

<https://doi.org/10.15407/plit2026.01.051>

УДК 669.018.5:669.715–14:620.186

І.Ф. Ліхаський, аспірант; e-mail: likhatskyi8@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0002-2069-5255>

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

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ВИСОКОЛЕГОВАНІ СПЛАВИ СИСТЕМИ Al–Si–Cu–Ni–Zn

Роботу присвячено дослідженням експериментальних багатокомпонентних високолегованих сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn при переході від високоентропійного до низькоентропійного стану, що досягалося шляхом варіювання вмісту алюмінію. Метою дослідження було одержання сплавів, які можна було б приготувати в печах опору без захисної атмосфери при температурах одержання розплаву до 1000 °С, при тому що сплави за своїми значеннями ентропії змішування наближалися б до високоентропійних. Встановлювали закономірності формування мікроструктури, фазового складу, мікротвердості структурних складових та рідкоплинності сплавів залежно від хімічного складу. За результатами сканувальної електронної мікроскопії та локального EDX-аналізу встановлено, що високоентропійний сплав із майже еквіатомним складом характеризується складною багатофазною мікроструктурою. Перехід від еквіатомного складу до надлишкового вмісту алюмінію змінює тип мікроструктури від крупнозернистої неоднорідної до гетерогенної структури з високою дисперсністю складових, у якій домінує утворення високотемпературних інтерметалідів $\beta + \beta'$ (CuZn), $Ni_4Al_3Si_4$ та B2-Al(CuNi), первинного кремнію та незначної кількості твердого розчину на основі алюмінію. Також показано, що зростання концентрації алюмінію супроводжується зниженням температури плавлення та підвищенням рідкоплинності сплавів і зменшенням частки грубих інтерметалідних фаз. Матриця в низькоентропійному сплаві демонструє аномально високі значення мікротвердості (до 490 HV) завдяки високому ступеню легування алюмінієвого твердого розчину та присутності великої кількості дисперсних рівномірно розподілених інтерметалідів у всьому об'ємі сплаву. Показано, що в розглянутих сплавах домінуючим фактором структуро- та фазоутворення виступає ентальпійний внесок, тоді як ентропійний ефект має обмежений стабілізуючий характер, що узгоджується з експериментально встановленим багатофазним станом сплавів.

Ключові слова: багатокомпонентні високолеговані сплави, високоентропійні сплави, мікроструктура, фазовий склад, мікротвердість, ливарні властивості.

Вступ

Багатокомпонентні високолеговані сплави з кількома основними елементами розглядають як перспективний клас матеріалів, у межах якого були відкриті високоентропійні сплави (ВЕС), у яких висока конфігураційна ентропія змішування сприяє стабілізації простих твердих розчинів замість складних інтерметалідних фаз [1–3].

Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY license
(<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Високоентропійні сплави характеризуються складними закономірностями фазоутворення, що їх визначають термодинамічні та електронні фактори, зокрема ентропія та ентальпія змішування, концентрація валентних електронів і відмінність атомних розмірів компонентів. У багатьох системах ВЕС можуть стабілізуватися прості твердорозчинні фази з гранецентрованою кубічною (ГЦК), об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) або гексагональною щільноупакованою (ГШУ) кристалічними ґратками, що часто розглядається як одна з ключових переваг концепції ВЕС [4, 5]. Однак у значній кількості багатокомпонентних високолегованих систем формуються також багатозфазні мікроструктури з інтерметалідними сполуками первинного походження та / або евтектичні структури, що зумовлює широкий спектр механічних і фізико-хімічних властивостей таких матеріалів.

У сучасній промисловості зростає потреба в конструкційних матеріалах зі спеціальними властивостями, у зв'язку з чим високоентропійним та середньоентропійним сплавам (СЕС), як перспективному класу матеріалів, приділяють особливу увагу. На сьогоднішній день для їх подальшого розвитку висувається низка задач, серед яких важливу роль посідають зниження вартості виробництва та густини сплавів, а також підвищення їх технологічності [6, 7].

Низько-, середньо- та високоентропійні сплави належать до класу багатокомпонентних сплавів із кількома основними елементами (multi-principal element alloys, МРЕАs), їх класифікують відповідно до величини конфігураційної ентропії змішування (ΔS_{mix}) [5]. Низькоентропійні сплави характеризуються $\Delta S_{\text{mix}} < 1R$ (R — універсальна газова стала) і зазвичай містять один домінуючий компонент із не надто комплексним хімічним складом, що зумовлює відносно простий структурно-фазовий стан сплавів, стабільність і впорядкованість фаз. Високоентропійні сплави мають $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$, що зазвичай досягається при майже еквіатомному вмісті п'яти і більше елементів, тоді як середньоентропійні сплави займають проміжне положення ($1R < \Delta S_{\text{mix}} < 1.5R$) і, як правило, складаються з трьох та більше основних компонентів.

Подібно до ВЕС, підвищена конфігураційна ентропія у середньоентропійних сплавах сприяє формуванню твердих розчинів, однак фазовий стан визначає баланс між ентропією змішування, ентальпією взаємодії, спотворенням кристалічної ґратки та кінетичними факторами. Унаслідок цього СЕС можуть існувати як у вигляді однофазних твердих розчинів, так і багатозфазних мікроструктур із поєднанням м'яких і твердих фаз. Такі багатозфазні структури часто демонструють покращений баланс між міцністю та пластичністю завдяки механізмам деформаційного зміцнення, включаючи дислокаційне зміцнення, твердо-розчинне зміцнення та взаємодію між фазами [8–12].

Більшість фундаментальних досліджень високоентропійних сплавів були зосереджені на системах на основі перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cr, Mn), які мають близькі атомні радіуси та подібні типи хімічного зв'язку [4, 13]. На відміну від них, більш легкі сплави з високим вмістом алюмінію демонструють принципово інші механізми фазоутворення, оскільки алюміній має значну негативну ентальпію змішування з багатьма елементами, що сприяє утворенню інтерметалідних сполук та фазового розшарування [14, 15]. Це обмежує застосування класичної концепції ВЕС до систем із низькою густиною і потребує розробки нових підходів до проектування багатокомпонентних сильно легованих алюмінієвих сплавів, які максимально реалізують концепцію ВЕС.

Останнім часом було запропоновано ідею створення евтектичних високоентропійних сплавів (eutectic high-entropy alloys, ЕНЕА), які розглядають як контрольовано створені композиційні матеріали з поєднанням м'яких і твердих фаз, що забезпечує оптимальний баланс між міцністю та пластичністю [16–17]. Такий підхід розширює класичну парадигму однофазних ВЕС і відкриває нові можливості для проектування багатокомпонентних сплавів із можливістю керувати структуро- та фазоутворенням.

Постановка проблеми

Низка досліджень показує, що різні технологічні підходи до синтезу багатокомпонентних високолегованих сплавів (у тому числі ВЕС), зокрема порошкові, металургійні та ливарні методи, як-от вакуумно-дугове сплавлення, індукційний переплав, призводять до суттєвих відмінностей у фазоутворенні, морфології структурних складових та ступеню хімічної неоднорідності таких матеріалів [18]. Для ливарних процесів характерні відносно низькі швидкості охолодження, що може сприяти розвитку лікваций, сегрегації компонентів і окремих фаз, а також утворенню термодинамічно стабільних інтерметалідів, навіть у системах із високою конфігураційною ентропією. Установлено, що за таких умов стабілізуючий ефект ентропії часто поступається впливу ентальпії змішування та кінетичних факторів фазоутворення, що зумовлює багатофазний стан матеріалу [19]. Водночас відсутні узагальнені експериментальні залежності, які б однозначно пов'язували методи виготовлення, параметри кристалізації та сформований фазовий склад багатокомпонентних високолегованих сплавів, що визначає актуальність системних досліджень у цьому напрямі.

Мета роботи

Метою роботи є встановлення закономірностей формування фазового складу та мікроструктури в багатокомпонентних сплавах системи Al–Si–Cu–Ni–Zn при переході від високоентропійного до низькоентропійного стану шляхом варіювання конфігураційної ентропії змішування за рахунок зміни вмісту алюмінію. При цьому систему легування вибрано з урахуванням можливості одержання сплавів із відносно низькими температурами ліквідус не вище 1000 °С. Для цього вибрано компоненти, які мають з алюмінієм евтектичні діаграми стану та високу розчинність один в одному в рідкому стані. Сукупність цих факторів робить їх потенційно придатними для ливарного виробництва при використанні простих технологічних рішень, зокрема при виплавці в печах опору без захисної атмосфери.

Матеріали та методи

Багатокомпонентні високолеговані сплави системи Al–Si–Cu–Ni–Zn із різним вмістом алюмінію (високо-, середньо- та низькоентропійні) були виготовлені методом плавлення в лабораторній печі опору. Застосування даної технології зумовлене її технологічною простотою, відносно низькою собівартістю та можливістю одержання сплавів із контрольованим хімічним складом. Водночас використання плавки в печі опору супроводжується низькою обмежень, зокрема необхідністю ретельного контролю послідовності введення легувальних елементів у розплав.

Високоентропійний сплав $\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{20}$ був отриманий із чистих компонентів та концентрованих лігатур Al–50Cu та Al–40Si. Для синтезу середньо- та низькоентропійних сплавів ($\text{Al}_{56}\text{Si}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{11}\text{Zn}_{11}$ та $\text{Al}_{70}\text{Si}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{Cu}_{7,5}\text{Zn}_{7,5}$) використовували такий самий принцип шихтування та попередньо отриманий високоентропійний сплав як базову багатокомпонентну лігатуру, до якої додатково вводили алюміній, а також чисті компоненти Zn, Cu та Ni з метою коригування хімічного складу й досягнення заданих атомних концентрацій.

Плавлення здійснювали в алундових тиглях під покривним флюсом складу $\text{LiCl} + \text{LiF}$ у співвідношенні 1:1, який використовували для зменшення окиснення та втрат летких елементів. Для одержання високоентропійного сплаву в тигель завантажували лігатуру Al–50Cu, яку доводили до повного розплавлення, після чого послідовно вводили Si, Ni та Zn.

Для синтезу середньо- та низькоентропійних сплавів як базову багатокомпонентну добавку використовували попередньо отриманий високоентропійний сплав. На першому етапі в розплав вводили чистий алюміній для коригування концентрації Al, після чого додавали легувальні елементи Cu та Ni і кремнієву лігатуру. Цинк вводили на завершальному етапі плавлення під шаром флюсу при температурі близько 950 °С з метою мінімізації його випаровування.

Загальна тривалість кожного процесу плавлення становила приблизно 1,5–2 год.

Після досягнення хімічної однорідності розплаву здійснювали розлив металу за температури 950–980 °С у сталевий кокіль та сталеву спіральну пробу для визначення рідкоплинності. Температура одержання розплаву високоентропійного сплаву становила 920–940 °С. Для низькоентропійного сплаву ця величина відрізнялась мало і становила 870 °С. Температура одержання розплаву високоентропійного сплаву перебувала в межах 920–940 °С. 900 °С.

Хімічний склад шихти та отриманих сплавів у атомних відсотках наведено в табл. 1. Фактичний склад закристалізованих сплавів визначали методом рентгенофлуорисцентного аналізу. Одержані значення складу відповідають розрахованим показникам із мінімальними відхиленнями, що пояснюється особливостями технологічного процесу плавлення.

Таблиця 1

**Хімічний склад, густина і термодинамічні фактори формування
структурно-фазових характеристик досліджуваних сплавів**

Елемент	$Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$		$Al_{56}Si_{11}Ni_{11}Cu_{11}Zn_{11}$		$Al_{70}Si_{7.5}Ni_{7.5}Cu_{7.5}Zn_{7.5}$	
	Хім. склад шихти, % ат.	Хім. склад, % ат.	Хім. склад шихти, % ат.	Хім. склад, % ат.	Хім. склад шихти, % ат.	Хім. склад, % ат.
Al	20	22,82	56	56,02	70	72,38
Si	20	25,26	11	16,70	7.5	7,82
Ni	20	14,14	11	8	7.5	5,91
Cu	20	19,69	11	10,49	7.5	7,64
Zn	20	17,99	11	8,78	7.5	6,23
ρ , г/см ³	5,41		4,12		3,65	
ΔS_{mix} , Дж/моль·К	-1,61 R		-1,3 R		-1,03 R	
δ 1*	9,29		10,14		9,05	
n_v (VEC) 2*	8		5,75		4,875	
ΔH_{mix} , кДж/моль 3*	-19,52		-14,02		-10,43	
Ω 4*	0,84		0,94		1,00	

1* Відхилення атомних радіусів.

2* Концентрація валентних електронів.

3* Ентальпія змішування ΔH_{mix} .

4* Параметр термодинамічної стабільності Ω .

Мікротвердість окремих фаз визначали методом автоматичного мікроіндентування на приладі LHSV-1000Z. Мікроструктурні дослідження та локальний хімічний аналіз виконували з використанням скануючого електронного мікроскопа TESCAN VEGA3.

Результати і обговорення

Розглянуто еволюцію фазового складу та мікроструктури зі зміною конфігураційної ентропії в експериментальних багатокомпонентних високолегованих сплавах системи Al–Si–Cu–Ni–Zn із різним вмістом алюмінію.

Сплав $Al_{20}Si_{20}Ni_{20}Cu_{20}Zn_{20}$ характеризується складною багатофазною мікроструктурою з вираженою дендритною ліквідацією та міждендритними евтектичними областями. EDX-мапінг та локальний хімічний аналіз фаз (рис. 1, табл. 2) показали, що більш світлі фази, збагачені Cu та Zn, за хімічним складом відповідають суміші $\beta + \beta'$ CuZn фаз, як у латуні, у яких розчинено алюміній [20]. Натомість темні ділянки являють собою евтектику, що складається з кремнію та алюмініду нікелю або ж містить фазу $\tau_2 Ni_4Al_3Si_4$ [21].

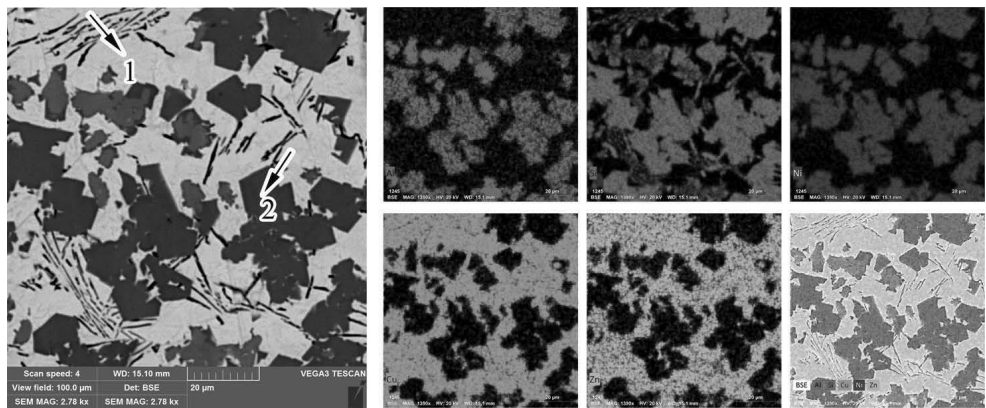


Рис. 1. Мікроструктура та EDX-мапінг сплаву $\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{20}$

Таблиця 2
Хімічний склад точок фазових складових сплаву
 $\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{20}$

Хім. склад в точці, % ат.	Al	Si	Ni	Cu	Zn	Мікротвердість, HV0,1
1	17.34	0.14	1.49	44.88	36.16	744
2	26.86	35.93	34.99	1.15	1.06	904

Співіснування у розглянутому сплаві кількох інтерметалідних фаз замість твердого розчину або двох твердих розчинів свідчить про те, що висока конфігураційна ентропія змішування була недостатньою для придушення утворення інтерметалідних сполук, що можна пояснити низькими значеннями ентальпії змішування в системі Al–Ni та низькою розчинністю Si в матриці Al.

Для сплаву $\text{Al}_{56}\text{Si}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{11}\text{Zn}_{11}$ зменшення конфігураційної ентропії та підвищення концентрації алюмінію призводить до суттєвої перебудови мікроструктури, що зображено на рис. 2, порівняно з високоентропійним складом. Мікроструктура характеризується наявністю трьох основних структурних складових: первинних кристалів кремнію, інтерметалідної фази типу Al_3CuNi або B2-фази $\text{Al}(\text{Ni,Cu})$ [22] і

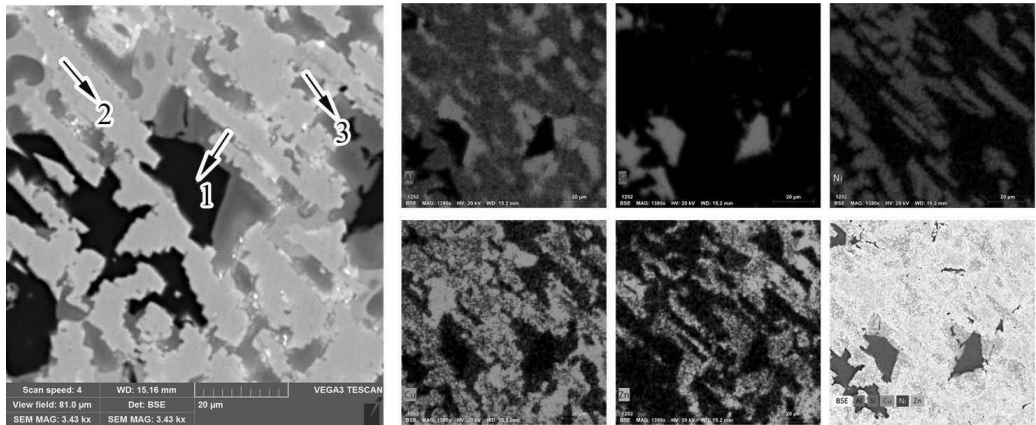


Рис. 2. Мікроструктура та EDX-мапінг сплаву $\text{Al}_{56}\text{Si}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{11}\text{Zn}_{11}$

твердого розчину на основі алюмінію, сильно легованого Zn. Первинні кристали Si мають високу мікротвердість (~890 HV), що корелює з гіпотезою наявності первинного кремнію у складі попереднього зразка. Інтерметалідні частинки з підвищеним вмістом Ni і Cu демонструють середній рівень мікротвердості (~313 HV), а твердий розчин, збагачений цинком, має найнижчу мікротвердість і виконує роль відносно пластичної складової, що потенційно може сприяти підвищенню тріщиностійкості сплаву, хоча кількість цієї складової сплаву доволі невисока. Локальний хімічний склад фаз для цього сплаву наведений в табл. 3.

Таблиця 3

Хімічний склад точок фазових складових сплаву $\text{Al}_{56}\text{Si}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{11}\text{Zn}_{11}$

Хім. склад в точці, % ат.	Al	Si	Ni	Cu	Zn	Мікротвердість, HV _{0,1}
1	1.30	97.74	0.30	0.37	0.28	890
2	54.19	1.21	27.86	15.64	1.13	313
3	83.27	0.68	0.88	2.88	12.29	128

Подальше збільшення вмісту алюмінію сприяло одержанню сплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{Cu}_{7,5}\text{Zn}_{7,5}$. Воно зумовлює домінування твердого розчину на основі алюмінію та подальшу фрагментацію інтерметалідних фаз. Як і у попередньому випадку, у структурі (рис. 3,) спостерігаються первинні частинки Si та окремі інтерметалідні включення, збагачені Ni та Cu (B2-Al(CuNi)) (табл. 4). Водночас частка та розміри інтерметалідних фаз зменшуються, що спричинено розбавленням сплаву алюмінієм. Підвищена мікротвердість алюмінієвої матриці (~490 HV) вказує на присутність тонкої суміші інтерметалідів та кремнію в усьому об'ємі сплаву, що заважає мати однорідну область із достатньою площею для вимірювання мікротвердості. Це також підтверджують дані елементного розподілу EDX-mapping.

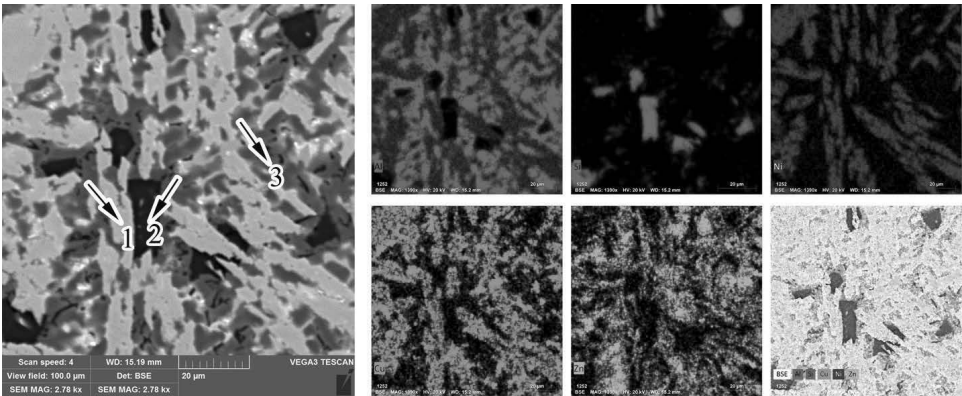


Рис. 3. Мікроструктура та EDX-мапінг сплаву $\text{Al}_{70}\text{Si}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{Cu}_{7,5}\text{Zn}_{7,5}$

Узагальнення експериментальних результатів у поєднанні з розрахованими термодинамічними та структурними параметрами (табл. 1) дозволяє встановити визначальні чинники фазоутворення в досліджуваній системі. Для сплавів $\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{20}$, $\text{Al}_{56}\text{Si}_{11}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{11}\text{Zn}_{11}$ та $\text{Al}_{70}\text{Si}_{7,5}\text{Ni}_{7,5}\text{Cu}_{7,5}\text{Zn}_{7,5}$ значення параметра Ω становлять відповідно близько 0,84, 0,94 та 1,00, тобто не досягають рівня ~1,1, який зазвичай асоціюється зі стабілізацією однофазного твердого розчину. Водночас розраховані значення ΔH_{mix} залишаються від'ємними та достатньо значними за модулем (порядку –19,5; –14,0 та –10,4 кДж/моль відповідно), що свідчить про виражену хімічну взаємодію між компонентами. Параметр відхилення атомних радіусів

Таблиця 4

Хімічний склад точок фазових складових сплаву
Al₇₀Si_{7,5}Ni_{7,5}Cu_{7,5}Zn_{7,5}

Хім. склад в точці, % ат.	Al	Si	Ni	Cu	Zn	Мікротвердість, HV0,1
1	52.02	1.26	31.91	13.95	0.86	281
2	3.04	95.2	0.47	0.67	0.61	900
3	88.02	1.06	0.63	2.17	8.12	490

перебуває в межах ~9,0–10,1 %, перевищуючи інтервал, характерний для стабільних багатокомпонентних твердих розчинів, а концентрація валентних електронів (VEC) зменшується від ~8 до ~4,9 зі зростанням вмісту алюмінію. Аналіз бінарних ентальпій змішування (табл. 5) додатково підтверджує наявність термодинамічно вигідних парних взаємодій, зокрема для систем Al–Ni та Ni–Si, що зумовлюють підвищену схильність до формування інтерметалідних фаз.

Таблиця 5

Значення бінарних ентальпій змішування ΔH_{ij} для компонентів сплавів системи Al–Si–Cu–Ni–Zn [23]

ΔH_{ij}	Al	Si	Ni	Cu	Zn
Al	–	-19	-22	-1	1
Si	-19	–	-40	-19	-18
Ni	-22	-40	–	4	-9
Cu	-1	-19	4	–	1
Zn	1	-18	-9	1	–

Таким чином, у розглянутих багатокомпонентних високолегованих сплавах описаної системи домінуючим фактором структуро- та фазоутворення виступає ентальпійний внесок, тоді як ентропійний ефект має обмежений стабілізуючий характер, що узгоджується з експериментально встановленим багатофазним станом сплавів.

Зі зміною хімічного складу сплавів істотно змінюються їх ливарні властивості, зокрема рідкотекучість. Зі збільшенням вмісту алюмінію рідкотекучість сплавів зростає. Як показано на рис. 4, для майже еквіатомного високоентропійного сплаву рідкотекучість становить близько 8 см, для середньоентропійного — 9,5 см, тоді як у низькоентропійному сплаві з найбільшим вмістом алюмінію вона досягає 11,5 см.

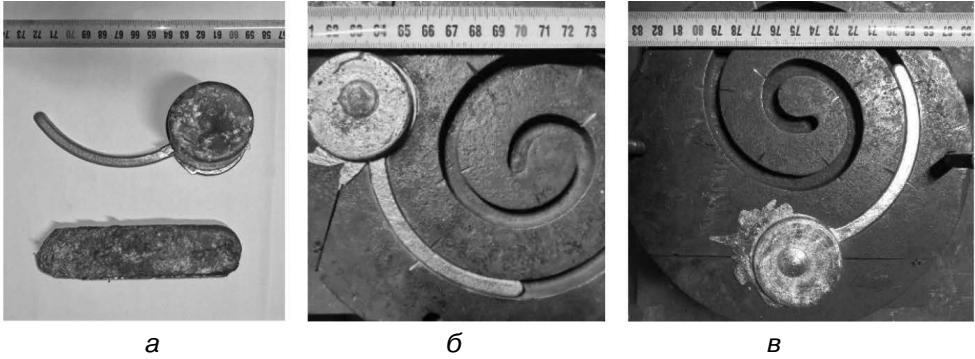


Рис. 4. Зовнішній вигляд експериментальних зразків: а — Al₂₀Si₂₀Ni₂₀Cu₂₀Zn₂₀, б — Al₅₆Si₁₁Ni₁₁Cu₁₁Zn₁₁, в — Al₇₀Si_{7,5}Ni_{7,5}Cu_{7,5}Zn_{7,5}

Підвищення рідкотекучості зумовлене переважно зниженням температури ліквідусу при збереженні температури заливання розплаву. Визначення температур ліквідус, солідус та інтервалів кристалізації при виконанні представлених досліджень не проводили, адже попередні результати показали, що ці сплави, імовірно, потребують подальшого удосконалення.

Висновки

1. Метод одержання високоентропійних за своїм складом сплавів в печі опору з використанням багатокомпонентних лігатур та флюсового захисту забезпечує можливість їх виплавки та лиття з відповідністю фактичного хімічного складу номінальному, незважаючи на одночасну присутність летких (Zn) та більш тугоплавких (Ni, Si) елементів. Це досягається завдяки послідовному та почерговому додаванню компонентів сплаву у такий спосіб, щоб вони підвищували розчинність один одного в рідкому стані.

2. Встановлено, що в системі Al–Si–Cu–Ni–Zn висока конфігураційна ентропія змішування є недостатньою для повного придушення факторів утворення інтерметалідів. Це зумовлено сильними негативними ентальпіями змішування в парах Al–Ni та обмеженою розчинністю кремнію в алюмінії, що призводить до формування багатофазних структур у всьому дослідженому діапазоні концентрацій.

3. Перехід від еквіатомного складу до надлишкового вмісту алюмінію змінює тип мікроструктури від грубозернистого неоднорідного з утворенням великої кількості $\beta + \beta'$ -фаз (CuZn), до більш гомогенних структур, у яких домінує утворення високотемпературних інтерметалідів $\text{Ni}_4\text{Al}_3\text{Si}_4$ та B2-Al(CuNi), первинного кремнію та незначної кількості твердого розчину на основі алюмінію. За своєю суттю одержані сплави не можна вважати високоентропійними, але вони відповідають новітнім матеріалам, які класифікують як «високолеговані багатокомпонентні сплави» та мають перспективи подальших досліджень.

4. У розглянутих експериментальних багатокомпонентних високолегованих сплавах системи Al–Si–Cu–Ni–Zn домінуючим фактором структуро- та фазоутворення виступає ентальпійний внесок, тоді як ентропійний ефект має обмежений стабілізуючий характер, що узгоджується з експериментально встановленим багатофазним станом сплавів.

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. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- 2 Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375–377, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- 3 Huang, P. K., Yeh, J. W., Shun, T. T., & Chen, S. K. (2004). Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, 6(12), 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
- 4 Li, W., Xie, D., Li, D., Zhang, Y., Gao, Y., & Liaw, P. K. (2021). Mechanical behavior of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 118, 100777. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777>
- 5 Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- 6 Liao, Y. C., Li, T. H., Tsai, P. H., Jang, J. S. C., Hsieh, K. C., Chen, C. Y., Huang, J. C., Wu, H. J., Lo, Y. C., Huang, C. W., & Tsao, I. Y. (2020). Designing novel lightweight, high-strength and high-plasticity $\text{Ti}_{100-x}\text{AlCrNb}$ medium-entropy alloys. *Intermetallics*, 117, 106673. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106673>

- 7 Wang, M., Lu, Y., Lan, J., Wang, T., Zhang, C., Cao, Z., Li, T., & Liaw, P. K. (2023). Lightweight, ultrastrong and high thermal-stable eutectic high-entropy alloys for elevated-temperature applications. *Acta Materialia*, 248, 118806. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118806>
- 8 Laplanche, G., Kostka, A., Reinhart, C., Hunfeld, J., Eggeler, G., & George, E. P. (2017). Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi. *Acta Materialia*, 128, 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
- 9 Garcia Filho, F. D. C., Ritchie, R. O., Meyers, M. A., & Monteiro, S. N. (2022). Cantor-derived medium-entropy alloys: Bridging the gap between traditional metallic and high-entropy alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 1868–1895. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.118>
- 10 Xu, D., Wang, M., Lu, Y., et al. (2022). A critical review of the mechanical properties of CoCrNi-based medium-entropy alloys. *Microstructures*, 2, 2022001. <https://doi.org/10.20517/microstructures.2021.10>
- 11 Otto, F., Dlouhý, A., Pradeep, K. G., Kuběnová, M., Raabe, D., & George, E. P. (2016). Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged annealing at intermediate temperatures. *Acta Materialia*, 112, 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.005>
- 12 Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. (2019). *High-entropy alloys*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816067-1.00002-3>
- 13 Zhang, R., Gao, M. C., Yeh, J. W., & Liaw, P. K. (2021). Lightweight high-entropy alloys: Recent progress and challenges. *Journal of Materials Science & Technology*, 79, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.042>
- 14 Li, D., Zhang, Y., Wu, Y., & Liaw, P. K. (2021). Phase formation and transformation in lightweight Al-based high-entropy alloys. *Materials & Design*, 204, 109662. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109662>
- 15 Tsai, M.-H., Yeh, J.-W., Gan, J.-Y., et al. (2016). Design of light-weight high-entropy alloys. *Entropy*, 18(9), 333. <https://doi.org/10.3390/e18090333>
- 16 Liu, J., Li, Z., Lin, D., Tang, Z., Song, X., He, P., Zhang, S., Bian, H., Fu, W., & Song, Y. (2024). Eutectic high-entropy alloys and their applications in materials processing engineering: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 189, 211–246. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.10.057>
- 17 Li, K., Zhai, Y., Lai, M., Song, M., Zou, S., Huang, G., Yaqoob, K., Wang, Z., & Zhang, N. (2023). Corrosion of eutectic high-entropy alloys: A review. *Crystals*, 13, 1231. <https://doi.org/10.3390/cryst13081231>
- 18 Yang, Y.-F., Hu, F., Xia, T., et al. (2025). High entropy alloys: A review of preparation techniques, properties and industry applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, 177691. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177691>
- 19 Ujah, C. O., & Von Kallon, D. V. (2024). Characteristics of phases and processing techniques of high entropy alloys. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 7(6), 809–824. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2024.07.002>
- 20 Zobac, O., Kroupa, A., & Richter, K. W. (2020). Experimental study of the Al–Cu–Zn ternary phase diagram. *Journal of Materials Science*, 55, 10796–10810. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04686-4>
- 21 Jain, M., & Gupta, S. P. (2003). Formation of intermetallic compounds in the Ni–Al–Si ternary system. *Materials Characterization*, 51(4), 243–257. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2003.12.002>
- 22 Dong, H., Li, J. F., Ma, K. D., Xia, F., Lei, X., Liang, Y. F., Guo, Q. Q., Bai, Y. P., & Guo, Y. C. (2025). Effects of cooling rate and Sc content on Al₃CuNi phase in cast heat-resistant Al–Si–Cu–Ni alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, 38, 1593–1602. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.08.033>

- 23 Takeuchi, A., & Inoue, A. (2000). Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys. *Materials Transactions, JIM*, 41(11), 1372–1378. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372>

Одержано / Received 09.02.2026

Прийнято / Accepted 18.02.2026

Опубліковано / Published 17.03.2026

I.F. Likhatskyi, PhD student; e-mail: likhatskyi8@gmail.com;

<https://orcid.org/0000-0002-2069-5255>

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

Al–Si–Cu–Ni–Zn EXPERIMENTAL MULTICOMPONENT HIGH-ALLOYED ALLOYS

The work is devoted to the investigation of experimental multicomponent high-alloyed alloys of the Al–Si–Cu–Ni–Zn system during the transition from a high-entropy to a low-entropy state achieved by varying the aluminum content. The aim of the study was to obtain alloys that could be prepared in resistance furnaces without a protective atmosphere at melt temperatures up to 1000 °C, while maintaining mixing entropy values close to those of high-entropy alloys. The study established the regularities of microstructure formation, phase composition, microhardness of structural constituents, and fluidity of the alloys depending on chemical composition. According to scanning electron microscopy and local EDX analysis, the high-entropy alloy with a nearly equiatomic composition is characterized by a complex multiphase microstructure. The transition from an equiatomic composition to excess aluminum content changes the microstructure type from coarse-grained heterogeneous to a refined heterogeneous structure with a high dispersion of constituents, dominated by the formation of high-temperature intermetallics $\beta+\beta'$ (CuZn), $\text{Ni}_4\text{Al}_3\text{Si}_4$, and B2-Al (CuNi), primary silicon, and a minor amount of aluminum-based solid solution. It is also shown that an increase in aluminum concentration is accompanied by a decrease in melting temperature, an increase in alloy fluidity, and a reduction in the fraction of coarse intermetallic phases. The matrix in the low-entropy alloy exhibits anomalously high microhardness values (up to 490 HV) due to the high degree of alloying of the aluminum solid solution and the presence of a large number of dispersed, evenly distributed intermetallics throughout the alloy volume. It is shown that the dominant factor in the structure and phase formation in the considered alloys is the enthalpic contribution, while the entropic effect has a limited stabilizing character, which is consistent with the experimentally established multiphase state of the alloys.

Keywords: multicomponent high-alloyed alloys, high-entropy alloys, microstructure, phase composition, microhardness, casting properties.