor; e-mail: byba.evgen@gmail.com;
ORCID 0000-0002-1696-300X

O. S. Roik***, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor;
e-mail: oleksandr_roik@knu.ua; ORCID 0000-0001-9705-1100

*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Science of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

**National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" (Kyiv, Ukraine)

***Taras Shevchenko National University of Kyiv, Chemical Department (Kyiv, Ukraine)

FEATURES OF THE STRUCTURE AND HEAT RESISTANCE OF HIGH-ENTROPY ALLOYS OF THE FeCrCuNiAl AND FeCrCuNiMn SYSTEMS

High entropy alloys (HEAs) are an unique class of metallic materials that nominally contain five or more elements in nearly equiatomic proportions. Alloys with high entropy are of great interest primarily because the high configurational entropy in such alloys blocks the formation of intermetallic and chemical compounds. As a result, a single-phase structure of a solid solution, or a combination of solid solutions is formed. The crystal lattice of high-entropy alloys with an one- or two-phase solid solutions structure undergoes significant deformation and can create new, previously unattainable, combinations of properties. Their research is currently at the stage of initial accumulation of information, but according to the already available data, the prospects for their use as heat-resistant materials are very promising. The paper contains information on the phase composition and structure of the HEA of FeNiCrCuAl and FeNiCrCuMn systems. It is shown that they have a microstructure with dendritic morphology, and consist of solid solutions with bcc and fcc crystal lattices. The influence of the chemical composition, such as aluminum and chromium, on the surface oxidation of HEA at temperatures of 900 °C and 1000 °C in the artificial air atmosphere was investigated by the gravimetric analysis method. It was established that alloying with aluminum and chromium, in general, had a positive effect on the heat resistance of the alloys, and the chromium content of 18 wt. % provided them long-term resistance to oxidation at a temperature of 1000 °C.

Keywords: High-entropy alloys, aluminum, chromium, heat resistance, oxidation.

До уваги авторів

У зв'язку з переходом журналу «Процеси лиття» на новітню платформу Open Journal Systems та відповідним оновленням сайту журналу прохання при подачі статей користуватися сайтом <https://plit-periodical.org.ua/>

Після реєстрації в системі вам буде запропоновано покрокову процедуру завантаження статті за стандартами міжнародних журналів.

Для спілкування з редакцією та подання статей у перехідний період користуйтеся тільки **plit.periodical@gmail.com**

Редакція журналу «Процеси лиття»