

СВС ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ. НОВЫЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.Н. Санин*, В.И. Юхвид, Д.М. Икорников, Д.Е. Андреев, В.Н. Борщ, Д.Ю. Ковалев, Н.В. Сачкова.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* svn@ism.ac.ru

Многокомпонентное легирование широко используется при разработке многих материалов эксплуатируемых в экстремальных (повышенных температурах и нагрузках) условиях, в частности, жаропрочных сплавов на железной и никелевой основе. В последние годы к многокомпонентным сплавам возник дополнительный интерес, связанный с обнаружением малоисследованных ранее композиций легирующих элементов и основы, находящихся в эквипотенциальной концентрации [1, 2]. Неизбежное повышение вклада в образование таких систем со стороны энтропии смешения привело к тому, что их стали называть высокоэнтропийными сплавами (ВЭС), включающие не менее 5 основных элементов, каждый в большой концентрации (от 5 до 35 атом. %) [3, 4].

В настоящее время имеются результаты фундаментальных и экспериментальных исследований, демонстрирующие уникальные физико-механические свойства ВЭС и существенно расширяющие области применения современных металлических материалов [5–7].

ВЭС при правильном подборе элементов [8, 9] имеют простые кристаллические структуры, демонстрируют высокую термостабильность, прочность, устойчивость к износу и коррозии [7]. В настоящее время весь спектр таких материалов и их возможных свойств не раскрыты [10]. Большинство исследований ВЭС сосредоточены на выяснение зависимости микроструктура–свойства. Незначительное внимание уделено изучению и разработке новых методов получения ВЭС. Однако получение таких многокомпонентных сплавов является сложной научно-технологической задачей. Важнейшим технологическим фактором, обеспечивающим получение полиметаллических высокоэнтропийных сплавов в твердом состоянии, является высокая степень гомогенизации сплава по химическому составу, а также достаточно высокая скорость охлаждения сплава в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам,

приводящим к образованию химических соединений, то есть к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешения.

В настоящей работе для получения литых ВЭС впервые был использован метод получения литых материалов в режиме горения получивший название «СВС-технология высокотемпературных расплавов» или «СВС-металлургия» [11, 12]. Использование высокоэкзотермических СВС-составов термитного типа позволяет реализовать температуры достаточные для получения расплавов продуктов горения (свыше 2500 °С) и как следствие – получение литых продуктов синтеза (в виде слитков).

Для приготовления экзотермических составов использовали оксиды металлов (Ni, Cr, Fe, Mn и Co) и активный восстановитель – Al. Общая схема процесса синтеза литых сплавов методами СВС-металлургии описана в работе [11].

Таблица 1. Расчетный состав исследуемых сплавов.

Расчетный состав, вес. %	Ni	Cr	Co	Fe	Mn	Al
NiCrCoFeMnAl _{0,2}	20,6	18,2	20,7	19,6	19,3	1,6
NiCrCoFeMnAl _{0,6}	19,9	17,6	20,0	18,9	18,6	5,0
NiCrCoFeMnAl _{1,0}	19,0	17,3	19,1	18,1	17,8	8,7
NiCrCoFeMnAl _{1,2}	18,7	16,5	18,8	17,8	17,5	10,7
NiCrCoFeMnAl _{1,6}	17,8	15,8	17,9	17,0	16,7	14,8
NiCrCoFeMnAl _{2,0}	16,9	15,0	17,0	16,0	15,8	19,3

Эксперименты были проведены на центробежной СВС-установке [12] под воздействием перегрузки от 10 до 60g, которая в свою очередь является мощным инструментом управления процессами горения и формирования продуктов синтеза. Воздействие перегрузки на стадии горения позволило подавить разброс продуктов в процессе горения, реализовать интенсивное перемешивание расплава над фронтом горения и получить высокую конверсию исходной смеси во фронте горения. На стадии гравитационной сепарации и охлаждения воздействие перегрузки позволило реализовать высокий выход металлической фазы в слиток (*близкой к расчетному*), удалить газообразные продукты из него и способствовало выравниванию химического состава по объёму слитка ВЭС, что очень важно для синтеза полиметаллических сплавов.

Масса исходной смеси для сжигания во всех экспериментах была постоянной и составляла 150 гр. Полученные после синтеза слитки ВЭС имели массу 100±10гр. (в

зависимости от состава и условий синтеза). Фазовый анализ синтезированных сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific). Структурные составляющие исследовали на сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Для увеличения контраста и выявления наноструктурных составляющих сплавов их обрабатывали 5% раствором азотной кислоты с последующей нейтализацией раствора.

Визуальный анализ полученных образцов (Рис. 1) показал, что во всем исследуемом диапазоне изменения состава сплавов, материал имел литой вид. При поперечном разрезе не выявлены видимые поры, пустоты или усадочные раковины

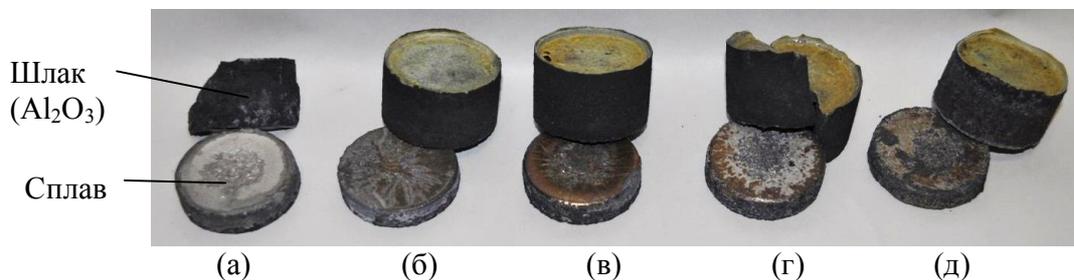


Рис. 1. Внешний вид синтезированных сплавов NiCrCoFeMnAl_x , где (а) $x=0,2$; (б) $x=0,6$; (в) $x=1,0$; (г) $x=1,2$; (д) $x=1,6$; (е) $x=2,0$.

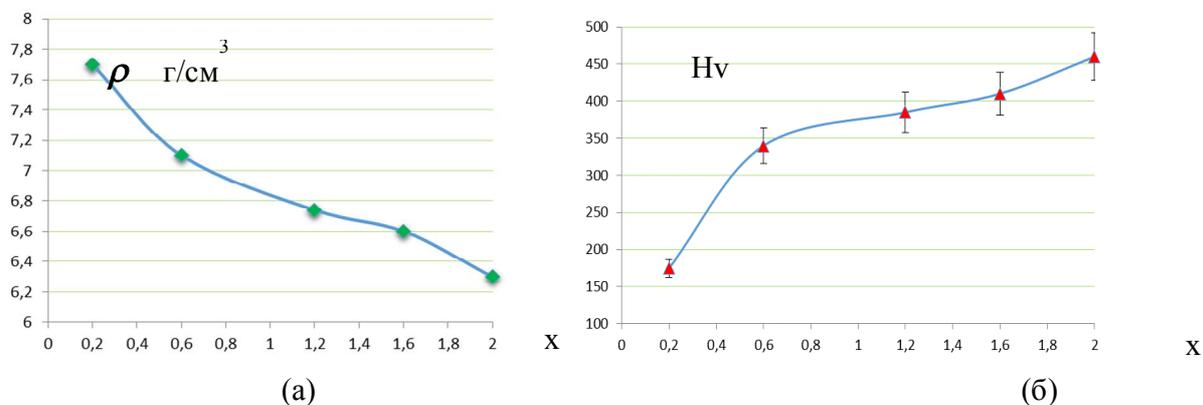


Рис. 2. Влияние концентрации Al на плотность (а) и твердость (б) сплава NiCrCoFeMnAl_x . Исследование образцов выявило, что увеличение концентрации Al в сплаве способствует заметному снижению плотности синтезируемых составов (Рис. 2а) при этом вызывает резкое (более чем в 2 раза) повышение твердости формируемых сплавов. (Рис. 2б). Такое значительное повышение твердости возможно объяснить только формированием «твердых» включений интерметаллидной фазы, что будет показано ниже.

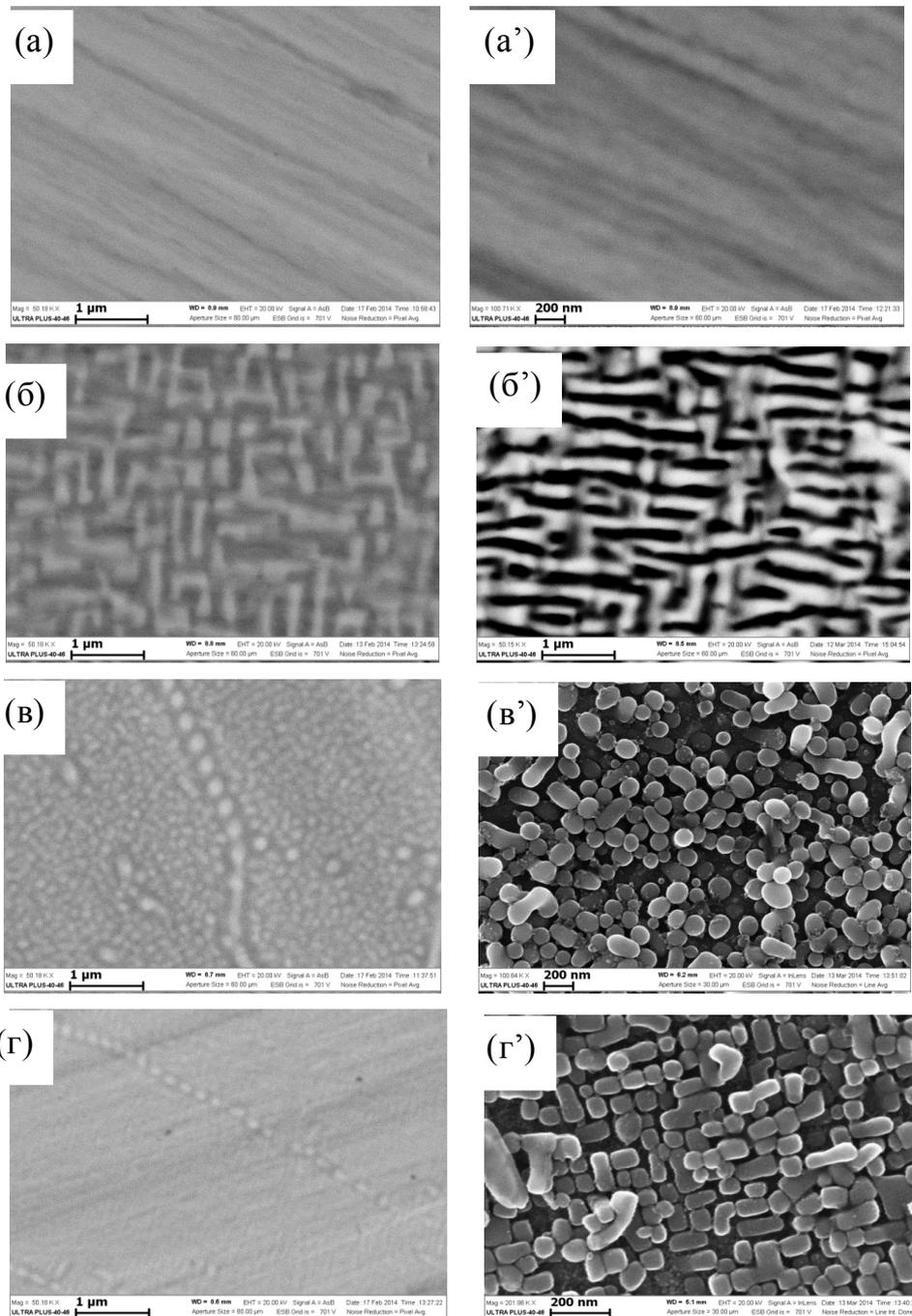


Рис. 3. Результаты исследования микроструктуры (SEM) NiCrCoFeMnAl_x сплавов, где (а, а') $x=0,2$; (б, б') $x=0,6$; (в, в') $x=1,6$; (г, г') $x=2,0$, до и после травления соответственно.

Анализ данных РФА показал что синтезированные сплавы имеют высокую чувствительность к концентрации Al на формирование фазового состава сплава. Так при низких концентрациях ($X=0,2$) формируется однофазный продукт состоящий из твердого

раствора с ГЦК решёткой. Далее ($0,6 \leq X \leq 1,2$) наблюдается формирование трехфазного продукта, состоящего из твердых растворов с ОЦК и ГЦК решёткой и твердого раствора на основе β -фазы (интерметаллида NiAl). При $X \geq 1,6$ формируется сплав, состоящий из твердого раствора с ОЦК решёткой и интерметаллида NiAl.

Результаты исследования микроструктуры (SEM) полученных сплавов представлены на рис. 3. Кислотная обработка поверхности образцов выявила, что сплавы имеют явно выраженную композиционную структуру. При этом размер структурных составляющих составлял ~ 50 – 100 нм. Локальный энерго-дисперсионный анализ состава не позволяет проводить измерения с таким масштабом структурных составляющих.

Поэтому представляло интерес выявить, что формирует матрицу и дисперсионные выделения с характерным размером ~ 100 нм. Для этого образцы подвергли длительному кислотному травлению (более суток). Результаты анализа состава до и после травления показали, что композиционная структура исследуемых составов формируется из NiAl как материал матрицы, а многочисленные дисперсионные выделения формируются из твердого раствора на основ Cr и Fe.

Анализ полученных данных позволяет сделать заключение о перспективности метода СВС-металлургии для получения металлических материалов на основе нового принципа формирования полиметаллических сплавов – ВЭС. Получен первый положительный опыт по получению высокоэнтропийных литых сплавов методами СВС-металлургии. Синтезированные сплавы NiCrCoFeMnAl_x с высоким содержанием Al (до 15 % вес.) имеют композитную структуру с наноразмерными дисперсионными выделениями, что является важным результатом для получения объёмных нано структурных материалов непосредственно в процессе литья. Это может существенно расширить базу для формирования новых материалов и способствовать созданию новых образцов техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00398_a.

Литература

- [1] B. Cantor, and others, Mater. Sci. Eng. A, 375, (2004) 213-218.
- [2] F. Otto, and others, Acta Mater., 61, (2013) 2628-2638.
- [3] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan,; T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Adv. Eng. Mater., 6, (2004) 299-303.
- [4] J.W. Yeh, Annales de Chimie Science des Matériaux, 31, (2006) 633-648.

- [5] Y. Zhang, and others, *Progr. Mater. Scien.*, 61, (2014) 1-93.
- [6] Ming-Hung Tsai, *Entropy*, 15, (2013) 5338-5345.
- [7] Daniel B. Miracle and others, *Entropy*, 16, (2014) 494-525.
- [8] J.W. Yeh, *JOM*, 65, (2013) 1759-1771.
- [9] A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, *Intermetallics*, 66, (2015) 56-66.
- [10] Z.P. Lu, H. Wang, M.W. Chen, I. Baker, J.W. Yeh, C.T. Liu, T.G. Nieh, *Intermetallics*, 66, (2015) Pages 67-76.
- [11] V. Sanin, D. Andreev, D. Ikonnikov, V. Yuxhvid, *Open Journal of Metal*, 3, (2013) 12-24.
- [12] В.Н. Санин, Д.М. Икорников, Д.Е. Андреев, В.И. Юхвид, *Известия вузов: порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 3, (2013) 35-42.