

УДК 620.178.152:669.265.295

М. В. Карпець*, **О. М. Мисливченко****, **О. С. Макаренко,**

В. Ф. Горбань, М.О. Крапівка (м. Київ)

А. І. Дегула (м. Суми)

*karp@ipms.kiev.ua

**zvyagina-47@yandex.ru

Вплив нікелю на структуру та фазовий склад високоентропійного сплаву VCrMnFeCoNi_x

Досліджено вплив вмісту нікелю на фазовий склад, мікроструктуру та твердість високоентропійних сплавів VCrMnFeCoNi_x (x = 0–3). Структура литої системи складається з ГЦК-твердого розчину і σ-фази, причому обидві фази є багатокомпонентними. Збільшення вмісту нікелю знижує об'ємну частку σ-фази. Мікротвердість сплавів зменшується від 12 ГПа при x = 0 до 4,1 ГПа при x = 3 в результаті зменшення кількості твердої σ-фази.

Ключові слова: *сигма-фаза, кристалічна структура, твердий розчин, мікротвердість.*

Останнім часом у вітчизняній і зарубіжній літературі з'являються публікації щодо термодинамічного підходу до розробки багатокомпонентних сплавів [1, 2]. Їх суть полягає в тому, що багатокомпонентний сплав можливо отримати в стані однофазного твердого розчину заміщення, який по своїй природі є одночасно більш високоміцним і термодинамічно стійким порівняно з багатофазним [3]. Це досягається за рахунок підбору такої кількості компонентів і співвідношення їх концентрацій, які забезпечать підвищене значення ентропії змішування (і у відповідності до рівняння Гіббса – понижене значення вільної енергії розплаву) і збереження цього стану системи не тільки в розплавленому стані, але і після кристалізації. Понижена вільна енергія сплаву забезпечує стійкість утворених фаз при наступних механічних і термічних обробках та подальшій експлуатації.

Так, зокрема для систем багатокомпонентних високоентропійних сплавів (ВЕС) Fe–Co–Ni–Cr–Cu, Cu–Al–Co–Cr–Fe–Ni–Ti, Cu–Cr–Fe–Ni–Mn, Al–Co–Cr–Fe–Cu–Ni характерна підвищена твердість, зносостійкість та пластичність [4–7]. Проте в наведених системах більшість структур мають міждендритну область, сильно збагачену міддю. Це виникає внаслідок високої позитивної ентальпії змішування ($\Delta H_{\text{міх}} \geq 3$ кДж/моль) між міддю та іншими елементами. Міді термодинамічно не вигідно входити в одну гратку з більшістю елементів Періодичної системи Д. І. Менделєєва (Cr, Fe, V, Mn, Co, W, Ni, Mo, Ta, Re), тому вона відтісняється фронтом кристалізації і в подальшому кристалізується в міждендритних областях. Такі області, збагачені міддю, мають суттєво меншу твердість та температуру плавлення і, відповідно, знижується жароміцність сплаву. Також дана мікроструктура утворює локальний гальванічний елемент, що активно сприяє розвитку корозії [4]. Для подолання цих недоліків було вирішено розробити систему ВЕС, яка б мала підвищену твердість без суттєвої втрати пластичності і при цьому не містила

© М. В. КАРПЕЦЬ, О. М. МИСЛИВЧЕНКО, О. С. МАКАРЕНКО, В. Ф. ГОРБАНЬ, М.О. КРАПІВКА,

А. І. ДЕГУЛА, 2015

сегрегаційних виділень. Для досягнення цієї мети з розгляду були виключені елементи, що мають позитивні ентальпії змішування (Cu, Ag, Sn) з більшістю металів, які використовували при виготовленні ВЕС.

Відомо, що ОЦК-структура ВЕС має вищу твердість, ніж ГЦК, але при цьому її пластичні властивості значно нижчі [8, 9]. ВЕС, що містять інтерметаліди зі структурою фази Лавеса (типу C14 і C15) та σ -фази (типу FeCr) є твердими, але досить крихкими.

Метою даної роботи є підбір системи елементів та їх концентрацій для отримання ВЕС, у яких в якості матриці буде ГЦК-структура, яка забезпечить достатню пластичність сплаву, армована зміцнюючою σ -фазою. Модельною системою для досліджень була обрана VCrMnFeCo.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

ВЕС VCrMnFeCoNi_x (де $x = 0, 0,5, 1, 2, 3$ в молярному співвідношенні) були отримані шляхом вакуумно-дугової плавки в модифікованій печі МІФІ-9-3 в захисній атмосфері аргону. Вихідним матеріалом були гранули металів з чистотою $\sim 99\%$. Охолодження розплаву після плавки відбувалося зі швидкістю $\sim 80\text{--}100$ К/с. З отриманих зразків виготовляли шліфи послідовним шліфуванням на наждачному папері та поліруванням. Мікроструктуру і хімічний склад сплавів проаналізовано за допомогою растрових електронних мікроскопів Superprobe-733 (JEOL, Японія) та РЕМ-106І (ВАТ "Selmi", Україна), який оснащений системою енергодисперсійного аналізу (EDS). Фазовий склад аналізували за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV ("Rigaku", Японія) в монохроматичному CuK α -випромінюванні у фокусуєчій геометрії Брега-Брентано. В якості монохроматора використовувався встановлений на дифрагованому пучку фокусуєчий монокристал графіту. Зйомка відбувалася в діапазоні кутів $2\theta = 35\text{--}80^\circ$ методом покрокового сканування, час експозиції в точці складав 3 с. Отримані результати аналізувалися за допомогою програмного комплексу PowderCell 2.4.

Дослідження механічних характеристик матеріалу проводили методом мікроіндентування на установці Мікрон-гамма [10] при навантаженні до $F = 0,3$ Н алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки 65° , навантаження і розвантаження виконувалося автоматично протягом 30 с. Одночасно проводився запис діаграми навантаження витримки і розвантаження в координатах $F\text{--}h$. Даний прилад автоматично вираховує такі характеристики матеріалу, як твердість H і контактний модуль пружності (модуль Юнга) $E_{\text{експ}}$, у відповідності до міжнародного стандарту ISO 14577-1:2002(E).

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

В ряді робіт [11–15], що присвячено дослідженню ВЕС, спостерігали утворення σ -фази, але не пояснювали причину її виникнення. До того ж в жодній з робіт не приведено ВЕС, який би на 100% кристалізувався з утворенням структури σ -фази.

Проведеними дослідженнями встановлено, що сплав VCrMnFeCo однофазний зі структурою σ -фази типу FeCr. Проаналізувавши цю систему, можна прийти до висновку, що необхідними умовами формування високоцентропійної σ -фази є наступні:

– кожен елемент сплаву має утворювати σ -фазу в двохкомпонентній системі з будь-яким іншим елементом сплаву (для даної системи σ -фаза присутня на наступних подвійних діаграмах Cr–Fe, Fe–V, Cr–Co, Cr–Mn, Mn–V, Co–V);

– різниця атомних радіусів елементів сплаву (табл. 1) не повинна перевищувати 6 %.

Таблиця 1. Атомний радіус, кількість валентних електронів на зовнішньому рівні, тип кристалічної структури та модуль Юнга елементів, що входять до складу системи ВЕС VCrMnFeCoNi_x [13]

Елемент	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
<i>R</i> , нм	0,1314	0,1246	0,1300	0,1239	0,1250	0,1245
<i>N</i> , ел./ат.	5	6	7	8	9	10
Структура	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ГПУ	ГЦК
<i>E</i> , ГПа	140	250	194	210	200	200

Відомо, що σ -фаза в двокомпонентних системах на основі металів (з'єднання AlTa₂ та Co₂W₃) утворюється при середній електронній концентрації в межах $C = 4,33\text{--}7,2$ ел./ат., ($C = \sum_{i=1}^n c_i N_i$, де n – число компонентів сплаву, c_i – концентрація i -го елементу в % (ат.), N_i – кількість валентних електронів i -го елементу), а ГЦК-фаза починає утворюватися у ВЕС, які мають $C \geq 7,2$ ел./ат. [9]. Середня електронна концентрація вихідного сплаву VCrMnFeCo дорівнює 7,0 ел./ат. (табл. 2). Отже, для підвищення середньої електронної концентрації (і, відповідно, отримання спільного існування σ - і ГЦК-фаз) було вирішено додавати елемент, що містить велику кількість електронів на зовнішньому рівні. Таким елементом являється нікель, що містить кількість валентних електронів на зовнішньому рівні $N = 10$ ел./ат. (мідь з $N = 11$ ел./ат., як згадувалося вище, ми виключаємо внаслідок її високої ліквідації в сплаві).

Таблиця 2. Середня електронна концентрація, фазовий склад та механічні властивості ВЕС VCrMnFeCoNi_x

Сплав	Середня електронна концентрація, ел./ат.	Фазовий склад, % (ат.)		Механічні властивості		
		σ	ГЦК	Твердість, ГПа	Модуль Юнга	
					$E_{\text{експ}}$	$E_{\text{теор}}$
VCrMnFeCo	7	100	0	12±0,5	145±4,35	198,80
VCrMnFeCoNi _{0,5}	7,27	100	0	11±0,5	148±4,44	198,85
VCrMnFeCoNi	7,47	68	32	9,1±0,5	140±4,2	198,90
VCrMnFeCoNi _{1,5}	7,69	16	84	5,4±0,3	134±4,02	199,0
VCrMnFeCoNi ₂	7,85	0	100	3,6±0,2	131±3,93	199,10
VCrMnFeCoNi _{2,5}	7,99	0	100	3,7±0,2	130±3,90	199,20
VCrMnFeCoNi ₃	8,13	0	100	4,1±0,3	144±4,32	199,25

Для первинної оцінки пластичних властивостей зразки після виплавки були протестовані динамічним навантаженням (молотковою пробою). По величині вм'ятини візуально оцінювали здатність матеріалу до пластичної деформації. Зразки VCrMnFeCo та VCrMnFeCoNi_{0,5} розкололися (злам був подібним до зламу сірого чавуну), на сплавах VCrMnFeCoNi₁ і

$\text{VCrMnFeCoNi}_{1,5}$ вм'ятин майже не залишилося, решта показали високу здатність до пластичної деформації. Шліфування та полірування зразків VCrMnFeCoNi_x (де $x = 0, 0,5, 1, 1,5$) відбувалося досить складно, сплави VCrMnFeCo та $\text{VCrMnFeCoNi}_{0,5}$ після тривалого полірування мали матову поверхню. В сплавах, в яких $x \geq 2$, шліфи виготовлялися без ускладнень.

На рис. 1 представлено рентгенограми литої системи ВЕС VCrMnFeCoNi_x з різним вмістом нікелю. Фазовий склад даного ВЕС суттєво змінюється з додаванням нікелю. При $x = 0-0,5$ система повністю кристалізується з утворенням структури σ -фази (типу FeCr) з параметрами ґраток $a = 0,8844$, $c = 0,4570$ та $a = 0,8853$, $c = 0,4582$ нм відповідно. Для них співвідношення c/a знаходиться в інтервалі $0,517-0,518$, що практично співпадає з співвідношенням c/a ($\sim 0,516$) для подвійних та потрійних σ -фаз. Спільне існування σ -фази та ГЦК-твердого розчину спостерігається на рентгенограмах зразків $x = 1,0$ та $x = 1,5$ (див. рис. 1). Кількість ГЦК-твердого розчину в цих зразках пропорційне вмісту нікелю (див. табл. 2). При $x \geq 2$, за даними дифрактометричного експерименту, система повністю кристалізується з утворенням твердого розчину з ГЦК-структурою.

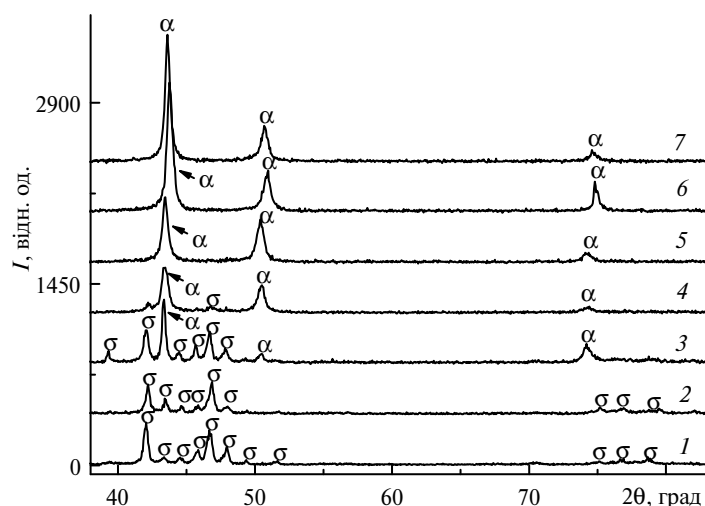


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи VCrMnFeCoNi_x , в залежності від вмісту Ni: $x = 0$ (1), $0,5$ (2), $1,0$ (3), $1,5$ (4), $2,0$ (5), $2,5$ (6), $3,0$ (7) (монохроматичне $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання); α – ГЦК-фаза, σ – σ -фаза.

Кінетика зміни масового співвідношення фаз в литих сплавах системи VCrMnFeCoNi_x показана на рис. 2. Видно, що при зміні вмісту нікелю від $x = 0,5$ до $x = 2,0$ кількість σ -фази зменшується від 100 % до нуля. Отже, інтервал спільного існування ГЦК- і σ -фаз і є найбільш цікавим для створення матеріалу з необхідними пластичними, міцнісними та зносостійкими властивостями.

На рис. 3 показано мікроструктуру сплавів з вмістом нікелю $0-0,5$ моль в литому стані. Сплави VCrMnFeCo і $\text{VCrMnFeCoNi}_{0,5}$ мають звичайний характер кристалізації, в них відсутні характерні для лиття дендритні структури. Не дивлячись на те, що дифрактометричний аналіз показав у цих зразках утворення σ -фази, на зображених мікроструктурах не спостерігається ліквідації та неоднорідностей. Це говорить про те, що при даних концентраціях в σ -фазі добре розчиняються всі елементи сплавів з вмістом нікелю від нуля до

0,5 моль. На даних мікроструктурах при збільшенні $\times 300$ добре спостерігаються місця викришування (як відзначалося вище, дані зразки є твердими та крихкими).

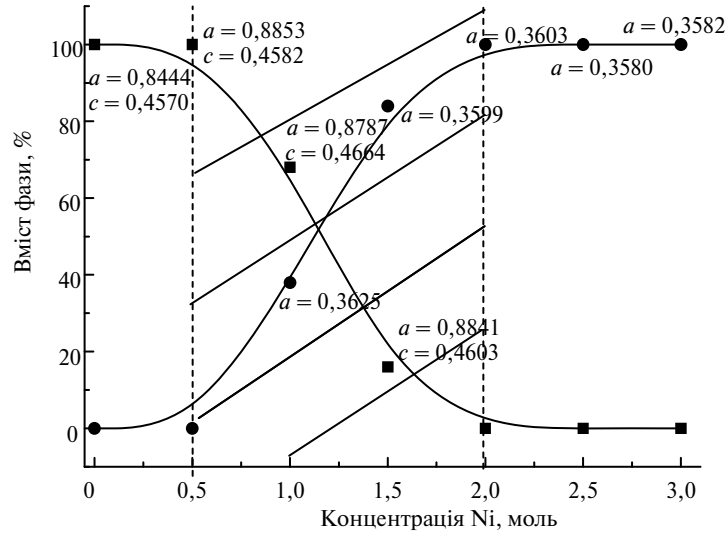


Рис. 2. Зміна масового співвідношення σ - (■) і ГЦК- (●) фази в залежності від вмісту Ні в литих сплавах VCrMnFeCoNi_x (біля точок вказані значення періодів ґраток фаз, нм).

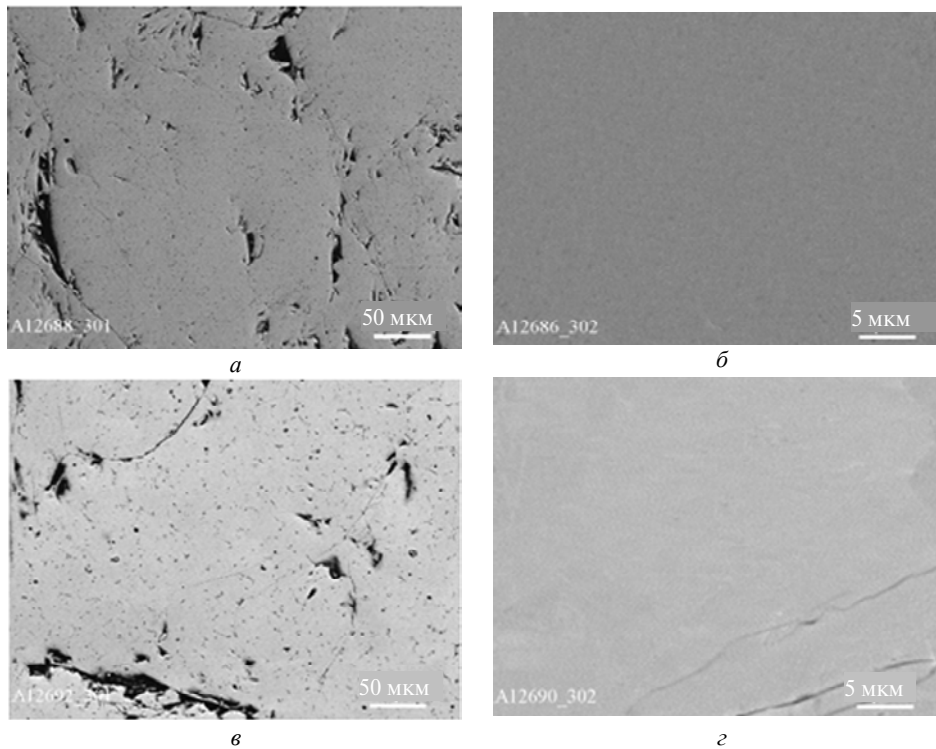


Рис. 3. Мікроструктура у відбитих електронах сплавів VCrMnFeCo (а, б), $\text{VCrMnFeCoNi}_{0,5}$ (в, з); $\times 300$ (а, в), $\times 3000$ (б, з).

Сплав VCrMnFeCoNi , за даними рентгенофазового аналізу, має дві фазові складові. Для визначення характеру розподілу елементів між фазами була досліджена його мікроструктура в рентгенівському випромінюванні. Проте, на жодній з мікроструктур ці фази не розрізняються (рис. 4). Зйомка в рентгенівському випромінюванні показала, що всі елементи рівномірно розподілені в площині шліфа. Додатковий EDS-аналіз, який здійснювали в різних місцях за допомогою енергоаналізатора мікроскопу PEM-106I, підтвердив вищесказане – зразок однорідний по всій площині шліфа і його хімічний склад відповідає заявленому. Твердий розчин з ГЦК-структурою та σ -фаза мають різну кристалічну будову, не дивлячись на це, атоми усіх елементів даного сплаву в литому стані рівномірно розподіляються між ґратками цих структур. На мікроструктурі $\text{VCrMnFeCoNi}_{1,5}$ (рис. 5) з'являється ледь помітний контраст між виділеннями σ -фази та матрицею, що асоціюється з твердим розчином на основі ГЦК-структури. Виділення σ -фази рівномірно розподілені в матриці сплаву та мають середній діаметр близько 5 мкм. Такі структури характерні для зносостійких матеріалів. EDS-аналіз показав, що σ -фаза дещо збагачена Cr, в той час як ГЦК-твердий розчин збагачений нікелем (табл. 3). Це підтверджує припущення авторів про те,

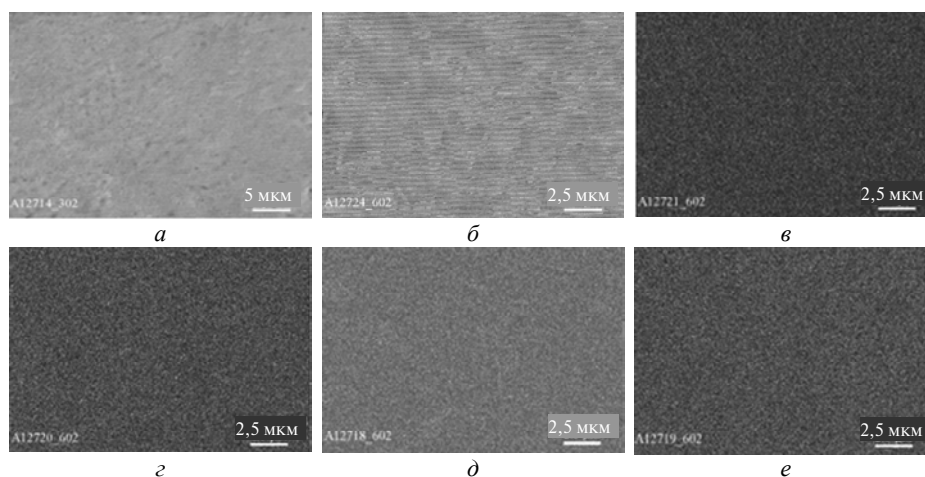


Рис. 4. Структура литого сплаву VCrMnFeCoNi_1 у відбитих електронах (а, б) і у характерному випромінюванні Co (в), Cr (z), Ni (d), Mn (e); $\times 3000$ (а), $\times 6000$ (б–е).

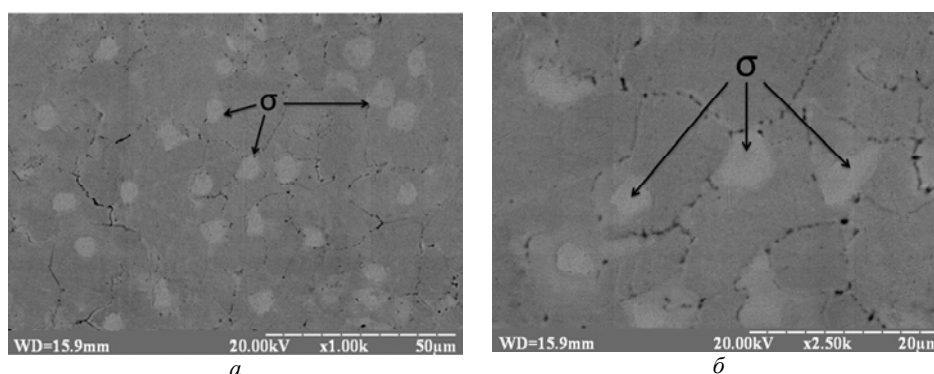


Рис. 5. Мікроструктура у відбитих електронах сплаву $\text{VCrMnFeCoNi}_{1,5}$ в литому стані; $\times 1000$ (а), $\times 2500$ (б).

що саме нікель внаслідок великої кількості електронів на зовнішньому рівні сприяє утворенню в даній системі ГЦК-твердого розчину. По границям зерен спостерігаються чорні включення. Оскільки EDS-аналіз не виявив різниці в хімічному складі між цими включеннями та матрицею, то ймовірно ці включення є порами. Мікроструктури усіх наступних зразків є однорідними та однаковими (рис. 6).

Таблиця 3. Шихтовий склад зразка VCrMnFeCoNi_{1,5} та EDS-аналіз його фаз

Елемент	Склад елементів в шихті, % (ат.)	Фазовий склад, % (ат.)	
		ГЦК	σ
V	15,4	14,1	14
Cr	15,4	15	21
Mn	15,4	15	15,8
Fe	15,4	15	15
Co	15,4	15,9	15,2
Ni	23	25	19

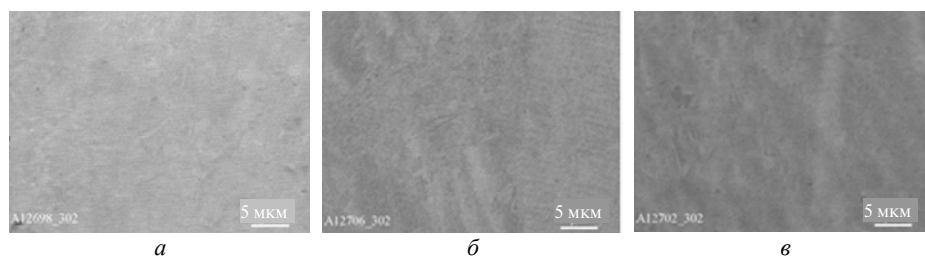


Рис. 6. Мікроструктура у відбитих електронах литих сплавів: VCrMnFeCoNi₂ (а), VCrMnFeCoNi_{2,5} (б), VCrMnFeCoNi₃ (в); ×3000.

На рис. 7 представлені значення мікротвердості H та модуля Юнга $E_{\text{експ}}$ досліджуваних сплавів у всьому інтервалі зміни концентрації нікелю. Мікротвердість зменшується по мірі збільшення вмісту нікелю до значення $x = 2$, а далі залишається майже постійною на рівні $\sim 3,5\text{--}4$ ГПа. Зміна експериментального модуля Юнга не носить монотонний характер, а має максимум і мінімум при концентраціях нікелю 0,5 та 2,5 моль. Також варто відмітити велику (близько 1,5 рази) відмінність між експериментальним значенням величини модуля Юнга $E_{\text{експ}}$ та теоретичним $E_{\text{теор}}$ (див. табл. 2), розрахованими за правилом суміші (законом Вегарда) $E_{\text{теор}} = \sum_{i=1}^n c_i E_i$, де n – кількість елементів, c_i – концентрація i -го елемента в % (ат.), E_i – модуль Юнга i -го елемента.

ВИСНОВКИ

Нікель, що введено в систему VCrMnFeCoNi_x в кількості 0,5 моль, входить в кристалічну ґратку σ-фази, при цьому дещо знижується твердість сплаву та зростає модуль Юнга. При подальшому збільшенні вмісту нікелю системі VCrMnFeCoNi_x енергетично більш вигідно кристалізуватися з спільним утворенням σ-фази та твердого розчину з ГЦК-структурою. При цьому утворюю-

ється композитний матеріал з пластичною матрицею (фаза з ГЦК-структурою) та твердою армуючою речовиною (σ -фаза), що рівномірно розподілена в об'ємі матриці.

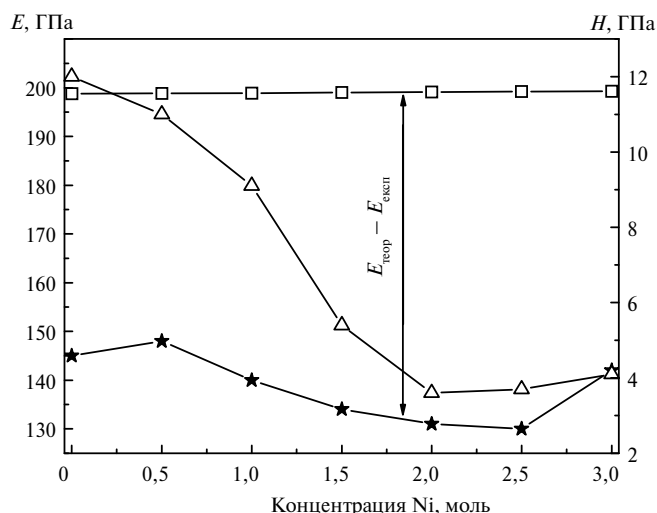


Рис. 7. Концентраційна залежність мікротвердості H (1) і модуля Юнга $E_{\text{експ}}$ (2), $E_{\text{теор}}$ (3) для сплавів VCrMnFeCoNi_x .

Змінюючи вміст нікелю в системі VCrMnFeCoNi_x , можна досягти будь-якого співвідношення між матрицею та армуючою фазою, що дозволить підібрати для заданих умов зношування оптимальні поєднання пластичних властивостей та зносостійкості отриманого матеріалу. При цьому всі фази системи VCrMnFeCoNi_x є хімічно однорідними, кожен з елементів входить до складу матриці та армуючої фази, що забезпечує високу жароміцність та корозійну стійкість сплаву.

Исследовано влияние никеля на фазовый состав, микроструктуру и твердость высокоэнтропийных сплавов VCrMnFeCoNi_x ($x = 0-3$). Структура литой системы состоит с ГЦК-твердого раствора и σ -фазы, причем обе фазы являются многокомпонентными. Увеличение содержания никеля снижает объемную долю σ -фазы. Микротвердость сплавов уменьшается от 12 ГПа при $x = 0$ до 4,1 ГПа при $x = 3$ в результате уменьшения количества твердой σ -фазы.

Ключевые слова: *сигма-фаза, кристаллическая структура, твердый раствор, микротвердость.*

Effects of nickel content on phase composition microstructures and microhardness of VCrMnFeCoNi_x high-entropy alloys ($x = 0-3$) were investigated. The cast structure of VCrMnFeCoNi_x consists of FCC and σ phases, both being multi-element solid solutions. Increasing nickel content decreases the volume fraction of σ phase. The alloy microhardness decreases from 12 GPa at $x = 0$ to 4,1 GPa at $x = 3$ as a result of decreasing amount of hard σ phase.

Keywords: *sigma phase, crystal structure, solid solutions, microhardness*

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails // Curr. Sci. – 2003. – **85**, N 10. – P. 1404–1406.
2. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – **375–377**. – P. 213–218.

3. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Упрочнение и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 2. – С. 5–20.
4. Hsu Y.-J., Chiang W.-C., Wu J.-K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5 % sodium chloride solution // Mater. Chem. Phys. – 2005. – **92**. – P. 112–117.
5. Zhou Y. J., Zhang Y., Wang F. J. et al. Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid-solution alloy // J. Alloys Compd. – 2008. – 466. – P. 201–204.
6. Ren B., Liu Z. X., Li D. M. et al. Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system // Ibid. – 2010. – **493**. – P. 148–153.
7. Tung Ch.-Ch., Yeh J.-W., Shun T.-T. et al. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // Mater. Lett. – 2007. – **61**. – P. 1–5.
8. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Новый класс материалов-высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. – 2013. – **18**, вып. 4. – С. 1938–1940.
9. Горбань В. Ф., Назаренко В. А., Даниленко Н. И. и др. Влияние деформирования на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава Fe₂₅Cr₂₀Ni₂₀Co₁₀Mn₁₅Al₁₀ // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 9. – С. 2–6.
10. Игнатович С. Р., Закиев И. М. Универсальный микро/нано-индендометр “Микронгамма” // Заводская лаборатория. – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
11. Juan Ch.-Ch., Hsu Ch.-Y., Tsai Ch.-W. et al. On microstructure and mechanical performance of AlCoCrFeMo_{0.5}Ni_x high-entropy alloys // Intermetallics. – 2013. – **32**. – P. 401–407.
12. Hsu Ch.-Y., Sheu T.-Sh., Yeh J.-W., Chen S.-K. Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni high-entropy alloys // Wear. – 2010. – **268**. – P. 653–659.
13. Hsu Ch.-Y., Juan Ch.-Ch., Wang W.-R. et al. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2011. – **528**. – P. 3581–3588.
14. Tsai M.-H., Yuan H., Cheng G. et al. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high-entropy alloy // Intermetallics. – 2013. – **33**. – P. 81–86.
15. Praveen S., Murty B. S., Kottada R. S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 2012. – **534**. – P. 83–89.

Ин-т проблем матеріалознавства

Надійшла 24.04.14

ім. І. М. Францевича НАН України

Національний технічний ун-т України

“Київський політехнічний інститут”

Сумський державний ун-т