

УДК 669.017.15

І.Ф. Ліхаський, аспірант; e-mail: likhatsky@outlook.com; ORCID 0000-0002-2069-5255

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

ВИПЛАВКА ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ AlCuNiFeCr ТИГЕЛЬНИМИ ДУГОВИМ ТА ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВИМ СПОСОБАМИ

У роботі зіставлено результати одержання сплаву AlCuNiFeCr еквіатомного складу дуговим та електронно-променевим способами. Обраний матеріал є аналогом відомої композиції AlCoNiFeCr і належить до високоентропійних сплавів. У світі постійно зростає інтерес до цього класу матеріалів, а технології їх одержання часто є високовартісними й малопродуктивними. Тому зроблено спробу одержати їх в умовах ливарних технологій, які дозволяють отримати значні маси сплаву від кількох кілограм. У результаті дугового переплаву найбільший угар, близько 20–25 %, мало залізо. Кінцевий хімічний склад сплаву був наближений до складу ВЕС. Його структура при цьому була двофазною та складалась із первинних дендритів, які переважно містили хром і залізо. Міждендритна зона являла собою фазу еквіатомного складу. Після електронно-променевої виплавки було одержано сплав, у якому угар міді та хрому складав 33 % і 24 % відповідно. Попри це, після суттєвої зміни хімічного складу було одержано майже повністю однофазну структуру. Основна фаза за хімічним складом нагадувала Ni_3Al , у якій значну частку нікелю замінено міддю, залізом та хромом. Одержаний результат свідчить про те, що мідь може значною мірою замінити нікель при такому фазоутворенні, утворюючи з ним безперервний розчин. Водночас нікель розчиняє в собі залізо, а залізо розчиняє в собі хром, що й пояснює утворення однієї фази замість кількох.

Ключові слова: ВЕС, AlCuNiFeCr , дугова плавка, електронно-променева плавка, лиття, нові матеріали, структура, фазоутворення.

Легування металів є традиційним способом покращення їх властивостей та створення різноманітних сплавів. Легування дозволяє зміцнювати твердий розчин, здійснювати термічну обробку, формувати зміцнювальні фази тощо. Новітній підхід у створенні металевих матеріалів, що включає поєднання кількох основних елементів у високих концентраціях, створюючи високоентропійні сплави (ВЕС), набув популярності в останні півтора десятиліття. Деякі ВЕС демонструють надзвичайні властивості, що значно перевершують традиційні сплави.

Із 2004 р. новий тип сплавів, високоентропійні сплави (ВЕС), або багатокомпонентні сплави, запропоновані J.W. Yeh та B. Cantor [1, 2], стали новим дослідницьким напрямом у розробці металевих матеріалів [3–8]. На відміну від традиційних сплавів, які базуються на одному або двох основних елементах, ВЕС зазвичай містять щонайменше 4–5 основних елементи. Ця концепція відкриває нове поле для створення матеріалів з особливими властивостями, проте більшість ВЕС не демонструють вищих механічних властивостей порівняно з традиційними сплавами, якщо їх основа має форму простих твердих розчинів, що стабілізуються високою змішувальною ентропією. Тому логічно, що дослідники розпочали розвивати багатфазні ВЕС для покращення їх механічних властивостей, але це часто супроводжувалось проблемою низьких ливарних властивостей.

Для вирішення цієї проблеми Lu та ін. [9, 10] запропоновано використовувати «концепцію евтектичного сплаву» для проектування ВЕС із метою поліпшення їх ливарних властивостей. Крім того, запропоновано створювати евтектичні сплави

із сумішшю ГЦК- та ОЦК-фаз для досягнення балансу високої міцності при розриві та ненульовій пластичності. З того часу все більше дослідників звернули увагу на переваги евтектичних систем для створення ВЕС. Наразі налічується понад 100 робіт із цього напрямку.

Першим відкритим ВЕС на основі евтектичних систем є сплав AlCoCrFeNi з міцністю на розрив понад 1000 МПа, достатньою пластичністю порядку 5–8 % та відмінною корозійною стійкістю в морській воді. Корозійна стійкість і міцність цього сплаву AlCoCrFeNi перевищує властивості мідних сплавів, що використовуються у всіх морських сферах, а його густина при цьому менша [10]. Загалом, у багатьох роботах відзначено, що ВЕС мають одні з найкращих поєднань як механічних, так і спеціальних експлуатаційних характеристик [11–16].

Структура ВЕС евтектичних систем зазвичай представлена дрібнозернистою та однорідною ламельною будовою із шириною ламелей від кількох мікрон до десятків нанометрів [17]. Навіть у злитках масою в декілька кілограмів можна отримати ультратонкі ламелярні мікроструктури із шириною ламелей приблизно 100 нм при звичайному затвердінні [18, 19].

Найбільш широко для одержання ВЕС і схожих сплавів застосовують вакуумно-дугову плавку та методи порошкової металургії. Це пов'язано з необхідністю забезпечення максимально точного хімічного складу сплавів та повного протікання необхідних дифузійних процесів. До недоліків даних способів належить невелика маса одержаних заготовок і виробів, які можуть бути одержані. Такі методи зазвичай зорієнтовані на виробництво саме заготовок, які потім потребують додаткової обробки, що часто супроводжується тривалим нагрівом, витримкою, деформацією тощо. Тому лиття ВЕС та відповідні технологічні рішення є пріоритетними завданнями для розвитку їх промислового виробництва.

У роботі представлено попередні оціночні дослідження використання методів дугової плавки в графітовому тиглі та електронно-променевої ливарної технології для одержання виливків ВЕС системи AlCuNiFeCr . Заміну кобальту на мідь здійснено з метою здешевлення сплаву, а також для зменшення ймовірності утворення карбідів від контакту розплаву з графітом тиглів, у яких відбувався перепад. Алюміній, мідь та нікель, як відомо, не змочують графіт і не реагують із ним, при цьому їх об'ємна частка займає близько 70 %. Ці три компоненти мають ГЦК-ґратку, що потенційно може означати її збереження в готовому сплаві.

Для проведення експериментальних плавок було підготовлено дві однакові наважки шихти масою 1,1 кг. Кожна з них розміщувалася в графітовому тиглі, один із яких розміщувався всередині дугової тигельної печі, а інший — всередині електронно-променевої ливарної установки.

Розплавлення проводили при потужності нагріву близько 30 кВт в обох випадках. Тривалість дугового перепаду була відносно невеликою й становила 5 хв. Електронно-променева плавка тривала 15 хв і включала поступове підвищення потужності нагріву металу, його поступове оплавлення та електромагнітне перемішування розплаву протягом останніх 5 хв.

Розплав в обох випадках заливали в сталеві форми. З одержаних виливків вирізали зразки для хімічного та металографічного аналізу. Хімічний склад визначали методом рентгенофлуорисцентного аналізу. Зразки для дослідження мікроструктури готували за стандартною методикою, а як травник використовували 3 % водний розчин хлористого заліза. Дослідження структурно-фазового складу та локального хімічного аналізу фаз проводили на електронному мікроскопі Tescan Vega3.

Одержані результати хімічного аналізу, наведені в табл. 1 та на рис. 1, показали, що в різних умовах приготування розплаву відбувається інтенсивне випаровування різних компонентів. Так, показано, що в умовах електронно-променевої виплавки відбувається помітне випаровування міді та хрому, що призводить до суттєвої

Таблиця 1

Хімічний склад шихти та одержаних різними способами
вливків сплаву AlCuNiFeCr

Хімічний склад		Al	Cu	Ni	Fe	Cr
Шихта	% ат	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
	% мас	10,50	24,72	22,83	21,73	20,23
Дуговий переплав	% ат	19,08	25,41	20,08	15,98	19,46
	% мас	9,86	30,92	22,56	17,09	19,37
Електронно-променевий переплав	% ат	32,89	12,42	20,85	19,8	14,04
	% мас	18,66	16,59	25,72	23,26	15,34

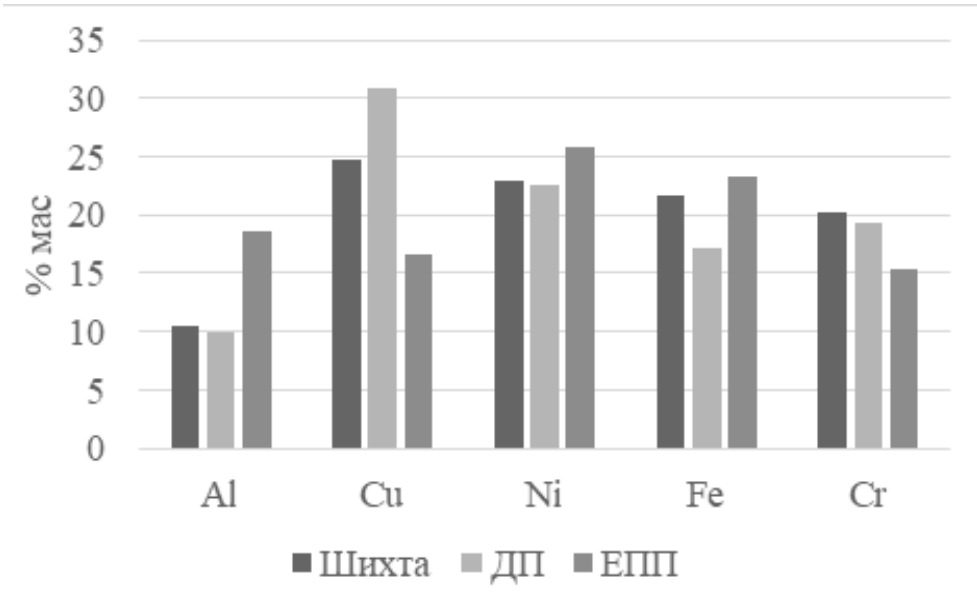
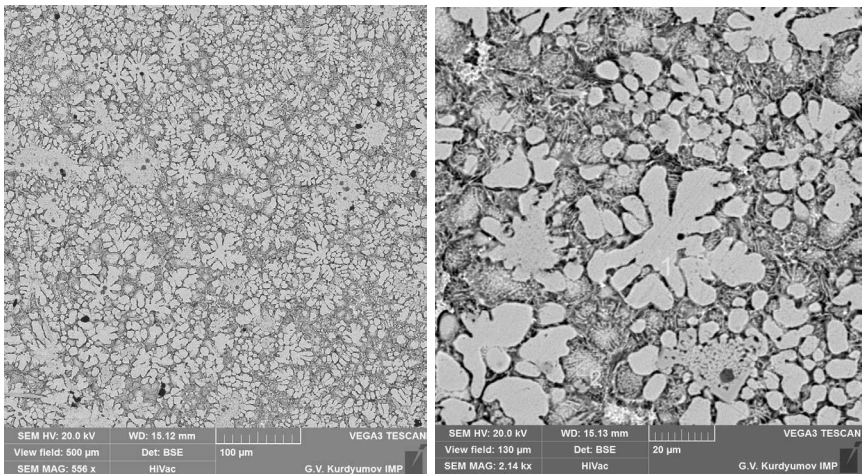


Рис. 1. Зміна вмісту елементів у сплавах залежно від способу виплавки

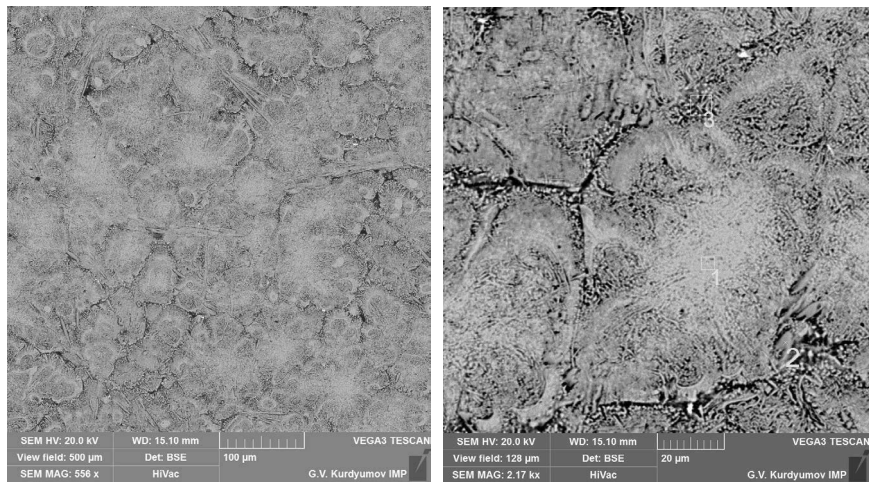
зміни співвідношення компонентів і порушення допустимих для одержання ВЕС концентрацій елементів. Після дугового переплаву найбільше втрачається залізо, за рахунок чого підвищується частка міді у сплаві.

Дослідження мікроструктури одержаних зразків показали неочевидні результати. Сплав, одержаний в умовах дугової плавки, містить у своїй структурі рівномірно розподілені дендрити й другу фазу, яка не є евтектикою і за хімічним складом близька до еквіатомного складу. Мікроструктура сплаву, виготовленого методом електронно-променевого переплаву (ЕПП) (рис. 2), відображає рівномірну структуру з чітко вираженими зернами, що складаються переважно з Al-Fe-Ni, і нагадує структуру інтерметаліду Ni_3Al , який характеризується високими показниками міцності та жаростійкості. Відповідні дані наведено на рис. 1 і в табл. 2.

Очевидно, що найбільший вплив на утворення первинних фаз мають хром і залізо. Після формування первинної фази через нестачу хрому та надлишок нікелю в розплаві утворюється фаза, близька до еквіатомного складу. Також можна відстежити зв'язок, який ґрунтується на необмеженій розчинності нікелю та міді один в одному й послідовному розчиненні заліза в нікелі та хрому в залізі. Алюміній, як бачимо, розміщується головню в зонах еквіатомного складу і не сприяє утворенню окремих інтерметалідів, крім тих, що схожі на Ni_3Al .



а



б

Рис. 2. Мікроструктура сплаву AlCuNiFeCr, виготовленого методом дугової плавки (а) та електронно-променевої плавки (б)

Таблиця 2
Хімічний склад структурно-фазових складових одержаних сплавів, відповідно до зон, позначених на рис. 2

Хімічний склад			Al	Cu	Ni	Fe	Cr
Дуговий переплав	Точка 1	% ат	8,05	44,07	33,88	10,30	3,7
		% мас	4,14	43,73	36,11	11,53	4,48
	Точка 2	% ат	20,85	13,90	18,23	28,32	18,71
		% мас	10,91	14,02	19,75	32,25	23,06
Електронно-променевий переплав	Точка 1	% ат	28,31	11,02	20,7	27,87	12,09
		% мас	15,6	11,7	23,61	33,4	15,69
	Точка 2	% ат	0,29	89,13	8,87	1,03	0,68
		% мас	0,15	88,42	9,45	1,15	0,83

Описані спостереження є важливими для розуміння ролі окремих елементів у формуванні мікроструктури та оптимізації складу як шихти, так і сплаву для досягнення бажаних результатів при виготовленні високоентропійних сплавів системи AlCuNiFeCr методами електронно-променевого переплаву (ЕПП) й дугової плавки (ДП). Обрані процеси одержання розплаву показали відмінність у приготуванні сплавів точного хімічного складу та формуванні мікроструктури.

References

- 1 Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y., Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299-303.
- 2 Cantor , Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B., Mater. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 213-218.
- 3 Gludovatz , Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O., Science. 345 (2014) 1153-1158.
- 4 Zhang , Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P., Prog. Mater. Sci. 61 (2014) 1-93.
- 5 Li Z.M., Pradeep K.G., Deng Y., Raabe D., Tasan C.C., Nature. 534 (2016) 17981.
- 6 Lei , Liu X., Wu Y., Wang H., Jiang S.H., Wang S.D., Hui X.D., Wu Y.D., Gault B., Kontis P., Raabe D., Gu L., Zhang Q.H., Chen H.W., Wang H.T., Liu J.B., An K., Zeng Q.S., Nieh T.G., Lu Z.P., Nature. 563 (2018) 546–550.
- 7 Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., High entropy alloys, Butterworth-Heinemann, London, 2014.
- 8 Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang Y., High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Springer Verlag, New York, 2016.
- 9 Lu Y.P., Dong Y., Guo S., Jiang L., Kang H.J., Wang T.M., Wen B., Wang Z.J., Jie J.C., Cao Z.Q., Ruan H.H., Li T.J., Sci. Rep. 4 (2014) 6200.
- 10 Lu Y.P., Gao X.Z., Jiang L., Chen Z.N., Wang T.M., Jie J.C., Kang H.J., Zhang Y.B., Guo S., Ruan H.H., Zhao Y.H., Cao Z.Q., Li T.J., Acta. Mater. 124 (2017) 143-150.
- 11 Dong , Yao Z.Q., Huang X., Du F.M., Li C.Q., Chen A.F., Wu F., Cheng Y.Q., Zhang Z.R., Alloys J. Compd. 823 (2020) 153886.
- 12 Dong , Lu Y.P., Arab. J. Sci. Eng. 44 (2019) 803-808.
- 13 Jin , Liang Y.X., Bi J., Li B.S., Materialia. 10 (2020) 100639.
- 14 Jin , Bi J., Zhang L., Zhou Y., Du X.Y., Liang Y.X., Li B.S., Alloys J. Compd. 770 (2019) 655-661.
- 15 Lin L.F., Tsai C.W., Philos. Mag. Lett. <https://doi.org/10.1080/09500839.2019.1660819>.
- 16 Baker , Wu M., Wang Z.W., Mater. Charact. 147 (2019) 545-557
- 17 Dong , Lu Y.P., Kong J.R., Zhang , Li , Alloys J.. Compd. 573 (2013) 96-101.
- 18 Jiang , Qiao D.X., Lu Y.P., Ren Z., Cao Z.Q., Wang T.M., Li T.J. Scr. Mater. 165 (2019) 145-149.
- 19 . Dong , L. Jiang, Tang Z.Y., Lu Y.P., Li T.J., Mater J. Eng. Perform. 24 (2015) 4475-4481.

Received 30.07.2024

I.F. Likhatskyi, graduate student; e-mail: likhatskyi@outlook.com; ORCID 0000-0002-2069-5255

Physico-Techological Institute of Metals and Alloys of NAS of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

SMELTING HIGH-ENTROPY AlCuNiFeCr SYSTEM ALLOY BY ARC AND ELECTRON BEAM METHODS

This paper compares the results of obtaining an AlCuNiFeCr alloy of equiatomic composition by arc and electron beam methods. The chosen material is an analog of the well-known AlCoNiFeCr composition and is a high-entropy alloy. There is an ever-growing interest in this class of materials in the world, and the technologies for their production often remain expensive and inefficient. Therefore, an attempt was made to produce them using foundry technologies that allow for the production of significant alloy masses of several kilograms. After electron beam smelting, an alloy was obtained with copper and chromium carbon content of 33% and 24%, respectively. After a rather significant change in the chemical composition, however, an almost completely single-phase structure was obtained. The main phase resembled Ni₃Al in chemical composition, with a significant proportion of nickel replaced by copper, iron, and chromium. This result may indicate that copper can significantly replace nickel in such phase formation, forming a continuous solution with it. At the same time, nickel dissolves iron, and iron dissolves chromium, which may explain the formation of one phase instead of several.

Keywords: HEA, AlCuNiFeCr, arc melting, electron beam melting, casting, new materials, structure, phase formation.