

УДК 669.245:620.187.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

© 2019 г. С. И. Синёва^{a, b, *}, Р. В. Старых^{a, b}, О. С. Новожилова^a,
А. А. Васильева^c, Д. К. Гольдвирт^d

^aСанкт-Петербургский Политехнический Университет,
195251 Россия, Санкт-Петербург, Политехническая улица, 29

^bООО “Институт Гипроникель”, 195220 Россия, Санкт-Петербург, Гражданский пр., 11

^cСанкт-Петербургский горный университет,
199106 Россия, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2

^dПАО ГМК “Норильский никель”, 663300 Россия, Норильск, Гвардейская пл., д.2

*e-mail: svetlana.sinyova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.08.2018

Настоящая работа посвящена исследованию строения и свойств сплавов многокомпонентных металлических систем Fe–Ni–Co–Cr–Cu_x и Fe–Ni–Co–Cu–Cr_x (где *x* – содержание компонента, ат. %), являющихся основой широкого класса высокоэнтропийных сплавов. В рамках работы проведены исследования синтезированных образцов с применением методов инструментального анализа (ДТА, РЭМ-РСМА, РФА), определены концентрационные и температурные границы ГЦК-твёрдого раствора.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, фазовые равновесия, Fe–Ni–Co–(Cu, Cr), термический анализ.

DOI: 10.1134/S0235010619010195

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие активно развивается направление синтеза и исследования многокомпонентных сплавов на основе пяти и более элементов, содержание каждого из которых лежит в пределах 5–35 ат. % и приближается к эквимольному соотношению [1, 2]. Показано, что подобные сплавы характеризуются высокими значениями энтропии смешения (выше 13.381 Дж/моль 1.61 R) [3, 4]. Поэтому сплавы обсуждаемой группы материалов получили название высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы). Такие сплавы представляют собой неупорядоченные твёрдые растворы, характеризующиеся искаженной кристаллической решеткой, что обуславливает комплекс их уникальных свойств: высокую твердость и пластичность, повышенную коррозионную стойкость, жаропрочность, уникальные магнитные свойства [5].

Высокое практическое применение нашли сплавы на основе системы Fe–Ni–Co–(Cu, Cr). Исследования некоторых сплавов указанной системы проведены в работах [2, 6–9]. Основной объем информации получен на основе исследования свойств и структуры сплавов в эквимольном соотношении компонентов. В рассмотренных источниках не выявлено концентрационных границ системы, позволяющих добиться формирования однофазной структуры (фазы твёрдого раствора) во всем объеме синтезируемого образца. Однако эта задача является первоочередной для синтеза высокоэнтропийных сплавов. Таким образом, целью настоящего исследования является определение композиционных и температурных границ существования твёрдых растворов в многокомпонентных системах Fe–Ni–Co–Cr–Cu_x и Fe–Ni–Co–Cu–Cr_x.

Таблица 1

Составы синтезированных сплавов

№	Содержание элементов, ат. %				
	Fe	Ni	Co	Cr	Cu
1	25	25	25	25	–
2	23.75	23.75	23.75	23.75	5
3	22.5	22.5	22.5	22.5	10
4	21.25	21.25	21.25	21.25	15
5	20	20	20	20	20
6	25	25	25	–	25
7	23.75	23.75	23.75	5	23.75
8	22.5	22.5	22.5	10	22.5
9	21.25	21.25	21.25	15	21.25

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве базовой системы для синтеза сплавов выбраны четырехкомпонентные системы Fe–Ni–Co–Cu и Fe–Ni–Co–Cr с эквимольным содержанием компонентов. К каждой из соответствующих систем добавлялось от 5 до 20 ат. % меди и хрома с шагом в 5 ат. %. Составы синтезированных сплавов приведены в табл. 1.

Для приготовления сплавов выбранных составов использовались металлы высокой чистоты. Общая масса навески для каждого сплава составила 100 мг. Полученные смеси металлов в заданном соотношении погружались в корундовый тигель, который в свою очередь был помещен в кварцевую ампулу. Ампула с навеской вакуумировалась до остаточного давления 10^{-2} атм и запаивалась. Образцы расплавлялись в индукционной печи (температура 1555–1565°C, время выдержки 15 мин).

Полученные образцы исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), рентгенофазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА). Исследования выполнены с использованием растрового электронного микроскопа Tescan TS 5130MM (Чехия) с энергодисперсионным спектрометром INCA (Oxford Instruments, UK), рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 в FeK-излучении с использованием монохроматора (кристалла графита) на первичном пучке, а также комплексной модульной установки SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750 производства компании SETARAM (Франция).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сплавы системы Fe–Ni–Co–Cr с содержанием Cu от 10 до 20 ат. % (рис. 1) и системы Fe–Ni–Co–Cu с содержанием Cr от 0 до 15 ат. % (рис. 2) характеризуются двухфазным строением.

Результаты РСМА показали, что двухфазную область формирует фаза на основе меди. Предельное содержание меди и хрома в многокомпонентном твердом растворе составляет 8.9 и 15.8 ат. % соответственно.

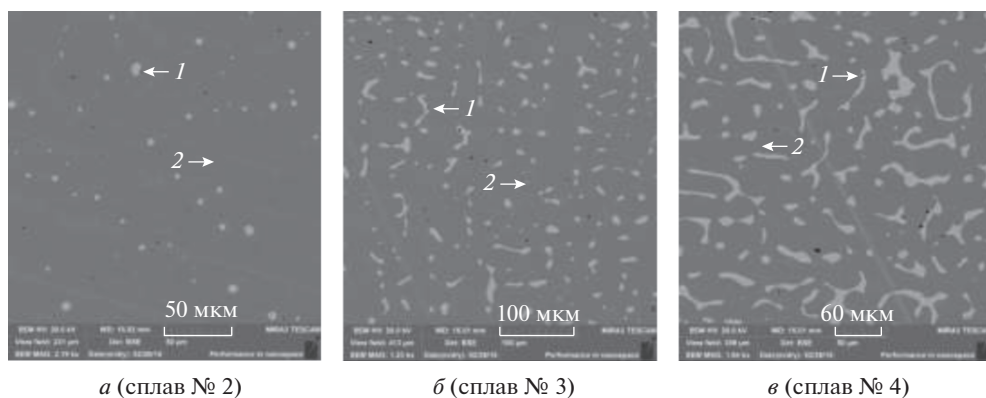


Рис. 1. Строение сплавов № 2, 3 и 4. 1 – фаза на основе меди, 2 – матричная фаза.

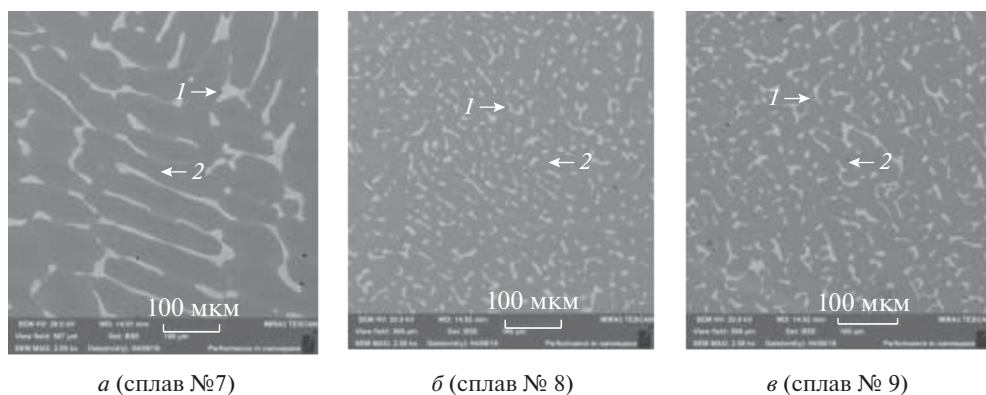


Рис. 2. Строение сплавов № 7, 8 и 9. 1 – фаза на основе меди, 2 – матричная фаза.

На рис. 2 приведена зависимость, отражающая взаимосвязь предельных содержаний меди и хрома в твердом растворе. Отмечено, что при снижении содержания хрома до 5 ат. % можно повысить растворимость меди в матричной фазе (фазе FeNiCo твердого раствора) до 17.5 ат. %. Оптимальным для синтеза ВЭСов на основе системы Fe–Ni–Co–Cu–Cr является состав (ат. %): 24Fe, 24Ni, 24Co, 14Cu, 14Cr.

Результаты РФА подтвердили данные РЭМ-РСМА, информирующие о присутствии второй фазы в ряде сплавов. Все исследованные сплавы характеризуются ГЦК-структурой.

Термический анализ также показал наличие фазы на основе меди в сплавах с содержанием меди 10 и более ат. % и в сплавах с содержанием хрома 5 и более ат. % для соответствующих систем. О наличии второй фазы на основе меди свидетельствовало присутствие низкотемпературных пиков, отвечающих плавлению фазы по перитектическому механизму при температуре 1112°C. Следует отметить, что площадь и амплитуда низкотемпературных пиков тем выше, чем выше содержание обсуждаемой фазы.

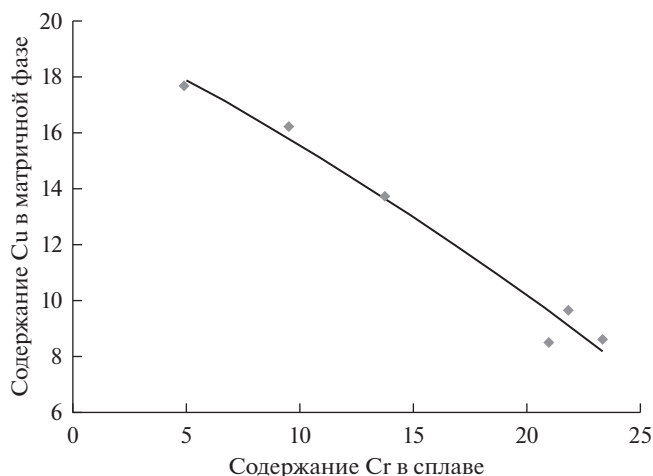


Рис. 3. Зависимость содержания меди в матричной фазе от содержания хрома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально определены температурные и композиционные границы области твердого раствора системы Fe–Ni–Co–(Cu, Cr). Отмечена взаимосвязь предельных содержаний меди и хрома в твердом растворе, предложен оптимальный состав для синтеза высокоэнтропийных сплавов рассмотренного класса. Показано, что второй фазой, выделяющейся в сплавах, является фаза на основе меди, характеризующаяся ГЦК-структурой.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-24166 и № 16-03-00987.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. **132**. P. 233–238.
2. Древаль Л.А., Агравал П.Г., Турчанин М.А. Высокоэнтропийные сплавы как материалы, имеющие в основе множество базовых элементов // *ВІСНИК Донбаської державної машинобудівної академії*. 2014. 32. № 1. С. 58–64.
3. Yiming Tan, Jinshan Li, Shaowu Tang, Jun Wang, Hongchao Kou. Design of high-entropy alloys with a single solid-solution phase: Average properties vs. their variances // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **742**. P. 430–441.
4. Zhang Y., Zhou Y.J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // *Materials Science Forum*. 2007. **561–565**. P. 1337–1339.
5. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якушенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. **83**. № 11. С. 1027–1061.
6. Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys // *Intermetallics*. 2007. **15**. № 3. P. 357–362.
7. Chun-Ming Lin, Hsien-Lung Tsai, Hui-Yun Bor. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy // *Intermetallics*. 2010. **18**. № 6. P. 1244–1250.
8. Praveen S., Murty B.S., Ravi S. Kottada. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2012. **A534**. P. 83–89.
9. Hsien-Lung Tsai, Chun-Ming Lin. Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu_{0.5} alloy at elevated temperature // *Journal of alloys and compounds*. 2010. **489**. № 1. P. 30–35.

Study of Structure and Alloys Properties of Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) System with the Use of Experimental Methods

S. I. Sinyova^{1, 2}, R. V. Starykh^{1, 2}, O. S. Novoghilova¹, A. A. Vasil'eva³, D. K. Gol'dvirt⁴

¹Saint Petersburg Polytechnic University, 195251 Russia, St. Petersburg, Polytechnic st., 29

²LLC "Gipronickel Institute", 195220 Russia, St. Petersburg, Civil Ave, 11

³St. Petersburg Mining University, 199106 Russia, St. Petersburg, Vasilyevsky Island, 21 lines, 2

⁴PJSC MMC "Norilsk Nickel", 663300 Russia, Noril'sk, Gvardeyskaya pl., 2

The work is devoted to the determination of temperature and composition area of solid solution, existed at Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) system. It is well-known, that alloys of this system are the new type of materials, characterized by high entropy of mixing. Design of high entropy alloys (HEAs) with desired properties is modern trend in materials science nowadays, and number of articles, related to the discussed topic, is constantly increasing. Authors of the current work came down to the design and analysis of HEAs from the thermodynamic point of view, based on the own experience in experimental investigation of phase diagrams of multicomponent metallic systems. Research is provided with the use of classical physico-chemical methods of phase diagram construction, namely, differential thermal analysis, electron probe microanalysis, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. During the first step of research the liquidus and solidus surface projections of the Fe–Ni–Co–Cu quaternary system have been constructed. There were defined the limits of solid-state miscibility gap and tie-lines location within the discussed miscibility gap. In such a way we defined the area of quaternary solid solution, within the volume of that the HEAs can be synthesized. The next step of research is determination of temperature and composition areas of solid solution in Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) system. The effect of addition of Cu and Cr on the structure, phase composition and properties of obtained alloys has been shown. Obtained information could be useful as basis for design of HEAs.

Keywords: high entropy alloys, HEAs, phase equilibria, Fe–Ni–Co–(Cu, Cr), heterogeneous system, thermal analysis

REFERENCES

1. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. **132**. P. 233–238.
2. Dreval' L.A., Agraval P.G., Turchanin M.A. High-entropy alloys as materials, which are based on a set of basic elements [*Vysokoentropiynnye splavy kak materialy, imeyushchiye v osnove mnozhestvo bazovykh elementov*] // *VISNIK Donbaska Power Machinery Machines Academy*. 2014. 32. № 1. P. 58–64. [Rus.].
3. Yiming Tan, Jinshan Li, Shaowu Tang, Jun Wang, Hongchao Kou. Design of high-entropy alloys with a single solid-solution phase: Average properties vs. their variances // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **742**. P. 430–441.
4. Zhang Y., Zhou Y.J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // *Materials Science Forum*. 2007. **561–565**. P. 1337–1339.
5. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. [*Struktura i svoystva vysokoentropiynnykh splavov i nitridnykh pokrytiy na ikh osnove*] // *Successes of Chemistry*. 2014. **83**. № 11. P. 1027–1061. [Rus.].
6. Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi alloys // *Intermetallics*. 2007. **15**. № 3. P. 357–362.
7. Chun-Ming Lin, Hsien-Lung Tsai, Hui-Yun Bor. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy // *Intermetallics*. 2010. **18**. № 6. P. 1244–1250.
8. Praveen S., Murty B.S., Ravi S. Kottada. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2012. **A534**. P. 83–89.
9. Hsien-Lung Tsai, Chun-Ming Lin. Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu_{0.5} alloy at elevated temperature // *Journal of alloys and compounds*. 2010. **489**. № 1. P. 30–35.