

УДК 66:621.762

DOI 10.36910/775.24153966.2024.78.15

С. Ю. Тесля, С. О. Наконечний, І. Ю. Троснікова, О. І. Юркова, П. І. Лобода

Національний технічний університет України
 “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ $W_{1,5}FeCoNi$ ЗА 25-1350 °C

Проведено отримання високоентропійного сплаву $W_{1,5}FeCoNi$ методами механічного легування, протягом 20 год. Показано, що під час отримання сплаву утворюється суміш ОЦК / ГЦК твердих розчинів та монокарбиду WC. Встановлено, що під час нагрівання сплаву $W_{1,5}FeCoNi$ від 25 °C до 1350 °C спостерігаються шість теплових реакцій. За температури 523 °C відбувається активне відновлення поверхневих оксидів атомами вуглецю. Подальший нагрів показує подвійну екзотермічну реакцію з двома напівмаксимумами за температур 608 °C та 639 °C. Показано, що висока екзотермічна реакція між компонентами ВЕСу зумовлена хімічними реакціями з утворенням фаз Лавеса. Встановлено, що за 1257 °C відбувається плавлення сплаву $W_{1,5}FeCoNi$ за рахунок утворення евтектики WC-(Fe,Co, Ni).

Ключові слова: високоентропійні сплави, механічне легування, термічний аналіз, теплові ефекти

S. Teslia, S. Nakonechnyi, I. Trosnikova, O. Yurkova, P. Loboda

THERMAL STABILITY OF HIGH-ENTROPY ALLOY $W_{1,5}FeCoNi$ AT 25-1350 °C

A high-entropy $W_{1,5}FeCoNi$ alloy was obtained by mechanical alloying methods within 20 hours. It is shown that during the production of the alloy, a mixture BCC / FCC solid solutions and monocarbide WC is formed. It was established that during heating of the $W_{1,5}FeCoNi$ alloy from 25 °C to 1350 °C, six thermal reactions are observed. Active reduction of surface oxides by carbon atoms takes place at 523 °C. Further heating shows a double exothermic reaction with two half maxima at 608 °C and 639 °C temperatures. It is shown that the high exothermic reaction between the components of the WEC is caused by chemical reactions with the formation of Laves phases. It was established that at 1257 °C the $W_{1,5}FeCoNi$ alloy melts due to the formation of WC-(Fe,Co, Ni) eutectics.

Keywords: high-entropy alloys, mechanical alloying, thermal analysis, thermal effects

Постановка проблеми. Стрімкий розвиток науки та техніки вимагає розробки більш досконалих матеріалів для високотехнологічних застосувань в машино-, авіа- ракетобудуванні [1]. Сьогоднішні матеріали повинні володіти не лише високими механічними властивостями, але й поєднувати в собі ряд хімічних, електричних, магнітних та інших спеціальних властивостей. До основних параметрів нових класів матеріалів варто віднести: 1) поєднання високої міцності та пластичності; 2) висока твердість та зносостійкість; 4) корозійна стійкість; 5) висока жароміцність [2]. Поєднання даних властивостей довгий час вдавалось забезпечувати наявними нікелевими супер-сплавами та рядом металокерамічних композитів. Проте, дані сплави мають ряд недоліків, а саме високу вартість, складний технологічний процес отримання, складність обробки, обмежену температуру експлуатації (від 1000 °C до 1100 °C) за рахунок втрати механічних властивостей, та низьку пластичність [3, 4]. Новим напрямком щодо розробки багатофункціональних матеріалів є створення тугоплавких високоентропійних сплавів (ВЕС) [5]. ВЕСи – це клас металевих матеріалів, які складаються з п'яти та більше хімічних елементів, та за рахунок високої ентропії змішування мають унікальне поєднання властивостей, якими кожен з елементів сплаву не володіє поодиночі. Незважаючи на те що композиція ВЕСів є дещо складнішою порівняно з традиційними сплавами, вдається отримати однорідну структуру твердого розчину, а не переплетену сітку інтерметалевих сполук [6].

Отримання гомогенного сплаву дозволяє на порядок збільшити комплекс фізико-хімічних властивостей. Різкий стрибок властивостей для ВЕСів обумовлений декількома факторами, а саме: 1) сповільненою дифузією атомів; 2) спотворенням ґратки; 3) ефектом «коктейлю» [7]. За рахунок названих ефектів ВЕСи володіють високою міцністю, твердістю, зносостійкістю, корозійною та окисною стійкістю [8]. Отримання тугоплавких ВЕСів в цілому асоціюється з добавками вольфраму до складу матеріалу, за рахунок розширення області механічних властивостей за підвищених температур ВЕСів [9].

Незважаючи на широке поширення, та низьку наукових робіт щодо розробки та впровадження ВЕСів, все ще лишаються невизначеними ряд питань закономірностей синтезу вольфрамівмісних ВЕСів, їх термічну стабільність, механічні властивості тощо. Оскільки більшість ВЕСів

отримуються в порошковому стані, визначення температурної стабільності та еволюції фазового складу є також важливим параметром для оптимізації процесів спікання.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Отримання ВЕСів традиційно здійснюється методами механічного легування, розпилюванням газами та електродуговим плавленням [10]. Перші два методи дозволяють отримати сплави у вигляді порошків з високою гомогенністю, що значно розширює можливості використання ВЕСів та подальшого отримання виробів з них [11]. В роботі [12] показано, що тонкі плівки MoNbTaVW демонструють високу термічну стабільність фазового складу до 1500 °С. Незважаючи на збереження фазового складу, після нагрівання ВЕСу спостерігається падіння твердості з 19 ГПа до 9 ГПа за рахунок росту зерна та зниження дефектності. Tong Li та ін. [13] показали що високоентропійний сплав $(W_{1.5}Ni_{2.25}Fe)_{95}Ta_5$, отриманий вакуумно-дуговим переплавленням, зберігає свої властивості до 800 °С. Високотемпературна міцність сплаву складає 1 ГПа та пластичність на рівні 15 %. Shengqing Gao та ін. [14] здійснювали отримання TaMoNbCrTi методом механічного легування з подальшим спіканням. Аналіз термічної стабільності передбачав запис термограм методами диференціальної скануючої калориметрії. Було показано, що під час нагрівання ВЕС проявляє ряд екзотермічних реакцій з утворенням окси-нітриду титану та фази Лавеса $Cr_2(Ta, Nb)$. Авторами роботи [15] показано вплив термічної стабільності на формування кінцевих властивостей та фазового складу MgAlSiCrFeNi. За рахунок високої реакційної здатності елементів ВЕСу на термограмах відмічаються ряди екзотермічних реакцій які несуть прямий вплив на кінетику процесу спікання та можливість отримання однофазного матеріалу на основі ОЦК чи ГЦК твердого розчину. Під час нагрівання спостерігаються утворення фаз $Al_{13}Fe_4$, Cr_5Si_3 , Mg_2Si , що може негативно впливати на процеси консолідації матеріалів.

Постановка проблеми дослідження. Виходячи з викладеного, аналіз процесів термічної стабільності ВЕСів з метою оптимізації подальшого процесу спікання є актуальним завданням.

Мета дослідження. Метою роботи був аналіз термічної стабільності високоентропійного сплаву $W_{1.5}FeCoNi$ отриманого методами механічного легування в інтервалі температур 25 – 1350 °С.

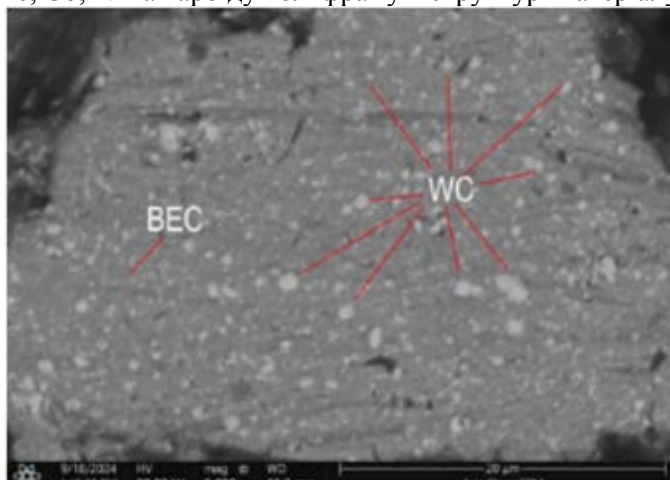
Викладення основного матеріалу. Для синтезу $W_{1.5}FeCoNi$ було обрано порошки W (99,8 %, розмір частинок 60 мкм), Fe (99,8 %, розмір частинок 60 мкм), Co (99,8 %, розмір частинок 60 мкм), Ni (99,8 %, розмір частинок 60 мкм). В роботі було проведено синтез високоентропійного сплаву $W_{1.5}FeCoNi$ методом механічного легування в планетарному млині протягом 20 год за швидкості обертання 400 об/хв. З метою уникнення контактного зварювання між частинками та розмельними тілами в середовище розмелювання було додано бензин. Мікроструктура порошків після розмелювання складається з матриці на основі високоентропійного сплаву та частинок карбіду вольфраму. Формування “in-situ” частинок карбіду може бути зумовлене високо вуглецевим середовищем розмелювання у вигляді бензину. Відповідно до фазового аналізу було встановлено наявність двох твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК кристалічних структур і рефлекси від карбіду вольфраму.

Дослідження термічної стійкості сплаву $W_{1.5}FeCoNi$ проводили методами диференціальної скануючої калориметрії за температур 25 – 1350 °С в потоці аргону. Термограма сплаву наведена на рисунку 2.

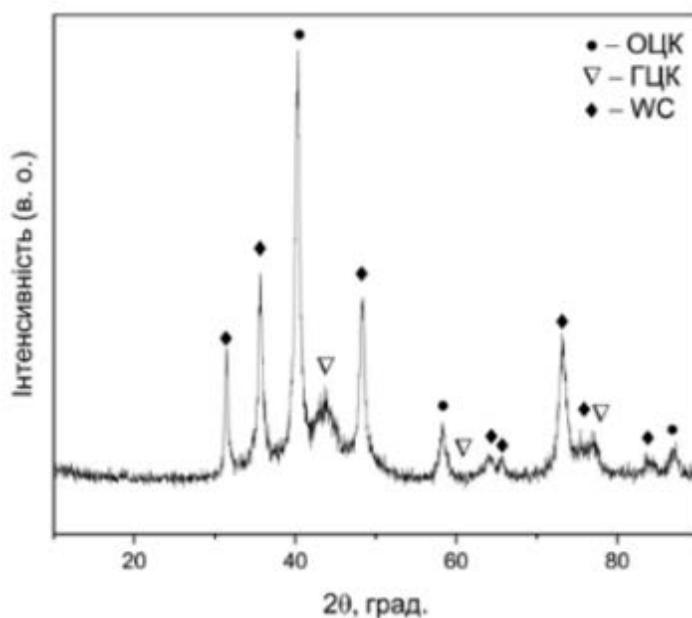
Під час нагрівання $W_{1.5}FeCoNi$ спостерігається ряд теплових ефектів (рис. 2). Перша реакція проходить за температури близько 523 °С, та має ендотермічний пік в 0,1 Вт/мг. За даної температури можливі проходження реакції відновлення поверхневих оксидів металів, особливо заліза, залишками вуглецю [16]. Вуглець може покривати мономолекулярним шаром частинки порошків після їх синтезу в середовищі бензину. Подальший нагрів сплаву до температур 600–640 °С, призводить до виникнення подвійної екзотермічної реакції з енергією 0,7 мВт/мг та 0,2 мВт/мг відповідно. В даному температурному діапазоні високоентропійні сплави можуть утворювати різноманітні фази Лавеса у вигляді інтерметалідів. Ендотермічна реакція за 886 °С, може бути зумовлена реакцією атомів вуглецю з вольфрамом та утворенням карбіди [17]. За температури 1042 °С відмічається утворення ендотермічного піку в 0,4 мВт/мг.

За даних температур ВЕСи які мають в своєму складі метали групи заліза схильні до поліморфного перетворення з ОЦК в ГЦК кристалічну ґратку [18]. Оскільки, ГЦК ґратка володіє більшою щільністю пакування атомів, то потребує вищих витрат енергії для її формування [19]. На останньому етапі спостерігається ендотермічний пік (тепловий потік складає -2,8 мВт/мг). Відповідно до даних металографічного та рентгено-фазового аналізу (рис. 1), в структурі матеріалу спостерігаються частинки карбіду вольфраму які утворились під час синтезу ВЕСу. Як відомо з

практики отримання твердих сплавів WC-Co [20], квазібінарний розріз діаграми показує наявність евтектики за температури 1250 °С. В даному випадку варто очікувати аналогічного ефекту за рахунок наявних металів Fe, Co, Ni та карбиду вольфраму в структурі матеріалу сплаву.



а)



б)

Рис. 1. Мікроструктура порошків (а) та фазовий склад (б) сплаву $W_{1,5}FeCoNi$ отриманих механічним легування протягом 20 год

Висновки.

1. Отримано високоентропійний сплав $W_{1,5}FeCoNi$ методами механічного легування протягом 20 год в середовищі бензину. Показано, що під час механічного легування відбувається утворення ОЦК та ГЦК твердих розчинів, а також частинок карбиду вольфраму.

2. Проаналізовано процеси термічної стабільності сплаву $W_{1,5}FeCoNi$ під час нагрівання в протоці аргону від 25 °С до 1350 °С. Встановлено, що сплав демонструє ряд теплових ефектів за температур: 523 °С, 608 °С, 638 °С, 886 °С, 1042 °С, 1257 °С. Найвищий екзотермічний тепловий ефект в 0,7 мВт/мг спостерігається за 608 °С та зумовлений утворенням проміжних фаз між компонентами сплаву. Найвищий ендотермічний пік плавлення ідентифіковано за 1257 °С, тепловий потік -2,8 мВт/мг. Плавлення сплаву спричинено реакцією атомів Fe, Co, Ni з частинками WC та утворенням евтектики.

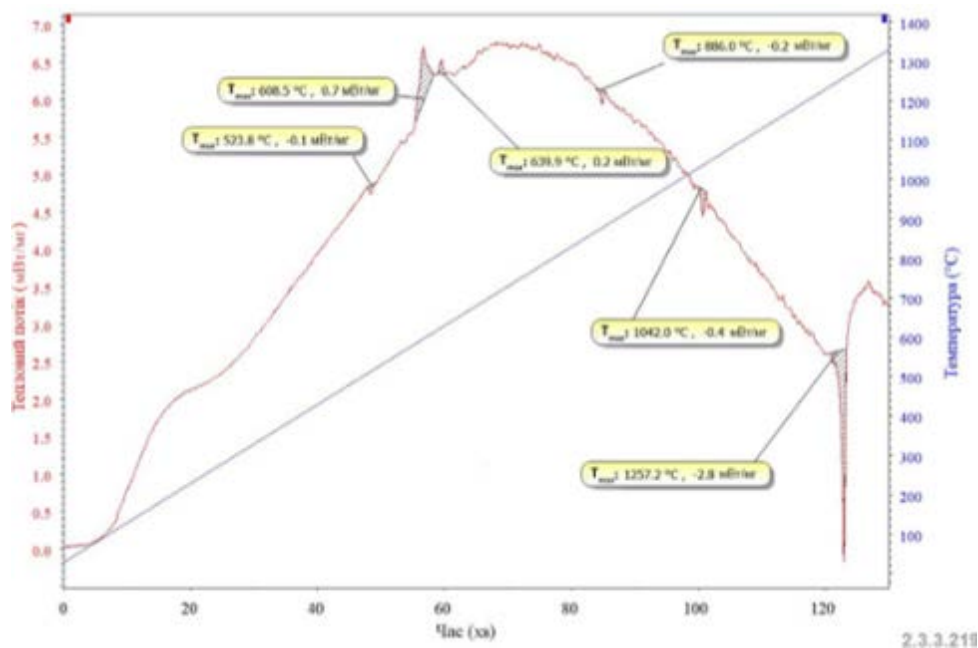


Рис. 2. Зміна теплового потоку сплаву $W_{1.5}FeCoNi$ під час нагрівання в інтервалі температур 25 – 1350 °C

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2023.03/0053, Договір № 244/0053).

Література

1. A critical review of recent advances in the aerospace materials / Rahul Soni , Rajeev Verma , Rajiv Kumar Garg [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2023. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.108>.
2. Achieving an excellent combination of strength and ductility in a single-phase metastable medium-entropy alloy [Electronic resource] / Caixia Wang, Ruixing Sheng, Dawei Zhou [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 27. – P. 3914–3922.
3. Effects of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of a Cast Nickel-Based High-Cr Superalloy [Electronic resource] / Hongguo Lu, Minghui Yang, Li Zhou [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12, no. 12. – P. 2176.
4. Study on the tensile behaviour and nano deformation mechanism of Nickel-based single crystal superalloys with γ/γ' structure at atomic scale / Zongxiao Zhu , Hongmiao Zhang , Yingpeng Xu [et al.] // Materials Today Communications. – 2024. – T. 41. – C. 110826.
5. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes / Yeh, J.W.; Chen, S.K.; Lin, S.J [et al]. Advanced Engineering Materials. – 2004. –Vol. 6, P. 299–303.
6. Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review / O. N. Senkov, D. B. Miracle, K. Chaput [et al.] // Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 33, P. 3092–3128.
7. George E. P. High-entropy alloys / Easo P. George, Dierk Raabe, Robert O. Ritchie // Nature Reviews Materials. – 2019. – Vol. 4, no. 8. – P. 515–534.
8. A comprehensive review on advances in high entropy alloys: Fabrication and surface modification methods, properties, applications, and future prospects / S. Aravind Krishna, Niveditha Noble, N. Radhika [et al.] // Journal of Manufacturing Processes. – 2024. – Vol. 109. – P. 583–606.
9. Primary radiation damage in tungsten-based high-entropy alloy: Interatomic potential and collision cascade simulations / Yangchun Chen, Xichuan Liao, Rongyang Qiu [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2023. – Vol. 585. – P. 154646.
10. Recent advances in the synthesis and fabrication methods of high-entropy alloy nanoparticles / Wenqiang Wan, Kaiming Liang, Pengyu Zhu [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – Vol. 178. – P. 226–246.
11. Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy via pre-alloyed powder / Pan Wang, Pengfe Huang, Fern Lan Ng [et al.] // Materials & Design. – 2019. – Vol. 168. – P. 107576.

12. Xia A. Thermal Stability of MoNbTaVW High Entropy Alloy Thin Films / Ao Xia, Robert Franz // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10, no. 10. – P. 941.
13. Ultra-strong tungsten refractory high-entropy alloy via stepwise controllable coherent nanoprecipitations / Tong Li, Tianwei Liu, Shiteng Zhao [et al.] // *Nature Communications*. – 2023. – Vol. 14, no. 1. – P. 1–7.
14. A novel TaMoNbCrTi refractory high-entropy alloy produced by powder metallurgy / Shengqing Gao Xiaoqiang Li, Jiafeng Fan [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2024. – Vol. 2730, no. 1. – P. 012012.
15. MgAlSiCrFeNi low-density high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering: Effect on phase evolution and thermal stability [Electronic resource] / N. Singh, Y. Shadangi, V. Shivam, N. K. Mukhopadhyay // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 875. – P. 159923.
16. Santos, D. M. High-temperature reduction of iron oxides by solid carbon or carbon dissolved in liquid iron-carbon alloy / D. M. Santos, M. B. Mourao // *Scandinavian Journal of Metallurgy*. – 2004. – Vol. 33(4). – P. 229–235.
17. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф.И. Карбиды вольфрама [Текст] / Г. В. Самсонов, В. К. Витрянюк, Ф.И. Чаплыгин. – Киев : Наукова думка, 1974. — 176 с.
18. The FCC to BCC phase transformation kinetics in an Al 0.5 CoCrFeNi high entropy alloy / J. Wang, S. Niu, T. Guo [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 710. – P. 144–150.
19. Effect of Ta addition on the structural, thermodynamic and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloys / Z. Du, J. Zuo, N. Bao, [et al.] // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9(29). – P. 16447–16454.
20. Fang Z. Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites / Z. Fang, O. Eso // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 52(8). – P. 785–791.

Рецензент: Втерковський М. Я., доктор філософії, асистент КПІ ім. Ігоря Сікорського, НН ІМЗ ім. С. О. Патона, каф. ВТМ та ПМ