

## **ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ОХОЛОДЖЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Fe-Cr-Cu-Ni-Mn-Si ТА Fe-Co-Cu-Ni-Mn-Si**

*Олександр Ігорович Кушнерьов*

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

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро

*Валерій Федорович Башев*

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

Дніпровський державний технічний університет, Кам'янське

*Сергій Іванович Рябцев*

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

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро

Традиційно вважалося, що для створення сплавів потрібно обирати один елемент як основу (наприклад, сплави на основі Fe, Cu, Al, Ni, Mg тощо). Але ця думка була спростована після винайдення нового типу сплавів - високоентропійних сплавів (ВЕС), які складаються з п'яти або більше елементів у рівних еквімолярних пропорціях. Ці сплави можуть мати високі значення міцності, пластичності, зносостійкості, корозійної тривкості та інших характеристик, залежно від комбінації елементів. Особливістю ВЕС порівняно з звичайними сплавами є те, що вони мають велику ентропію змішування, яка визначає їх структуру і властивості [1,2].

Виявилося, що структури ВЕС можуть бути дуже різноманітними. Існують ВЕС із структурою на базі простих твердих розчинів, сумішей інтерметаллідних фаз, аморфних фаз або складних багатофазних систем [1-7]. ВЕС мають великий потенціал для застосування у різних сферах технології завдяки їх високим показникам твердості та зносостійкості, стабільності до радіації, антибактеріальним властивостям та стійкості до корозії [1-5].

Зазвичай ВЕС отримують методами лиття. Проте, цей процес може бути ускладнений тим, що зливочок може мати неоднорідний хімічний склад, а також значні внутрішні напруження. Тому необхідно збільшувати кількість плавок для досягнення однорідності складу і контролювати швидкості охолодження при кристалізації.

Ще одним поширеним методом покращення різних властивостей металів і сплавів є гартування з рідкого стану (ГРС). Цей метод дозволяє отримувати матеріали з термодинамічно нерівноважними структурами шляхом швидкого охолодження розплаву зі швидкістю понад

$10^4$  К/с. Таким чином, у сплавах можуть утворюватися метастабільні структури, такі як нанокристалічні і аморфні, які мають унікальні комплекси властивостей. Тому ГРС є перспективним методом для синтезу високоентропійних сплавів із покращеними характеристиками.

Метою цієї роботи є дослідження впливу швидкості охолодження при гартуванні з рідкого стану на структуру та фазовий склад ВЕС. Для дослідження були обрані ВЕС на основі заліза з таким складом: 50 ат.% Fe, 10 ат.% Co, 10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si ( $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ ) та 50 ат.% Fe, 10 ат.% Cr, 10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si ( $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ ). Литі зразки були отримані за допомогою печі Таммана із використанням мідної виливниці (швидкість охолодження  $\sim 10^2$  К/с), а загартовані з рідкого стану (ЗРС) – за методом splat-охолодження (splat-quenching), який полягає в тому, що крапля розплаву, яку видували інертним газом під високим тиском, розтікалася по внутрішній поверхні мідного циліндра з високою теплопровідністю, що швидко обертався (8000 об/хв) [3,5]. 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.

Підбір компонентів досліджених ВЕС здійснювався на основі параметрів, які визначені в літературі як основні характеристики ВЕС [1,2]. До таких величин відносять: ентропію змішування компонентів  $\Delta S_{\text{mix}}$ , ентальпію змішування  $\Delta H_{\text{mix}}$ , термодинамічний параметр  $\Omega$ , топологічний параметр  $\delta$ , що характеризує різницю у атомних радіусах компонентів сплаву та концентрацію валентних (s+d) електронів у розрахунку на один атом (VEC). Їх аналіз дозволяє зробити припущення, що в сплаві  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  повинно відбутися формування твердого розчину типу ГЦК, а в  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  – ОЦК +ГЦК. За даними РФА в структурі литих ВЕС переважають неупорядковані тверді розчини із ГЦК ґратками, але фазовий склад сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$  складніший ніж у сплаву  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ . У ньому є дві ГЦК-фази і одна ОЦК-фаза (таб.1). Таким чином результати РФА підтверджують висновки теоретичного прогнозування фазового складу досліджених ВЕС.

Зважаючи на те, що ЗРС зразки мали той самий хімічний склад, що і литі, то прогнозований фазовий склад мав би бути таким самим. Але дифрактограми ЗРС сплавів показали наявність тільки неупорядкованих твердих розчинів із ГЦК ґратками (таб. 1). Причиною цього є те, що у термодинамічно нерівноважній структурі швидкозагартованої плівки формуються та зростають лише кристалічні зародки основної ГЦК фази. Друга ГЦК та ОЦК фази, яким потрібна більш низька температура кристалізації, не встигають сформуватися. Це

підтверджує той факт, що навіть у литому сплаві  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ , який охолоджувався повільніше ( $10^2$  К/с), їх вміст є малим, що впливає з низької інтенсивності відповідних дифракційних максимумів.

Таблиця 1 – Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток високоентропійних сплавів  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  та  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$

Сплав	Фазовий склад
$\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$	ГЦК ( $a = 0.361$ нм)
$\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$	ГЦК1 ( $a = 0.3656$ нм) + ГЦК2 ( $a = 0.3607$ нм) + ОЦК ( $a = 0.281$ нм)
ЗРС $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$	ГЦК ( $a = 0.3601$ нм)
ЗРС $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$	ГЦК ( $a = 0.3615$ нм)

Оскільки ОЦК-фази зазвичай мають більшу твердість та меншу пластичність у порівнянні із більш м'якими та пластичними ГЦК-фазами, середня мікротвердість сплаву  $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$  повинна бути меншою, ніж у сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ .

Треба зазначити, що досліджені високоентропійні сплави на основі Fe у порівнянні із звичайними ВЕС мають відносно низький вміст Co и Cr. Ці елементи покращують експлуатаційні властивості ВЕС, але при цьому суттєво збільшують їх вартість. Таким чином, враховуючи очікувані високі фізико-механічні характеристики сплаву  $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ , характерні для ВЕС, практичне використання цього сплаву має бути економічно доцільним.

## ПОСИЛАННЯ

1. High entropy alloys. Innovations, advances, and applications / T. S. Srivatsan, M. Gupta. – Boca Raton : CRC Press, 2020.–758 p.
2. Xiang H. High- entropy materials. From basics to applications / H. Xiang, F.-Z. Dai, Y. Zhou. – Weinheim: WILEY- VCH, 2023. – 272 p.
3. Kushnerov, O. I. Structure and properties of nanostructured metallic glass of the Fe–B–Co–Nb–Ni–Si high-entropy alloy system / O. I. Kushnerov, V. F. Bashev, S. I. Ryabtsev // Springer Proceedings in Physics. – 2021. –Vol. 246. – P. 557–567.
4. Polonskyy, V. A. Structure and corrosion-electrochemical properties of Fe-based cast high-entropy alloys/ V.A. Polonskyy, V.F. Bashev, O.I. Kushnerov //Journal of Chemistry and Technologies. -2020.-Vol.28, No. 2. – P. 177-185.
5. Kushnerov, O. I. Structure and physical properties of cast and splat-quenched  $\text{CoCr0.8Cu0.64FeNi}$  high entropy alloy / O. I. Kushnerov, V. F. Bashev // East European Journal of Physics. – 2021. – No. 3. –P. 43–48.