

## СТРУКТУРА ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВУ СИСТЕМИ AL-CO-CR-CU-FE-NI ОТРИМАНОВОГО ШЛЯХОМ ГАРТУВАННЯ З РОЗПЛАВУ

*Олександр Кушнерьов*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9683-2041>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

*Валерій Башев*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3177-0935>

Дніпровський державний технічний університет, Кам'янське, Україна

*Сергій Рябцев*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2889-5278>

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

### Вступ

Багатокомпонентні високоентропійні сплави (ВЕС) — це новий клас металевих матеріалів, які містять декілька основних елементів у рівних або майже рівних пропорціях. Вони привернули велику увагу матеріалознавців та інженерів через свої унікальні властивості та потенціал для застосування [1,2]. На відміну від звичайних сплавів, які базуються на одному або двох металах з незначними добавками інших елементів, ВЕС мають високу конфігураційну ентропію, що сприяє утворенню простих твердих розчинів з гранецентрованою кубічною (ГЦК), об'ємно-центрованою кубічною (ОЦК) або гексагональні щільноупакованою (ГЩУ) структурою. Деякі автори припускають, що тільки еквімолярні сплави у яких присутні лише прості тверді розчини ОЦК і ГЦК слід класифікувати як ВЕС. Для інших сплавів з високою конфігураційною ентропією, але з нееквімолярним складом або більш складною фазовою структурою, яка може включати впорядковані тверді розчини та інтерметалічні сполуки, були запропоновані інші визначення, а саме багатокомпонентні концентровані сплави або сплави з кількома основними елементами [2].

Серед переваг ВЕС — висока міцність, відмінні високотемпературні характеристики, хороша пластичність при низьких температурах, підвищена стійкість до корозії та окислення, ефект пам'яті форми, біологічна сумісність [1–5]. Кількість можливих композицій для ВЕС набагато більша, ніж для звичайних сплавів, що відкриває нові можливості для дослідження нових матеріалів із спеціальними властивостями.

ВЕС можна синтезувати різними методами, такими як лиття, порошкова металургія, механічне легування, адитивне виробництво та осадження тонких плівок. Методи синтезу можуть впливати на мікроструктуру та властивості ВЕС. Одним із поширених методів поліпшення хімічних, фізичних, механічних і інших властивостей металів і сплавів є швидке гартування. Цей метод передбачає охолодження розплаву зі швидкістю понад  $10^4$  К/с, що призводить до утворення широкого діапазону метастабільних структурних станів у сплавах, включаючи нанокристалічні та аморфні, з унікальними комбінаціями властивостей [4,5]. Отже, швидке гартування є перспективним методом отримання ВЕС з чудовими характеристиками. □

Сплави системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni активно досліджуються протягом останніх двох десятиліть завдяки їх видатним термічним і механічним властивостям [1,2,6-8]. Однак у більшості досліджуваних сплавів молярна частка алюмінію не перевищувала 3. Водночас попередні дослідження вказують на те, що Al значно підвищує твердість основи сплаву CoCrCuFeNi. Тому представляє інтерес досліджувати сплав, у якому вміст алюмінію перевищує це значення, а ентропія змішування при цьому залишається достатньо високою. ВЕС  $Al_4CoCrCuFeNi$  досліджено в роботі [7], однак його було отримано механічним легуванням елементних порошків. Метою даної роботи є дослідження, впливу швидкості охолодження при гартуванні із розплаву на структуру, фазоутворення та мікротвердість ( $H_u$ ) сплаву  $Al_4CoCrCuFeNi$ .

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Високоентропійний сплав  $Al_{44.45}Co_{11.11}Cr_{11.11}Cu_{11.11}Fe_{11.11}Ni_{11.11}$  (ат.%) синтезували з чистих (99,9%) елементів у необхідній пропорції шляхом лиття в атмосфері аргону за допомогою високотемпературної електропечі Таммана.

Для досягнення композиційної однорідності сплав п'ять разів переплавляли, а потім відливали в мідну форму. Швидкість охолодження литого зливка становила  $\sim 10^2$  К/с. Після цього зі зливку були отримані загартовані з рідкого стану (ЗРС) плівки. Гартування відбувалося за методом *splat*-охолодження, який полягав в тому, що крапля розплаву, яку видували аргонем під високим тиском, розтікалася по внутрішній поверхні мідного циліндра з високою теплопровідністю, що швидко обертася (8000 об/хв) [4,5]. Швидкість охолодження, розрахована за товщиною плівок, дорівнювала приблизно  $10^6$  К/с. Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювався на дифрактометрі ДРОН-2.0 у монохроматизованому Cu K $\alpha$ -випромінюванні.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Фазоутворення у ВЕС зазвичай характеризують за допомогою двох основних критеріїв: ентропії змішування ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) і ентальпії змішування ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ). Проте, були запропоновані деякі додаткові параметри для прогнозування фазового складу таких сплавів [1,2]. Ці параметри включають концентрацію валентних електронів (VEC), термодинамічний параметр  $\Omega$ , який враховує температуру плавлення, ентропію змішування та ентальпію змішування, а також різницю розмірів атомів ( $\delta$ ) між компонентами сплаву.

Розраховані значення  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\delta$ , VEC та  $\Omega$  для сплаву  $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$  наведено у табл. 1.

**Таблиця 1 – Електронні, термодинамічні та атомно-розмірні параметри сплаву  $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$**

Сплав	$\Delta S_{\text{mix}}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta H_{\text{mix}}$ , кДж/моль	$\Omega$	VEC	$\delta$ [%]
$\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$	13.13	-11.46	1.59	6.22	6.15

Виходячи зі значення концентрації валентних електронів, наведеного в табл.1, можна очікувати, що в досліджуваному сплаві утвориться твердий розчин з ОЦК ґраткою. У той же час величина різниці розмірів атомів  $\delta$  досить велика, що свідчить про можливість утворення впорядкованого твердого розчину.

За дифрактограмами (рис. 1) дослідженого сплаву було встановлено його фазовий склад і параметри кристалічної ґратки (табл. 2) у литому і ЗРС стані.

РФА показує, що як литі, так і ЗРС зразки сплаву  $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$  містять фазу впорядкованого твердого розчину із ґраткою ОЦК (B2). Це підтверджує застосовність розглянутих раніше теоретичних критеріїв для прогнозування фазового складу даного сплаву. Водночас, порівнюючи рентгенограми, можна побачити, що інтенсивність надструктурних піків для ЗРС плівок помітно вища.

Якщо розглядати співвідношення інтегральних інтенсивностей  $I^{(100)}/I^{(110)}$  дифракційних максимумів, що відповідають відповідно надструктурному максимуму (100) і звичайному максимуму (110), то для ЗРС плівки це відношення становить 17,8 %, а для литого зразка лише 5,4 %. Таким чином, очевидно, що литий сплав, поряд з впорядкованою фазою B2, повинен містити певну частку неупорядкованої ОЦК фази. Водночас ЗРС плівка, очевидно, практично не містить неупорядкованої фази. Це можна пояснити тим, що при високій швидкості охолодження впорядкована фаза, що утворюється в ЗРС плівці при достатньо високій температурі, залишається незмінною. У литому

зразку, охолодженому з невеликою швидкістю, достатньо часу для проходження процесів дифузії, а висока ентропія змішування сприятиме розпаду впорядкованого та появі неупорядкованого твердого розчину. Це припущення підтверджується результатами роботи [8].

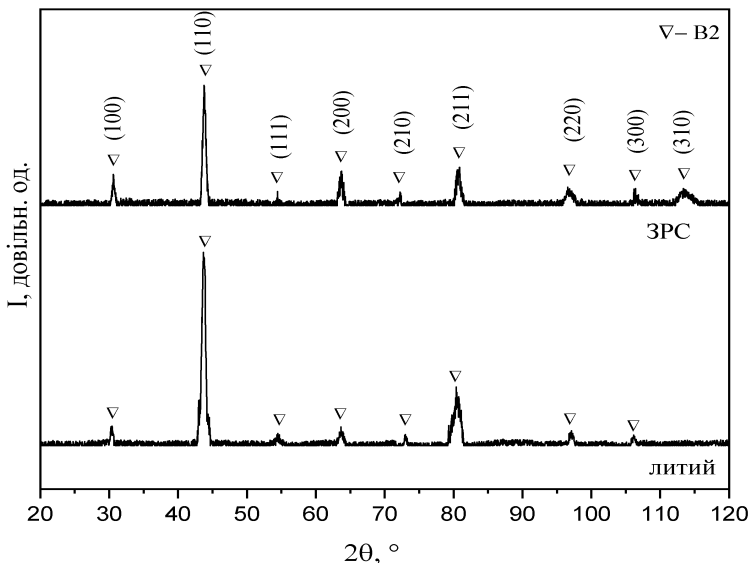


Рисунок 1 – Дифрактограми зразків високоентропійного сплаву  $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$

Таблиця 2 – Фазовий склад ВЕС  $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$

Сплав	Фазовий склад
Литий $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$	Впорядкований ОЦК (B2) + ОЦК ( $a = 0,2919$ нм)
ЗРС плівка $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$	Впорядкований ОЦК ( B2) ( $a = 0,2916$ нм)

Однак, згідно з моделлю, запропонованою в [9], високі значення  $\Delta S_{\text{mix}}$  у цьому випадку не здатні стабілізувати однофазний неупорядкований твердий розчин, оскільки ентальпії утворення бінарних сполук  $\text{AlNi}$  (-677 меВ/атом),  $\text{AlCo}$  (- 629 меВ/атом) і  $\text{AlFe}$  (-369 меВ/атом) занадто низькі [9]. Усі ці сполуки мають впорядковану структуру B2, а з огляду на значення ентальпії утворення очевидно, що утворення фази B2 у сплаві  $\text{Al}_4\text{CoCrCuFeNi}$  відбувається на основі сполуки  $\text{AlNi}$  ( $a = 0,2881$  нм). Наявність фази B2  $\text{AlNi}$  була раніше підтверджена в сплавах системи  $\text{AlCoCrCuFeNi}$  [7]. Автори роботи [10] запропонували інший механізм переходу впорядкованої фази B2

в комбінацію неупорядкованої фази ВСС і впорядкованої фази В2 - через спінодальний розпад. Імовірність такого розпаду в сплаві  $Al_4CoCrCuFeNi$  підтверджується подальшими дослідженнями мікроструктури литого зразка. У ЗРС плівці процес розкладання не встигає протікати через високу швидкість охолодження.

Твердий розчин заміщення різнорідних атомів із великою різницею в розмірах, електронній структурі та термодинамічних властивостях викликає високу твердість сплавів. Через ці відмінності кристалічна решітка зазнає значних і статистично рівномірних спотворень, що призводить до значного зміцнення. У досліджуваному сплаві найбільші спотворення повинні давати атоми алюмінію, оскільки вони за розміром найбільше відрізняються від решти компонентів сплаву. Виміряна мікротвердість литого сплаву становила  $H_{\mu} = 6500$  МПа (усереднене по дендритним і міждендритним областям), тоді як мікротвердість ЗРС плівок була значно вищою і досягала  $H_{\mu} = 9400$  МПа. Очевидно, що таке підвищення мікротвердості ЗРС плівок пов'язане головним чином зі збільшенням вмісту в них твердої та крихкої впорядкованої фази В2. Подібні значення мікротвердості отримано також у сплаві  $Al_4CoCrCuFeNi$ , синтезованому механічним легуванням [7]. Інша причина такої різниці в мікротвердості, очевидно, полягає в тому, що ЗРС плівки  $Al_4CoCrCuFeNi$  були далекі від рівноважного стану і мали мікроструктуру, яка характеризувалася вищим рівнем мікрореформацій, щільністю дислокацій і меншими розмірами зерен, на відміну від литих зразків, які були в більш рівноважному стані.

## ВИСНОВКИ

Досліджено вплив швидкості охолодження на структуру, фазоутворення та мікротвердість багатокомпонентного високоентропійного сплаву  $Al_4CoCrCuFeNi$ . Рентгенофазовий аналіз дозволив встановити, що структура литого сплаву складається з впорядкованої фази В2 з параметром ґратки  $a = 0,2919$  нм та незначної частини неупорядкованої фази ОЦК. Під час гартування розплаву в структурі сплаву залишилася впорядкована фаза В2, а параметр ґратки змінився до  $a = 0,2916$  нм. Це підтверджує застосовність розглянутих у статті термодинамічних, електронних та атомно-розмірних критеріїв фазоутворення для прогнозування фазового складу сплаву  $Al_4CoCrCuFeNi$ . Виміряна мікротвердість загартованого сплаву досягала 9400 МПа і значно перевищувала мікротвердість литого сплаву (6500 МПа). Таким чином, збільшення швидкості охолодження під час гартування з рідкого стану покращує механічні властивості високоентропійного сплаву  $Al_4CoCrCuFeNi$ .

## ПОСИЛАННЯ

1. Brechtel, J., & Liaw, P. K. (2021). *High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77641-1>.
2. 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>.
3. Polonsky, V. A., Bashev, V. F., & Kushnerov, O. I. (2020). Structure and corrosion-electrochemical properties of Fe-based cast high-entropy alloys. *Journal of Chemistry and Technologies*, 28(2), 176–185. <https://doi.org/10.15421/082019>.
4. Kushnerov, O. I., Bashev, V. F., & Ryabtsev, S. I. (2021). Structure and Properties of Nanostructured Metallic Glass of the Fe–B–Co–Nb–Ni–Si High-Entropy Alloy System. *Springer Proceedings in Physics*, 246, 557–567. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6\\_38](https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_38).
5. Kushnerov, O. I., & Bashev, V. F. (2021). Structure and Physical Properties of Cast and Splat-Quenched CoCr<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.64</sub>FeNi High Entropy Alloy. *East European Journal of Physics*, 3, 43–48. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-3-06>.
6. Girzhon, V., Yemelianchenko, V., & Smolyakov, O. (2023). High entropy coating from AlCoCrCuFeNi alloy, obtained by laser alloying. *Acta Metallurgica Slovaca*, 29(1), 44–49. <https://doi.org/10.36547/ams.29.1.1710>
7. Ziaei, H., Sadeghi, B., Marfavi, Z., Ebrahimzadeh, N., & Cavaliere, P. (2020). Phase evolution in mechanical alloying and spark plasma sintering of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi HEAs. *Materials Science and Technology*, 36(5), 604–614. <https://doi.org/10.1080/02670836.2020.1722912>.
8. Priputen, P., Noga, P., Novaković, M., Potočnik, J., Antušek, A., Bujdák, R., Bachleda, E., Drienovský, M., & Nosko, M. (2023). Unconventional order/disorder behaviour in Al–Co–Cu–Fe–Ni multi-principal element alloys after casting and annealing. *Intermetallics*, 162, 108016. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108016>
9. Troparevsky, M. C., Morris, J. R., Kent, P. R. C., Lupini, A. R., & Stocks, G. M. (2015). Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys. *Physical Review X*, 5(1), 011041. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011041>.
10. Bai, K., Ng, C. K., Lin, M., Cheng, B., Zeng, Y., Wu, D., Lee, J. J., Teo, S. L., Ng, S. R., Tan, D. C. C., Wang, P., Aitken, Z., & Zhang, Y.-W. (2023). Unexpected spinodal decomposition in as-cast eutectic high entropy alloy Al<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>30</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>. *Materials & Design*, 236, 112508. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112508>.