

<https://doi.org/10.15407/plit2022.02.050>

УДК 621.74:669.017.15

О. А. Щерецький, д-р техн. наук, старш. наук. співроб., пров. наук. співроб.; e-mail: 07shch@i.ua

Р. А. Сергієнко, канд. техн. наук, старш. дослідник, старш. наук. співроб.; e-mail: rruslan17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3613-9330>

А. М. Верховлюк, д-р техн. наук, проф., зав. відділу; e-mail: vam@ptima.kiev.ua, <https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

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

РОЗРОБКА ТА ВИПЛАВКА ЛИВАРНИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe–Co–Ni–Mn–Cr

Проведено огляд літератури та визначено умови утворення неупорядкованих твердих розчинів заміщення з об'ємно-центрованою кубічною (ОЦК), градецентрованою кубічною (ГЦК) і ОЦК+ГЦК-гратками та евтектичною структурою у високоентропійних сплавах (ВЕСах). За утворення твердого розчину у ВЕСах відповідають наступні параметри: ентропія змішування $13,4 < \Delta S_{\text{mix}} \leq 22$ Дж/моль·К; ентальпія змішування $-12 < \Delta H_{\text{mix}} < 3,2$ кДж/моль; різниця атомних розмірів $0 \leq \delta < 6,6$ % та різниця електронегативностей елементів $\Delta \chi \leq 0,12$; концентрація валентних електронів $\text{VEC} > 8$ (ГЦК), $\text{VEC} < 6,87$ (ОЦК), $6,87 < \text{VEC} < 8$ (ОЦК+ГЦК); термодинамічний параметр $\Omega > 1,1$. Розроблено конструкцію та виготовлено спеціальну вакуумну індукційну піч для виплавки високоентропійних сплавів. Вольфрамовий нагрівач замінено на індукційний нагрів за допомогою височастотного генератора KLN виробництва німецької фірми Leybold Heraeus GMBH, потужністю 6 кВт, частотою 20–22 кГц, максимальна температура перегріву розплаву не більше 1800 °С. Плавку сплавів проводили в середовищі високочистого аргону з надлишковим тиском 15–20 кПа в алундовому тиглі, який поміщали в графітовий стакан. Встановлено оптимальні режими плавки ВЕСів, які забезпечують одержання гомогенних виливок: нагрів до температури 1600 °С зі швидкістю 20–50 °С/хв, витримка в рідкому стані 30 хв, та охолодження з пічкою. Вимірювання хімічного складу сплаву по перерізу зливка проводили за допомогою мікрозондового аналізатора MS-46 французької фірми «САМЕСА». Серед елементів найменший розкид концентрації по перетину шліфа зразків показав кобальт, а найбільший – марганець, при збільшенні кількості переплавів розкид вмісту елементів зменшувався. Концентрація елементів Fe, Co, Ni, Cr в центрі зразка більша, ніж з краю, а для Mn – навпаки. Після кожного переплаву маса зразка із сплаву FeCoNiMnCr зменшувалася не більше, ніж на 1 % мас. част., а із сплаву FeCoNiCr загальний угар компонентів сплаву складав не більше 0,1 % мас. част.

Ключові слова: високоентропійні сплави, евтектичні сплави, ливарні сплави, хімічний склад, розкид вмісту елементів, твердий розчин заміщення.

Вступ

Успішною спробою в розробці нових матеріалів є створення високоентропійних сплавів (ВЕС), які є комбінацією декількох основних компонентів (не менше п'яти) в приблизно рівних атомних концентраціях [1, 2]. Як правило, атомна частка кожного елемента, що входить до складу ВЕС, може змінюватись від 0,05 до 0,30 залежно від загальної кількості компонентів n . Оскільки всі компоненти змішані в приблизно рівних

атомних пропорціях, формування матриці на основі якогось одного компонента стає неможливим, що, очевидно, призводить до значної відмінності між мікроструктурою, властивостями ВЕС та традиційних сплавів. Особливість таких сплавів полягає у переважному формуванні неупорядкованих твердих розчинів, стабілізація яких забезпечується високою ентропією змішування. Для твердого розчину, що утворюється з n компонентів, повна енергія Гіббса може бути записана як:

$$\Delta G = \Delta G_o + \Delta G_{\text{mix}}, \quad (1)$$

ΔG_o – загальна енергія Гіббса чистих n елементів; ΔG_{mix} – енергія Гіббса змішування компонентів сплаву.

Фаза буде стабільною тільки в тому випадку, якщо її повна енергія Гіббса буде мінімальною, порівнюючи з повними енергіями Гіббса інших конкуруючих фаз системи. У рівнянні (1) функція ΔG_o завжди набуває негативних значень і визначає енергію механічної суміші чистих компонентів сплаву. Значення функції ΔG_{mix} можуть бути як позитивними, так і негативними. З чого виходить, що дана функція має важливий вплив на характер фазових рівноваг і природу стабільних фаз. Енергію Гіббса змішування можна обчислити наступним чином:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (2)$$

де T – температура; ΔS_{mix} – ентропія змішування компонентів; ΔH_{mix} – ентальпія змішування компонентів.

Розглянемо кожну із цих складових. Якщо серед усіх можливих фаз, фаза твердого розчину має мінімум вільної енергії Гіббса, то найімовірніше – утворення саме твердого розчину. Якщо проаналізувати рівняння (2), можна дійти висновку, що знак і величина функції ΔG_{mix} залежать від ентропії та ентальпії змішування. Якщо величина ентропії змішування (ΔS_{mix}) компонентів розплаву набуває великих позитивних значень, то з урахуванням температури згідно рівняння (2) це призводить до значного негативного вкладу у повну енергію Гіббса фази та стабілізації утворення твердого розчину. У загальному випадку ΔS_{mix} можна обчислити:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i), \quad (3)$$

де c_i – атомна частка компонента сплаву; R – універсальна газова постійна (8,314463 Дж/моль·К).

У разі рівних атомних концентрацій c_i кожного елемента рівняння (3) набуває вигляду:

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \ln n. \quad (4)$$

З рівнянь (3) і (4) виходить, що при збільшенні числа компонентів у сплаві ентропія змішування змінюється за логарифмічним законом. Збільшення ΔS_{mix} призводить до зменшення вільної енергії, а в результаті – до підвищення стійкості твердого розчину, що формується при подальшій термічній обробці [3]. Залежно від величини ентропії змішування усі сплави можна розділити на:

- низькоентропійні сплави ($n = 1-2$ базових компонента, $\Delta S_{\text{mix}} \leq 6$ Дж/моль К);
- середньоентропійні сплави ($n = 3-4$ базових компонента, $6 < \Delta S_{\text{mix}} \leq 13,4$ Дж/моль К);
- високоентропійні сплави ($n = 5-14$ компонентів, $13,4 < \Delta S_{\text{mix}} \leq 22$ Дж/моль К).

Слід зазначити, що одержання ВЕС із числом базових компонентів $n > 14$ не раціонально, оскільки для таких сплавів помітне збільшення значень ентропії змішування при збільшенні числа компонентів не відбувається. При високій ентропії змішування найбільш ймовірно утворення фаз неупорядкованого твердого розчину або з ОЦК, або з ГЦК решіткою, інших типів кристалічних решіток для ВЕС сплавів поки отримати не вдалося.

Другою складовою, що має великий вплив на характер стабілізуючої фази, є ентальпія змішування сплаву, а її вплив на фазовий склад сплаву має неоднозначний характер. Відповідно до роботи [4] для утворення гомогенного розплаву, значення цієї функції повинні знаходитись в діапазоні $-15 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ кДж/моль}$. При $\Delta H_{\text{mix}} > 5 \text{ кДж/моль}$ менший ступінь змішування компонентів, що призводить до сегрегації елементів у сплаві, а при високих позитивних значеннях ентальпії змішування можливе розшарування. При високій негативній ентальпії змішування $\Delta H_{\text{mix}} < -15 \text{ кДж/моль}$ можливе утворення складної багатофазної структури з виділеннями інтерметалідів та впорядкованих фаз при кристалізації розплаву [5], а при незначних негативних величинах ΔH_{mix} сплав матиме схильність до переходу у нерівноважний стан.

Крім ентропії та ентальпії змішування за формування невпорядкованих твердих розчинів у ВЕСах велике значення мають наступні параметри: різниця атомних розмірів $0 \leq \delta < 6,6 \%$ та різниця електронегативностей елементів $\Delta \chi \leq 0,12$; концентрація валентних електронів $\text{VEC} > 8$ (ГЦК), $\text{VEC} < 6,87$ (ОЦК), $6,87 < \text{VEC} < 8$ (ОЦК+ГЦК); термодинамічний параметр $\Omega > 1,1$ [4, 6, 7].

Для розробки ливарних високоентропійних сплавів необхідні знання про умови утворення евтектичних високоентропійних сплавів. Евтектичні високоентропійні сплави (ЕВЕСи), як підгрупа високоентропійних сплавів (ВЕСів), стають новою та цікавою темою дослідження в спільноті матеріалознавців через їх чудові ливарні якості, тонку та однорідну мікроструктуру навіть у литому стані, високу міцність і хорошу пластичність. Хоча на сьогоднішній день досліджено багато складів ВЕСів з евтектичною структурою, але їх проектування все ще залишається великою проблемою. До цього часу повідомлялося про деякі стратегії проектування з використанням, наприклад, ентальпії змішування [8], простого методу змішування [9], псевдобінарного методу [10], напівкількісного методу розрахунку фазових діаграм (CALPHAD), методу групування та машинного моделювання [10, 11], і ці підходи коротко викладені в роботі [12]. Перелік зареєстрованих ЕВЕСів з повністю евтектичною мікроструктурою наведено в роботах [10, 13–20] та деякі з цих сплавів представлено в табл. 1. За відсутності фазових діаграм для багатокомпонентних систем нетривіальним завданням залишається пошук евтектичних або близьких до

Таблиця 1

Перелік деяких зареєстрованих ВЕСів з повністю евтектичною мікроструктурою [10, 13–20]

Сплав	Морфологія	Евтектична структура	Джерело
AlCoCrFeNi _{2,1}	евтектика	(FeCoCr)–ГЦК+(AlNi)–B2	[13]
Al _{1,2} CrCuFeNi ₂	евтектика	(FeCr)–ГЦК+[(NiCu)Al]CrFe)–B2	[17]
Co ₃₀ Cr ₁₀ Fe ₁₀ Al ₁₈ Ni ₃₂	евтектика	ГЦК + ОЦК	[18]
AlCo _{0,2-0,8} CrFeNi _{2,8-2,2}	евтектика	(FeCoCrNi)–ГЦК+(AlNi)–B2	[14]
Al ₁₆ Co ₄₁ Cr ₁₅ Fe ₁₀ Ni ₁₈	евтектика	(FeCoCrNi)–ГЦК+(AlNi)–ОЦК	[19]
Ni ₃₀ Co ₃₀ Cr ₁₀ Fe ₁₀ Al ₁₈ W ₂	евтектика	(FeCoCrNi)–ГЦК+(AlNi)–збагач. B2	[15]
AlCrFeNi	евтектика	(AlNi)–ОЦК1 + (FeCr)–ОЦК2	[16]
AlCrFeNiMo _{0,2}	евтектика	(AlNi)–ОЦК1 + (FeCrMo)–ОЦК2	[16]
CoCrFeNiNb _{0,65}	евтектика	(FeCrNi)–ГЦК + (CoNiNb)Laves	[20]
Al ₁₇ Co _{14,3} Cr _{14,3} Fe _{14,3} Ni _{40,1}	евтектика	L12 + B2	[10]
Al ₁₇ Co _{28,6} Cr _{14,3} Fe _{14,3} Ni _{25,8}	евтектика	ГЦК + B2	[10]
Al ₁₇ Co _{14,3} Cr _{14,3} Fe _{28,6} Ni _{25,8}	евтектика	ГЦК + B2	[10]

евтектичних складів ВЕСів, що зазвичай вимагає великих експериментальних зусиль. В роботі [11] стисло розглянуто термодинаміку, яка прогнозує евтектичне твердіння у звичайних подвійних і потрійних сплавах, і проведено обговорення проектування евтектичних ВЕСів. На основі вказаних в роботі [11] даних пропонується вдосконалена стратегія, яка може забезпечити ефективний пошук евтектичних або близьких до евтектичних композицій ВЕСів. В роботі [10] був запропонований простий і практичний псевдобінарний метод для проектування EBESів з використанням параметрів концентрації валентних електронів (VEC) та ентальпії змішування (ΔH_{mix}). Використовуючи цю стратегію, було успішно розроблено серію наноструктурованих EBESів, що складаються з упорядкованої об'ємно центрованої кубічної (B2) фази, та фази з графцентричною ґраткою (ГЦК). Додаючи алюміній до високоентропійних базових систем (CoCrFeNi_2 , Co_2CrFeNi , CoCrFe_2Ni) з ГЦК ґраткою були отримані евтектичні високоентропійні сплави, евтектика яких складається із суміші твердого розчину з ГЦК структурою та інтерметалевих сполук (ГЦК/ІМС). Усі розроблені сплави продемонстрували чудові механічні властивості з міцністю на розрив вище 1000 МПа і загальним подовженням більше 10 %. Під час розробки EBESів із структурою ГЦК/ІМС, твердий ГЦК розчин вибирали за такими критеріями: $-5 \text{ КДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 0 \text{ КДж/моль}$ та $\text{VEC} \geq 8$.

В роботі [21] було виготовлено серію ВЕСів на основі системи Co-Cr-Fe-Ni з 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 і 0,9 % мас. част. вуглецю шляхом вакуумно-дугового плавлення. При вмісті вуглецю більше 0,3 % мас. част. мікроструктура ВЕСу змінюється від однофазної ГЦК до дендритної структури з утворенням евтектичних карбідів (ГЦК + M_7C_3) в міждендритних ділянках. Границя текучості сплаву CoCrFeNi підвищується з 295 до 512 МПа при додаванні 0,9 % мас. част. вуглецю. Зміцнення твердого розчину відбувається за рахунок проникнення атомів вуглецю у кристалічну ґратку сплаву та дисперсійного твердіння з виділенням карбідів M_7C_3 .

Матеріали та методи

Для одержання високоякісних виливків з високоентропійних сплавів необхідний значний перегрів над температурою ліквідус ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) та інтенсивне перемішування. Найрозповсюдженіший спосіб одержання ВЕСів це – аргоно-дугова плавка, яка забезпечує високий перегрів, але погане перемішування розплаву, також значне випаровування деяких металів не дає можливості отримувати заданий хімічний склад сплаву з високою точністю.

Плавка ВЕСів в індукційних печах також має деякі труднощі – в склад ВЕСів на основі системи Fe-Co-Ni-Mn-Cr входять карбідоутворюючі елементи, тому плавити їх в графітових тиглях неможливо, а використання високочастотних індукційних печей з непрямым нагрівом шихти малоефективне через погане перемішування розплаву. Для виплавки ВЕСів авторами розроблено та виготовлено спеціальну індукційну вакуумну піч. Піч виготовляли на базі шахтної вакуумної печі опору. Вольфрамовий нагрівач замінено на індуктор, який живиться від тиристорного перетворювача – потужністю 6 кВт та частотою 20–22 КГц. Плавки проводили в алундовому тиглі, який розміщали в графітовому стакані, товщина стінок якого підібрана таким чином, щоб не відбувалось значного екранування шихти від електромагнітних хвиль, тому розплав в процесі плавки активно перемішується. Таким чином виготовлена піч забезпечує плавку та інтенсивне перемішування розплаву до температури не більше 1800°C , що достатньо для успішного вирішення поставлених задач.

Однією з умов при отриманні високоякісних ВЕСів є висока чистота вихідних компонентів та низький вміст в ньому домішкових елементів. В якості вихідних матеріалів використовували: залізо карбонільне особливої чистоти ТУ 6-09- 3000-78 ($\text{Fe} \geq 99,99\%$ мас. част.); катодний нікель ($\text{Ni} \geq 99,99\%$ мас. част.); хром електролітичний, марки ЭРХ1 (у вигляді лусочок) та хром марки Х99 ($\text{Cr} \geq 99,5\%$ мас. част.) у вигляді невеликих шматочків; марганець електролітичний чистотою не менше 99,5 %; кобальт електролітичний марки К0 ($\text{Co} \geq 99,98\%$ мас. част.). Виплавляли базовий сплав FeCoNiCr ($\Delta H_{\text{mix}} = -3,75 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S_{\text{mix}} = 11,53 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, $\delta = 0,3$,

$VEC = 8,25$, $T_m = 1859$ К) і сплав еквіатомного складу з марганцем FeCoNiMnCr ($\Delta H_{\text{mix}} = -4,16$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{mix}} = 13,38$ Дж/моль·К, $\delta = 3,27$, $VEC = 8$, $T_m = 1790,8$ К). Попередньо температуру плавлення (T_m) сплавів розраховували теоретично за рівнянням (5):

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i(T_m)_i, \quad (5)$$

де T_m – середня температура плавлення n -елементного сплаву, $(T_m)_i$ – температура плавлення i -го елемента.

Технологія одержання зразків із сплавів FeCoNiCr та FeCoNiMnCr полягала в наступному: після загрузки компонентів в тигель загальною масою не більше 100 грам робочу камеру вакуумували ($P = 2 \cdot 10^{-2}$ Па), потім промивали 2 рази та заповнювали високочистим аргонем (ГОСТ 10157–79) до надлишкового тиску 15–20 кПа. При нагріванні до 1000 °С швидкість нагріву не перевищувала 50 °С/хв, щоб не тріснув алундовий тигель. У ході плавки надлишковий тиск аргону у камері піднімався до 30–40 кПа. Після розплавлення та розчинення всіх компонентів сплав перегрівали над температурою ліквідус на 250–300 °С і витримували у рідкому стані не менше 30 хв, а загальна тривалість плавки (з нагрівом та витримкою сплаву у рідкому стані) становила не менше 90 хв. Після витримки сплаву у рідкому стані його охолоджували разом з піччю до кімнатної температури в атмосфері аргону. Одержані таким чином сплави FeCoNiCr та FeCoNiMnCr переплавляли ще два рази.

Результати дослідження хімічного складу зразку із сплаву FeCoNiMnCr

Дослідження хімічного складу сплаву проводили на рентгенофлуоресцентному спектрометрі VRA-20. Після кожного переплаву маса зразка із сплаву FeCoNiMnCr зменшувалася не більше, ніж на 1% мас. част., а із сплаву FeCoNiCr загальний угар компонентів сплаву складав не більше 0,1 %, мас. част. При приготуванні сплаву FeCoNiMnCr марганець інтенсивно випаровується і осаджується на водоохолоджуваних частинах камери (стінках камери, струмопідводах, індукторі, кришці) у вигляді сірого наліту оксиду марганцю. Найімовірніше, що марганець при випаровуванні реагує із залишковим киснем в атмосфері камери. Хімічний склад зразків із сплаву FeCoNiMnCr представлено в табл. 2, із аналізу видно, що кількість марганцю після 3-го переплаву зменшилася на 0,99 % мас. част.

Таблиця 2

Результати дослідження хімічного складу зразків із високоентропійного сплаву FeCoNiMnCr після 1-го та 3-го переплавів*

Переплав	Хімічний склад сплавів, % мас. част.				
	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
1-й	20,48	21,03	20,71	18,96	18,82
3-й	21,63	21,38	20,48	17,97	18,54
Різниця 3-го та 1-го переплавів	1,15	0,35	– 0,23	– 0,99	– 0,28

*Похибка вимірювання складала $\pm 0,3$ % мас. част.

Дослідження однорідності розподілу елементів по перетину шліфа діаметром 22 мм із сплаву FeCoNiMnCr проводили за допомогою мікрозондового аналізатора MS-46 французької фірми «CAMECA». Для цього сканували шліфи зразків 1-го та 3-го переплавів від центра до краю через кожний міліметр. Результати дослідження

представлено в табл. 3. Із даних цієї таблиці видно, що за результатами 10 вимірювань стандартне відхилення масової частки компонентів сплаву FeCoNiMnCr по перетину зразка 3-го переплаву зменшилося в 1,7–1,9 разів для всіх елементів порівнянно з першим переплавом. Серед елементів найменший розкид по перетину шліфа зразків показав кобальт, а найбільший – марганець. Для встановлення залежності між складом сплаву FeCoNiMnCr та відстанню від центра до краю шліфа було

Таблиця 3
Статистика розподілу елементів по перетину шліфів зразків високоентропійного сплаву FeCoNiMnCr після 1-го та 3-го переплавів за результатами 10 вимірів (похибка вимірювання складала $\pm 0,04$ %мас. част.)

Елементи	Переплав	Середнє значення, % мас. част.	Мінімальне значення, % мас. част.	Максимальне значення, % мас. част.	Стандартне відхилення, % мас. част.	Дисперсія	Порядок полінома *	R ²
Fe	1	21,12	20,95	21,31	0,14	0,020	1	0,80
	3	20,67	20,58	20,85	0,08	0,006	1	0,70
Co	1	19,37	19,25	19,50	0,096	0,009	2	0,79
	3	19,16	19,09	19,29	0,056	0,003	2	0,68
Ni	1	21,58	21,43	21,74	0,120	0,014	1	0,78
	3	22,11	22,03	22,28	0,072	0,005	1	0,66
Cr	1	18,71	18,46	19,04	0,21	0,043	1	0,82
	3	18,60	18,40	18,83	0,11	0,011	1	0,68
Mn	1	19,21	18,40	19,85	0,55	0,310	1	0,83
	3	19,46	18,84	19,80	0,29	0,085	3	0,91

* Порядок полінома при апроксимації експериментальних точок

Таблиця 4
Кореляційний аналіз для оцінки залежності між концентрацією елементів та відстанню від центра до краю шліфа для сплаву FeCoNiMnCr

Аналіз	Елементи									
	Fe		Co		Ni		Mn		Cr	
Переплави	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
Коефіцієнт кореляції Пірсона	-0,9053	-0,8575	-0,8935	-0,8303	-0,8948	-0,8329	0,9214	0,8982	-0,916	-0,8437
Рівень значущості	3,1·10 ⁻⁴	1,5·10 ⁻³	4,9·10 ⁻⁴	2,9·10 ⁻³	4,7·10 ⁻⁴	2,8·10 ⁻³	1,5·10 ⁻⁴	4,2·10 ⁻⁴	1,9·10 ⁻⁴	2,2·10 ⁻³

проведено кореляційний аналіз. Коефіцієнти кореляції Пірсона та рівні значущості представлено у табл. 4. Оскільки рівні значущості коефіцієнтів кореляції Пірсона значно менші за 0,05, тоді кореляції є значущими і можна їх вважати достовірними, тобто між місцем на шліфі зразка та концентрацію елемента існує залежність. Ці залежності представлено на рисунках 1–3, еспериментальні точки апроксимували лінійною залежністю та поліномами 2-го

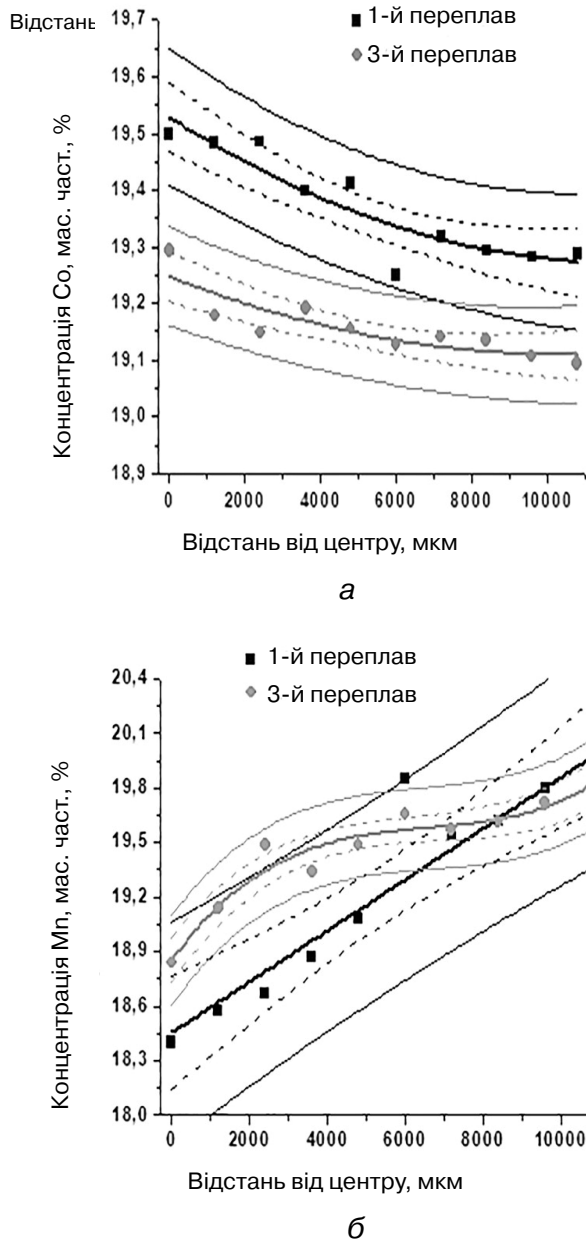
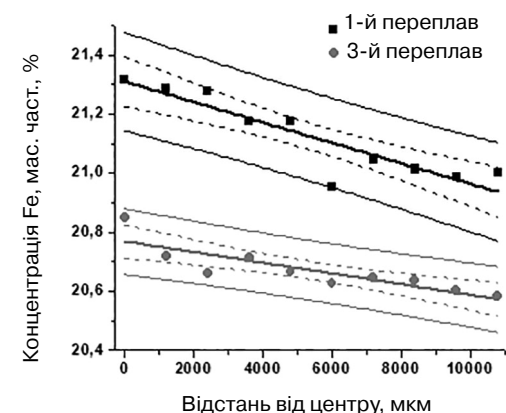
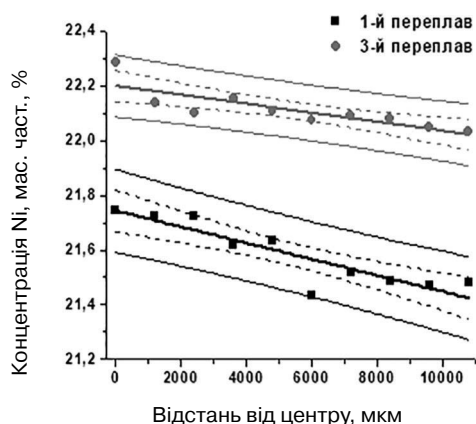


Рис. 1. Розподіл кобальту (а) та марганцю (б) по перетину шліфа зразка із високоентропійного сплаву FeCoNiMnCr після 1-го та 3-го перепплавів; товсті чорна та сіра суцільні лінії – усереднені значення експериментальних точок (лінії апроксимації); тонкі суцільні лінії обмежують розкид експериментальних точок відносно ліній апроксимації для 95 % довірчої ймовірності; тонкі пунктирні лінії обмежують похибки середнього для 95 % довірчої ймовірності



а



б

Рис. 2. Розподіл заліза (а) та нікелю (б) по перетину шліфа зразка із високоентропійного сплаву FeCoNiMnCr після 1-го та 3-го переплавів; товсті чорна та сіра суцільні лінії – це лінії апроксимації експериментальних точок; тонкі суцільні лінії обмежують розкид експериментальних точок відносно ліній апроксимації для 95 % довірчої ймовірності; тонкі пунктирні лінії обмежують похибки середнього для 95 % довірчої ймовірності

різниця електронегативностей елементів $\Delta\chi \leq 0,12$; концентрація валентних електронів $VEC > 8$ (ГЦК), $VEC < 6,87$ (ОЦК), $6,87 < VEC < 8$ (ОЦК+ГЦК); термодинамічний параметр $\Omega > 1,1$.

- В даний час існують різні методи розробки евтектичних високоентропійних сплавів: простий метод змішування, псевдобінарний метод, напівкількісний метод розрахунку фазових діаграм (CALPHAD), метод групування та машинного моделювання та інші.

- Виготовлено спеціальну вакуумну індукційну піч (потужністю 6 кВт, частотою 20–22 кГц) для виплавки високоентропійних сплавів. Встановлено оптимальні режими виплавки високоентропійних сплавів, які забезпечують одержання гомогенних виливків – це повільний нагрів (20–50 °С/хв) до температури 1600 °С в атмосфері високочистого аргону, витримка сплаву в рідкому стані не менше 30 хв та охолодження з пічкою.

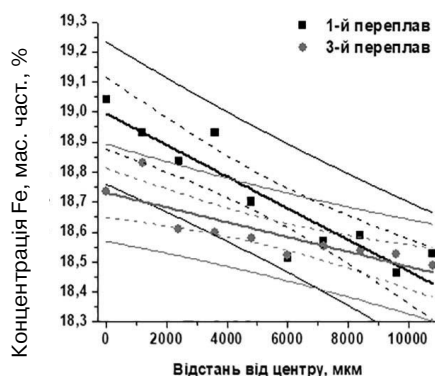


Рис. 3. Розподіл хрому по перетину шліфа зразка із високоентропійного сплаву FeCoNiMnCr після 1-го та 3-го переплавів; товсті чорна та сіра суцільні лінії – це усереднені значення експериментальних точок; тонкі суцільні лінії обмежують розкид експериментальних точок відносно усереднених ліній для 95 % довірчої ймовірності; тонкі пунктирні лінії обмежують довірчі інтервали для 95 % ймовірності

та 3-го порядку. Концентрація елементів Fe, Co, Ni, Cr в центрі зразка більша, ніж з краю, а для марганцю – навпаки. Крім того при лінійній апроксимації експериментальних точок чітко видно, що при збільшенні кількості переплавів нахили прямих зменшуються.

Висновки

На основі літературного аналізу та хімічного аналізу зразка високоентропійного сплаву FeCoNiMnCr встановлено:

- За утворення неупорядкованого твердого розчину у ВЕСах відповідають наступні параметри: ентропія змішування $13,4 < \Delta S_{\text{mix}} \leq 22$ Дж/моль·К; ентальпія змішування $-15 < \Delta H_{\text{mix}} < 5$ кДж/моль; різниця атомних розмірів $0 \leq \delta < 6,6$ % та

● Встановлено, що після третього переплаву сплаву FeCoNiMnCr в індукційній печі складові елементи розподіляються більш рівномірно по перетину зливка, тобто зменшеншуються стандартне відхилення масової частки компонентів сплаву та кутові коефіцієнти ліній апроксимації порівняно з першим переплавом. Крім того встановлено, що існує залежність між розподілом елементів та відстанню від центра до краю зливка.

References

- 1 US 2002/0159917 A1, Int. Cl. C22C 30/00. High-entropy multielemental alloys / J.-W. Yeh // №. 09/706,710; appl. Apr. 29, 2002; pub. Oct. 31. 2002, Patent publication application [in English].
- 2 Ranganathan, S. (2003). Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Current science*, vol. 85, pp. 1404–1406 [in English].
- 3 Ranganathan, S. (2003). Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Current science*, vol. 85, pp. 1404–1406 [in English].
- 4 Zhang, Y., Zhou, Y. J., Lin, J. P., Chen, G. L., Liaw, P. K. (2008). Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538 [in English].
- 5 Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93 [in English].
- 6 Yang, X., Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, pp. 233–238 [in English].
- 7 Guo, S., Liu, C.T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, no. 21, pp. 433–446 [in English].
- 8 Lu, Y.P., Jiang, H., Guo, S., Wang, T.M., Cao, Z.Q., Li, T.J. (2017). A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy. *Intermetallics*, vol. 91, pp. 124–128 [in English].
- 9 Jiang, H., Han, K., Gao, X., Lu, Y., Cao, Z., Gao, M.C., Hawk, J.A., Li, T. (2018). A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using simple mixture method. *Mater. Des.*, vol. 142, pp. 101–105 [in English].
- 10 in, X., Zhou, Y., Zhang, L., Du, X. Y., Li, B. S. (2018). A new pseudo binary strategy to design eutectic high entropy alloys using mixing enthalpy and valence electron concentration. *Mater. Des.*, vol. 143, pp. 49–55 [in English].
- 11 Ding, Z.Y., He, Q.F., Yang, Y. (2018). Exploring the design of eutectic or near-eutectic multicomponent alloys: From binary to high entropy alloys. *Sci. China-Tech. Sci.*, vol. 61, issue 2, pp. 159–167 [in English].
- 12 Lu, Y., Dong, Y., Jiang, H., Wang, Z., Cao, Z., Guo, S., Wang, T., Li, T., Liaw, P. K. (2020). Promising properties and future trend of eutectic high entropy alloys. *Scripta Materialia*, vol. 187, pp. 202–209 [in English].
- 13 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. (2014) A Promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys. *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6200 [in English].
- 14 Dong, Y., Yao, Z. Q., Huang, X., Du, F. M., Li, C. Q., Chen, A. F., Wu, F., Cheng, Y. Q., Zhang, Z. R. (2020). Microstructure and mechanical properties of AlCo_xCrFeNi_{3-x} eutectic high-entropy-alloy system. *J. Alloys. Compd.*, vol. 823, no. 153886, 8 pages [in English].
- 15 Wu, Q. F., Wang, Z. J., Zheng, T., Chen, D., Yang, Z. S., Li, J. J., Kai, J. J., Wang, J. C. (2019). A casting eutectic high entropy alloy with superior strength-ductility combination. *Mater. Lett.*, vol. 253, pp. 268–271 [in English].
- 16 Dong, Y., Lu, Y. P., Kong, J. R., Zhang, J. J., Li, T. J. (2013). Microstructure and mechanical properties of multi-component AlCrFeNiMox high-entropy alloys. *J. Alloys. Compd.*, vol. 573, pp. 96–101 [in English].
- 17 Guo, S., Ng, C., Liu, C. T. (2013). Anomalous solidification microstructures in Co-free AlxCrCuFeNi₂ high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.*, vol. 557, pp. 77–81 [in English].

- 18 Yang, Z. S., Wang, Z. J., Wu, Q. F., Zheng, T., Zhao, P., Zhao, J. K., Chen, J. Y. (2019). Enhancing the mechanical properties of casting eutectic high entropy alloys with Mo addition. *Appl. Phys. A.*, vol. 125, issue 3, no. 208, 6 pages [in English].
- 19 Shafiei, A., Rajabi, S. (2019). A cobalt-rich eutectic high-entropy alloy in the system Al–Co–Cr–Fe–Ni. *Appl. Phys. A.*, vol. 125, issue 11, no. 783, 11 pages [in English].
- 20 He, F., Wang, Z. J., Cheng, P., Wang, Q., Li, J. J., Dang, Y. Y., Wang, J. C., Liu, C. T. (2016). Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb_x. *J. Alloys Compd.*, vol. 656, pp. 284–289 [in English].
- 21 Zhang, L. J., Yu, P. F., Fan, J. T., Zhang, M. D., Zhang, C. Z., Cui, H. Z., Li, G. (2020). Investigating the micro and nanomechanical properties of CoCrFeNi–C_x high-entropy alloys containing eutectic carbides. *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. 796, no. 140065, 9 pages [in English].

Received 15.06.2022

O. A. Shcheretsky, *Dr. Sci. (Engin.)*, Senior Research Scientist,

e-mail: 07shch@ukr.net

R. A. Sergiienko, *PhD (Engin.)*, Senior Researcher,

e-mail: rsruslan17@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3613-9330>

A. M. Verkhovliuk, *Dr. Sci. (Engin.)*, Professor, Department Chair,

e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

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

DEVELOPMENT AND SMELTING OF CASTING HIGH-ENTROPY ALLOYS BASED ON THE Fe-Co-Ni-Mn-Cr SYSTEM

The literature review is carried out and the conditions for the formation of disordered substitutional solid solutions with body-centered cubic (BCC), face-centered cubic (FCC), BCC+FCC lattices and eutectic structure in high-entropy alloys (HEAs) are determined. The following parameters are responsible for the formation of a solid solution in HEAs: mixing entropy $13.4 < \Delta S_{mix} \leq 22$ J/mol K; mixing enthalpy $-12 < \Delta H_{mix} < 3.2$ kJ/mol; atomic radii differences $0 \leq \delta < 6.6$ %; electronegativity difference $\Delta \chi \leq 0.12$; valence electron concentration $VEC > 8$ (FCC), $VEC < 6.87$ (BCC), $6.87 < VEC < 8$ (BCC + FCC); thermodynamic parameter $\Omega > 1.1$. A special induction vacuum furnace for smelting high-entropy alloys has been designed and developed. The tungsten heater was replaced by an inductor using a high-frequency KLN generator manufactured by the German company Leybold Heraeus GMBH, with a power of 6 kW, a frequency of 20–22 kHz, the maximum temperature of the melt did not exceed 1800 °C. Melting of alloys was performed in high-purity argon with an excess pressure of 15–20 kPa in an alumina crucible, which was placed into a graphite hearth. The optimal modes of melting HEAs have been established, which ensure the production of homogeneous castings: heating to a temperature of 1600 °C at a rate of 20–50 °C/min, holding in a liquid state for 30 minutes and cooling with a furnace. The measurement of the chemical composition of the alloy over the cross section of the ingot was carried out using a microprobe analyzer MS-46 of the French company CAMECA. Among the elements, the smallest scatter of concentration across the section of the ingot sample showed cobalt, and the largest did manganese, with increasing number of remeltings, the scatter of elements content decreased. The concentration of the elements Fe, Co, Ni, Cr in the center of the ingot was greater than at the edge, and vice versa for Mn. After each remelting, the mass of the FeCoNiMnCr alloy sample decreased by no more than 1 wt %, and from the FeCoNiCr alloy, the total loss of the alloy components was no more than 0.1 wt %.

Keywords: high-entropy alloys, eutectic alloys, cast alloys, chemical composition, dispersion of elements by content, substitutional solid solution