ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ» НАЦИОНАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

Власов Иван Игоревич

Особенности формирования структуры и физико-механических свойств высокоэнтропийного многокомпонентного сплава на базе системы NiCoCr, полученного методами литья и аддитивных технологий

Научная специальность

2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н. Севальнёв Г.С.

Москва – 2025

Содержание Стр.

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 12

1.1. Классификация энтропийных сплавов 12

1.2. Термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов 14

1.3. Области применения энтропийных сплавов 20

1.4. Влияние лигирующих элементов на структуру и фазовый состав энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr 22

1.5. Методы выплавки высокоэнтропийных сплавов и особенности в получении 26

1.6. Выводы и постановка задачи исследования 33

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ 36

2.1. Исследуемые материалы 36

2.1.1. Выплавка слитков 36

2.1.2. Горячая деформация для получения прутков 37

2.1.3. Газовая атомизация для получения металлопорошковой композиции и селективное лазерное сплавление 38

2.2. Методы испытаний 39

2.2.1. Моделирование фазовых превращений 39

2.2.2. Теплофизические исследования 40

2.2.3. Механические испытания 40

2.2.4. Металлографические исследования 42

2.2.5. Трибологические испытания 43

2.2.6. Оценка степени деформационного упрочнения с применением модели Джонсона-Кука 44

2.2.7. Испытание на коррозионную стойкость 44

2.2.8. Исследование жаростойкости 45

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ЛИТЬЯ, ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ. 47

3.1. Расчеты конфигурационной энтропии смешивания системы NiCoCr 47

3.2. Исследования структуры и фазового состава слитков эквиатомного и эквимассового составов 50

3.3. Исследования структуры и фазового состава многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом состоянии 54

3.4. Исследования структуры и фазового состава слитка многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa с различным содержания тантала после литья 59

3.5. Исследование температурно-временных режимов на структуру и фазовый состав энтропийного сплава системы NiCoCr 62

3.6. Исследования влияния горячей деформации на структуру и фазовый состав энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe 65

3.7. Исследование структуры, фазового состава и свойств металлопорошковой композиции высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe полученного методом газовой атомизации 73

3.8. Разработка режимов синтеза методом селективного лазерного сплавления многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe 77

3.9. Исследование структуры и фазового состава многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза и термической обработки 80

3.10. Выводы по главе 3 83

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Co-Cr ПОСЛЕ ЛИТЬЯ, ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ 87

4.1. Исследование физических свойств энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr..... 87

4.2. Исследование механических характеристик трехкомпонентных энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr в эквимассовом и эквимолярном состоянии 90

4.3. Исследование механических характеристик многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом состоянии при различных температурах 93

4.4. Исследование механических характеристик многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья и термической обработки 96

4.5. Исследование механических характеристик многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и после термической обработки 99

4.6. Исследование механических характеристик многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после селективного лазерного сплавления и горячего изостатического прессования 105

4.7. Исследование влияния скорости деформации на изменение механических свойств высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe..... 108

4.8. Проведение сравнительного анализа свойств многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья, горячей деформации и селективного лазерного сплавления 112

4.9. Исследование характеристик коррозионной и жаростойкости многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe 115

4.10. Исследование механических характеристик энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa при комнатной температуре 118

4.11. Выводы по главе 4 121

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ NiCoCrWNbAlTiCRe И ВЫЯВЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ 124

5.1. Оценка степени деформационного упрочнения энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr после литья, горячей деформации и селективного лазерного сплавления в соответствии с моделью Джонсона-Кука 124

5.2. Исследование трибологических и усталостных характеристик высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях 136

5.3 Исследование электросопротивления и магнитных характеристик высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe 143

5.4. Выводы по главе 5 145

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ 147

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 149

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов диссертационной работы на предприятии АО «Оптрон» 162

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в материаловедении ставятся задачи связанные с разработкой и внедрением новых материалов, обладающих уникальными физико-химическими, механическими и специальными свойствами. Одним из таких перспективных направлений является создание энтропийных сплавов (ЭС), которые получили свое название благодаря высокой энтропии смешения, играющей ключевую роль в формировании их структуры, свойств и поведении в процессе эксплуатации.

Энтропийные сплавы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие пять и более основных элементов в эквимолярных или близких к этому соотношениях. Такой подход отличается от подхода по разработке традиционных сплавов, где один или два элемента доминируют в составе. Высокая энтропия смешения стабилизирует кристаллические структуры, такие как ОЦК, ГЦК и ГПУ, и предотвращает образование сложных интерметаллидов, что открывает новые возможности для создания материалов с улучшенными механическими и коррозионными характеристиками.

Энтропийные сплавы со средней и высокой энтропией смешения [1] проявляют уникальные свойства, такие как высокая твердость, стойкость к износу, коррозии и окислению, а также отличные механические характеристики при высоких и низких температурах. Эти материалы привлекают внимание не только фундаментальной науки, но и различных отраслей промышленности, включая авиакосмическую, энергетическую и медицинскую, где требуются материалы с высокой надежностью и долговечностью.

Особое внимание уделяется пониманию механизма формирования структуры и фазового состава, а также оптимизации состава для достижения наилучших эксплуатационных характеристик. Для этого будут использованы современные методы исследования, такие как рентгеновская дифракция,

сканирующая электронная микроскопия, а также методы механических испытаний.

Исследования в области энтропийных сплавов открывают новые горизонты в материаловедении, предлагая инновационные решения для создания материалов будущего с непревзойденными свойствами. Настоящая работа призвана внести вклад в развитие этого многообещающего направления и предложить новые подходы к разработке высокоэнтропийных материалов, способных удовлетворить растущие требования современной техники и промышленности.

Целью диссертационной работы является выявление особенностей формирования структуры и физико-механических свойств многокомпонентного высокоэнтропийного сплава на базе системы NiCoCr, полученного методами литья с применением дополнительных обработок и аддитивных технологий

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы решены **следующие задачи:**

1) Проведение расчетов и разработка состава энтропийного сплава на базе NiCoCr с высокой энтропией смешения;

2) Выбор технологических параметров и отработка технологических процессов выплавки, горячей деформации, атомизации, селективного лазерного сплавления и термической обработки многокомпонентного высокоэнтропийного сплава;

3) Исследование микроструктуры, фазового состава и свойств многокомпонентного высокоэнтропийного сплава и установление взаимосвязи формирования структуры и свойств;

4) Определение потенциальных областей применения разработанного многокомпонентного высокоэнтропийного сплава.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов и выводов в диссертационной работе обеспечена использованием современного оборудования, применением установленных методов исследований и испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ и международных стандартов, а также апробацией результатов работы с получением положительных результатов.

Научная новизна исследования

1. Разработан многокомпонентный высокоэнтропийный сплав NiCoCrWNbAlTiCRe, обладающий деформационным упрочнением и возможностью эксплуатаци при криогенных температурах без значительного снижения уровня свойств.

2. Установлено, что получение многокомпонентного энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe методом селективного лазерного сплавления позволяет формировать наиболее высокий комплекс характеристик за счет формирования гомогенной мелкозернистой структуры. Термическая обработка на твердый раствор приводит к снижению прочностных и увеличению пластических характеристик за счет увеличение размера зерна.

3. Впервые показано, что при триботехническом контактно-деформационном воздействии формирование износостойкости многокомпонентного энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe происходит за счет интенсивного деформационного упрочнения при соотношении параметров по модели Джонсона-Кука B/A > 1.

4. Показано, что снижение $\Delta\varepsilon$ с 1,4 до 0,9 % при жестком цикле нагружения при испытании на усталость приводит к активному перестроению структуры под действием усталостной нагрузки.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны технологические режимы выплавки, горячей деформации, атомизации, селективного лазерного сплавления и термической

обработки многокомпонентного высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe для получения различных полуфабрикатов.

2. За счет математических расчетов параметров в соответствии с моделью Джонсона-Кука, а также экспериментальных исследований в условиях динамического воздействия определены возможные механизмы повышения свойств многокомпонентного высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe.

3. Определены потенциальные области применения разработанного сплава:

- элементы конструкций, работающих в агрессивных средах;
- детали и узлы, работающие в условиях динамических (триботехнических и усталостных) нагрузок;
- элементы, работающие в условиях криогенных температур;
- резистивные элементы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Обоснование выбора термической обработки для оценки изменения структуры и свойств многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe.

2. Взаимосвязь формирования структуры и свойств в зависимости от способа получения и термической обработки многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe.

3. Механизм формирования износостойкости многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe.

Апробация результатов работы:

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. XVII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат»

2. 51-я Международная молодежная научная конференция «Гагаринские чтения»

3. 8-я Международная научная конференция "Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении"

4. Всероссийская конференция «Студенческая научная весна», посвящённой 85-летию со дня рождения академика И.Б. Федорова

5. 21-я конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» КМУС-2024

6. XXI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»

7. XVII Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов «Будующее машиностроения России»

8. Молодой учёный: сборник статей XI Международной научно-практической конференции

9. Современные научные исследования: теория, методология, практика. Сборник научных трудов по материалам II Международной научно-практической конференции

10. Актуальные вопросы современной науки: сборник статей XIX Международной научно-практической конференции

Личный вклад автора:

Все изложенные в диссертационной работе результаты являются оригинальными и получены автором лично или при его непосредственном участии. Личный вклад соискателя состоит в выполнении всех этапов диссертационного исследования, включающих анализ научно-технической литературы, участии в разработке экспериментальных композиций, выборе состава высокоэнтропийного сплава системы Ni-Co-Cr, участии в выборе параметров технологических процессов, технологическом сопровождении выплавки слитков, разработке режима термической обработки, выборе

технологических параметров горячей пластической деформации, выборе параметров синтеза, обработке и анализе полученных экспериментальных данных, в том числе в разработке необходимой научно-технической документации, написании научных публикаций и выступлениях с докладами на научных конференциях.

Публикации:

По результатам проведенных исследований опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в российских журналах, включенных в перечень ВАК. Общий объем работ по теме диссертации составляет 4,1875 печатных листа.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка используемой литературы из 132 наименований, содержит 162 машинописных листов текста, включая 79 рисунков, 20 таблиц и 1 приложение.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Классификация энтропийных сплавов

Энтропийные сплавы в настоящее время представляют собой новый класс материалов, в котором варьирование химического состава становится инструментом для достижения уникальных свойств. Современные исследования сосредоточены на преодолении ограничений классических критериев и использование для предсказания свойств через теоретические расчеты машинного обучения для ускоренного дизайна химического состава сплава. Однако получаемые сплавы требуют новых подходов и решений в области обработки и масштабирования для промышленного внедрения. Современные исследования по комплексу характеристик сплавов показывают[2], что энтропийные сплавы (в частности высокоэнтропийные) имеют высокие как прочностные характеристики, так и пластические, которые могут превосходить современные высокопрочные комплекснолегированные конструкционные стали (Рисунок 1).

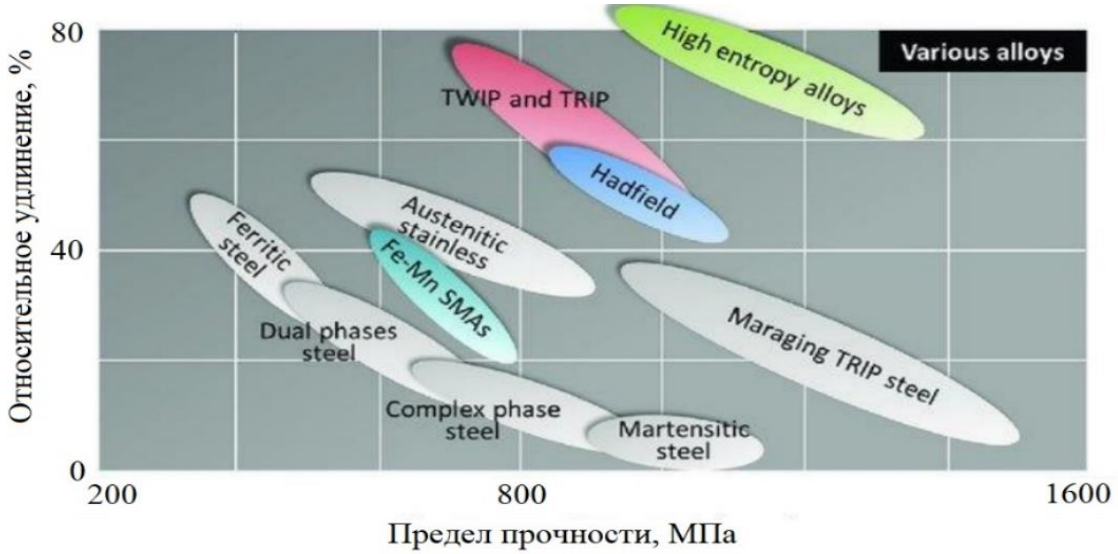


Рисунок 1. Соотношение относительного удлинения и предела прочности в различных сплавах [2]

На основе многочисленных исследований высокоэнтропийные сплавы за счет высокой конфигурационной энтропии смешения и формирования многокомпонентного твердого раствора демонстрируют высокие показатели

по прочностным и пластическим характеристикам, высокие показатели жаропрочности, биосовместимости и т. д. (Таблица 1).

Таблица 1 Системы энтропийных сплавов и формируемые свойства

Сплав	**Состав, ат.%**	**Структура**	**Отличительные свойства**
NiCoCrFeMn[3]	20/20/20/20/20	ГЦК	$\sigma_{UTS} > 500$ МПа, δ >60 %
NiCoCrFeAl[4]	20/20/20/20/20	ОЦК + B2	$H_v = 650$
MoNbTaW[5]	25/25/25/25	ОЦК	$T_{\text{пл}} = 2600$℃
TiZrNbTa[6]	25/25/25/25	ОЦК	Биосовместимость

По количеству компонентов разделяют на высокоэнтропийные [7], среднеэнтропийные [8] и низкоэнтропийные сплавы (традиционные сплавы) (Рисунок 2). Высокоэнтропийными называют сплавы, в составе которых содержится пять или более элементов в концентрации от 5 до 35 ат. % и конфигурационная энтропия ΔS_{conf} > 1,5R. Примерами таких сплавов является сплав Контора (Contor alloy) системы NiCoCrFeMn [9], сплав системы NiCoCrFeAl [4]. Среднеэнтропийными сплавами называют сплавы, система которых состоит из 3–4 элементов с конфигурационной энтропией $\Delta S_{conf} = 1 - 1{,}5R$[8]. Примером среднеэнтропийного сплава является система NiCoCr. Данная система обладает высокой прочностью около 1200 МПа и пластичностью более δ> 50% [4]. Низкоэнтропийными называют сплавы системы которых состоит из 2–3 элементов с конфигурационной энтропией $\Delta S_{conf} < 0{,}7R$, но с включением энтропийных принципов проектирования [10]. Чаще всего сплавы с конфигурационной энтропией $\Delta S_{conf} < R$ называют традиционными.

Рисунок 2. Классификация энтропийных сплавов в зависимости от конфигурационной энтропии [3].

Энтропийные сплавы обладают различной кристаллической решеткой в зависимости от основных компонентов системы:

– **ОЦК-сплавы** — это сплавы, в которых преобладают тугоплавкие элементы такие как Mo, Nb, Ta, W. Такие сплавы показывают высокие прочностные характеристики, однако имеет ограниченную пластичность [12].

– **ГЦК-сплавы** — это сплавы, в которых преобладают химически элементы Fe, Co, Ni, Cr, Mn. Такие сплавы совмещают в себе как высокие прочностные, так и пластические характеристики.

– **Аморфные сплавы** – это сплавы, которые содержат в себе элементы с различными атомными радиусами. Примером такого сплава является ZrCuNiAl[12].

По функциональному назначению сплавы различают на конструкционные и функциональные энтропийные сплавы. Конструкционные энтропийные сплавы обладают высокими прочностными и специальным свойствами [13]. Функциональные энтропийные сплавы являются сплавы с термоэлектрическими свойствами (например, BiSbTeSe), магнитные (FeCoNiGd), биосовместимые (TiZrNbTa) [6, 14, 15].

1.2. Термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов

До начала XXI века доминирующей парадигмой в материаловедении было проектирование сплавов на основе одного или двух основных

элементов с незначительными легирующими добавками. Однако в 2004 году независимые работы [1] и [16] заложили основы принципиально нового подхода. В исследовании [1] был введен термин «высокоэнтропийные сплавы» (high-entropy alloys, HEAs), основанный на гипотезе, что высокая конфигурационная энтропия ($\Delta S_{conf} \geq 1.5R$) способствует формированию простых кристаллических структур (ОЦК, ГЦК) за счет подавления образования интерметаллидов. Впоследствии был разработан сплав системы FeCoNiCrMn называемый «Сплав Контора» [16], который продемонстрировал уникальную комбинацию пластичности (>60%) и прочности (>500 МПа) при комнатной температуре.

В 2010 году концепция была расширена включением среднентропийных сплавов (medium-entropy alloys, MEAs) с 3–4 основными компонентами ($0.7R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R$), что позволило снизить стоимость материалов без потери основных свойств высокоэнтропийных сплавов [7].

Стабильность энтропийных сплавов описывается несколькими теоретическими параметрами. Одним из них является конфигурационная энтропия смешивания. Авторы в статье [17] установили, что при $\Delta S_{conf} \geq 1.5R$ вероятность образования твердых растворов превышает 90%. Однако в системах с сильными химическими взаимодействиями возможно формирование интерметаллидов, что подтверждено исследованиями [10]. Конфигурационная энтропия смешивания определяется следующей формулой (1).

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i \qquad (1)$$

где c_i - мольная доля *i*-го элемента, R – газовая постоянная.

Так же одним из теоретических параметрох является энтальпия смешивания (ΔH_{mix}). Энтальпия смешивания – это изменение энтальпии системы при образовании раствора из чистых компонентов при постоянном

давлении. Она характеризует энергетическое взаимодействие между атомами различных элементов в сплаве:

- $\Delta H_{mix} < 0$: Процесс экзотермический. Атомы притягиваются, что способствует образованию упорядоченных структур (интерметаллидов) или стабильных твердых растворов.

- $\Delta H_{mix} > 0$: Процесс эндотермический. Атомы отталкиваются, что может приводить к расслоению фаз или аморфизации.

- $\Delta H_{mix} \approx 0$: Идеальный раствор. Взаимодействия между разнородными атомами аналогичны взаимодействиям в чистых компонентах.

Основной формулой для оценки энтальпии смешивания ΔH_{mix} в бинарных системах является (2):

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i \neq j} c_i c_j \Omega_{ij} \quad (2)$$

Где:

c_i, c_j – молярные доли компонентов;

Ω_{ij} – параметр взаимодействия между элементами i и j, рассчитываемый по следующей формуле (3):

$$\Omega_{ij} = 4 * \Delta H_{mix}^{bin} \quad (3)$$

где ΔH_{mix}^{bin} – энтальпия смешивания для бинарной системы $i - j$.

Для многокомпонентных систем выражение принимает вид (4):

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} 4 c_i c_j \Delta H_{mix}^{i-j} \quad (4)$$

Например, для системы Cu-Ni ($\Delta H_{mix} \approx 0$) формируется неограниченный твердый раствор, а для системы Al-Fe ($\Delta H_{mix} = +10$ кДж/моль) наблюдается расслоение фаз.

Так же для учета термодинамических и структурных факторов авторы статьи [18] предложили критерий Ω. Он объединяет энтропийные и энтольпийные факторы, отражая баланс между тенденцией к упорядочиванию (под влиянием энтальпии смешивания) и разуппорядочиванию (под действием конфигурационной энтропии). Этот критерий описывается следующей формулой (5):

$$\Omega = \frac{T_M * \Delta S_{conf}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (5)$$

где:

T_M– средняя температура плавления компонентов;

ΔS_{conf} – конфигурационная энтропия;

ΔH_{mix} – энтальпия смешивания, рассчитанная по модели регулярных растворов.

При $\Omega \geq 1{,}1$ энтропийный фактор ($T_M * \Delta S_{conf}$) доминирует над энтольпийным ($|\Delta H_{mix}|$) что способствует формированию твердых растворов. В обратном случае, когда энтольпия смешивания преобладает, это приводит к образованию интерметаллидов или аморфных фаз [16].

Параметр Ω не учитывает локальные химические взаимодействия. Например, в системах с сильными химическими связями даже при $\Omega \geq 1{,}1$ возможно образование интерметаллидов из-за отрицательного ΔH_{mix} [19]. Так же данный параметр требует высокой точности от значений Ω_{ij} для расчетов ΔH_{mix}. Ошибки в термодинамических базах данных, могут искажать прогноз термодинамической стабильности исследуемого сплава [20]. В сплавах с Al, Mg или Li критерий Ω часто дает ложные результаты из-за аномалий в их термодинамических поведениях [19].

Для повышения точности прогноза параметр Ω используется совместно с параметром δ, который характеризует меру неоднородности атомных радиусов в многокомпонентных сплавах. Он был введен в 2011 году в работе

[21] для прогнозирования фазовой стабильности энтропийных сплавов. Чем выше параметр, тем сильнее локальные деформации решетки, что влияет на механические свойства и фазовый состав исследуемого сплава. Этот параметр рассчитывается по следующей формуле (6):

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (1 - \frac{r_i}{\sum c_i r_i})^2} \quad (6)$$

где:

c_i – молярная масса i – го элемента;

r_i – атомный радиус i – го элемента;

$\sum c_i r_i$ – средневзвешенный атомный радиус.

Эмпирически установлено [21], что при $\delta \leq 6{,}6\%$ в структуре преобладают однофазные твердые растворы (ГЦК, ОЦК). При более высоких значениях этого параметра в структуре образуются интерметаллидные или аморфные фазы из-за сильных решеточных искажений. Рост этого параметра увеличивает твёрдость сплава за счет решеточных искажений. А при высоких значения параметра $\delta > 7\%$ может возникать хрупкость сплава из-за затрудненного движения дислокаций.

Данный параметр игнорирует влияние электронной концентрации (Valence Electron Concentration, VEC) и химических связей. Например, в сплаве Al-Cu-Fe-Ni VEC> 8 стабилизирует ГЦК фазу даже при $\delta > 6{,}6\%$ [21]. Так же этот параметр рассчитывается только для комнатной температуры, при нагреве атомные радиусы и решетчатые искажения соответственно меняются. В аморфных материалах параметр δ теряет смысл из-за отсутствия дальнего порядка. При аддитивном производстве контроль δ помогает избежать трещин и пор во время процесса синтеза. Например, в сплаве Ti-Zr-Nb скорость лазерного сканирования подбирается для минимализации остаточных напряжений [22].

В статье 2022 года [12] авторами предлагается модификация параметра δ с учетом электронной концентрации. Новая модификация δ_{mod} улучшает прогноз для сплавов с переходными металлами (7):

$$\delta_{mod} = \delta(1 + \frac{|VEC - 8|}{2}) \quad (7)$$

В работе 2023 года [23] автор с помощью машинного обучения использовал 12 признаков для прогнозирования микроструктуры сплавов, точность представленной им модели составила 89%. Перечислим все параметры, которые автор использовал:

1) Средний атомный радиус;
2) Параметр δ;
3) Энтальпия смешивания ΔH_{mix};
4) Энтропия смешивания ΔS_{conf};
5) Параметр Ω;
6) Валентную электронную концепцию;
7) Среднюю электроотрицательность;
8) Отклонение электроотрицательности
9) Среднюю температуру плавления;
10) Максимальная разница атомных радиусов;
11) Количество компонентнов;
12) Отношение модулей упругости.

Варьируя вышеизложенные параметры, можно получить энтропийные сплавы с уникальными эффектами. Одним из таких является эффект замедленной диффузии (Sluggish Diffusion) [24]. Этот эффект заключается в том, что высокая химическая неоднородность в энтропийных сплавах создает энергетические барьеры для перемещения атомов. Атомы «застревают» в локальных энергетических минимумах, вызванных разницей в размерах и химических взаимодействиях. В работе [24] автор методом радиоактивных меток показывает, что коэффициент диффузии Ni в сплаве CoCrFeMnNi при

800 °C составляет D = 10^{-16} м^2/с, что на 2-3 порядка ниже, чем в чистом Ni. Авторы в статье [25] методом томографии атомного зонда выявили, что диффузия Cr в сплаве AlCoCrFeNi замедленна из-за кластеризации атомов Al.

Так же еще одним из эффектов присущий энтропийным сплавам являются искажения кристаллической решетки (Lattice Distortion). Механизм этого эффекта заключается в различии атомных радиусов элементов, которые вызывают локальные деформации кристаллической решетки, что приводит к возникновению остаточных напряжений, которые упрочняют полученный сплав. Так в работе [26] в сплаве системы AlCoCrCuFeNi рентгеновская дифракция выявила искажение до 3%, что привело к увеличению твердости на 30%. Так же в работе [2] использовали просвечивающую электронную микроскопию для визуализации искажений в сплаве системы TiZrNbTa, подтвердив, что данный эффект подавляет движение дислокаций.

1.3. Области применения энтропийных сплавов

В энтропийных сплавах с ГЦК структурой (например, NiCoCrMnFe) деформация активирует механизмы TWIP (Twinning-Induced Plasticity) и TRIP (Transformation-Induced Plasticity), которые предотвращают хрупкое разрушение сплава. В работе [27] показано, что энтропийный сплав системы NiCoCrMnFe сохраняет ударную вязкость 200 Дж/см^2 при -196°C. Исследования 2024 года [28] показали, что при добавлении бора в энтропийный сплав системы NiCoCrMnFe, улучшило его пластичность за счет нанопористой структуры.

Химическая неупорядоченность в энтропийных сплавах влияет на обменные взаимодействия между атомами, что приводит к появлению у сплава необычных магнитных свойств. Так сплав системы NiCoCrFeAl демонстрирует «мягкий» магнетизм с низкой коэрцитивной силой (<10 Э) [29]. Полученное свойство может быть применено для электромагнитных экранов. Сплав с редкоземельными металлами системы GdTbDyHo проявляет высокие показатели магнитострикции [30].

Многие энтропийные сплавы обладают радиационной стойкостью. Из-за высокой плотности дефектов и химической неоднородности происходит подавление образования вакансий и дислокационных петель под радиационным излучением. Такие сплавы могут быть использованы в качестве конструкционных материалов для термоядерных реакторов. Так сплав системы NiCrMnFe после облучения 10 dpa сохранил 90% исходной прочности [14]. В 2024 году китайские ученые смогли разработать сплав системы WTaNbZr который остается устойчивым к нейтронному облучению при 1000°C [31].

Высокие значения коррозионной стойкости является отличительной особенностью многих энтропийных сплавов. Данный эффект происходит из-за пассивации поверхности сплавов за счет спонтанного образования оксидных слоев стехиометрического состава, например, Cr_2O_3, Al_2O_3. Так у энтропийного сплава системы FeCoCrMoNi в 3% растворе соли NaCl скорость коррозии равна 0,002 мм/год, что в 10 раз ниже, чем у нержавеющей стали марки 316L [32]. Сплав системы NiCoCrAlFe устойчив к кипящей серной кислоте [15].

В настоящее время существует ряд проблем и ограничений, связанный с применением энтропийных сплавов как конструкционного материла. Одной из такой проблем является хрупкость тугоплавких металлов. Высокую прочность, которая формируется за счет тугоплавких металлов, которые часто встречаются в системах различных энтропийных сплавов, часто сопровождается низкой пластичностью. Например, сплавы на основе системы элементов W-Mo. Так же изготовление энтропийных связаны с высокими экономическими затратами в связи с содержанием в системах редкоземельных металлов таких как Nb, Ta и Co.

1.4. Влияние лигирующих элементов на структуру и фазовый состав энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr

Трехкомпонентные энтропийные сплавы системы Ni-Co-Cr привлекают к себе внимание благодаря сочетанию высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости, обусловленных их гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой [33]. Однако введение легирующих элементов (Al, Mo, Ti, Fe и др.) существенно модифицирует их микроструктуру и функциональные характеристики.

Добавление элементов с большим атомным радиусом (Al, Mo, Ti) вызывает решетчатые искажения, что подтверждается увеличением параметра решетка ГЦК твердого раствора. Например, введение Al (атомный радиус 1,43 Å) в сплав Ni-Co-Cr (средний атомный радиус 1,25 Å) приводит к локальным деформациям в кристаллической решетке способствуя к формированию дислокаций и двойниковых границ, которые повышают прочность за счет эффекта дислокационного упрочнения[34] (Рисунок 3).

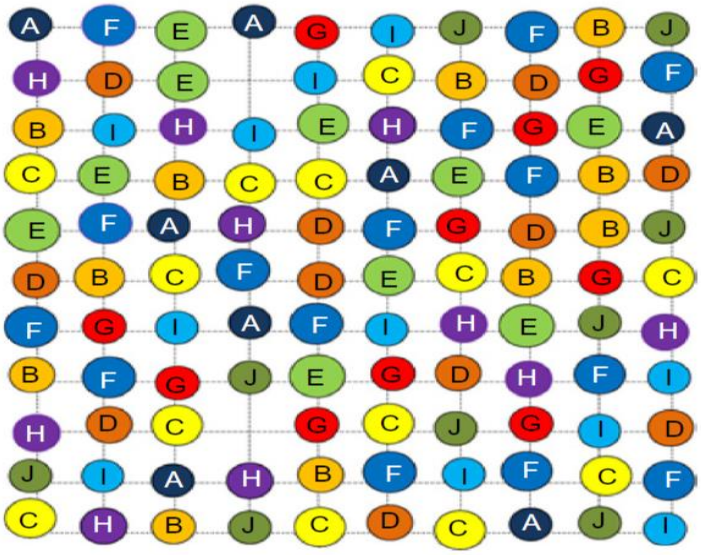


Рисунок 3. Двумерная матрица десятикомпонентного энтропийного сплава [11].

Элементы с низкой растворимостью (Ti, Nb) склонны к сегрегации на границах зерен, что подтверждается методами просвечивающей электронной

микроскопии (ПЭМ) [8]. При концентрации Ti> 5 ат. % происходит формирование упорядоченных интерметаллидных фаз (например, Ni_3Ti), что снижает пластичность, но повышает термическую стабильность [35]. Также титан взаимодействует с углеродом образуя карбиды TiC, которые упрочняют матрицу [36]. Добавление Nb> 2 ат. % индуцирует выделение топологических плотноупакованных фаз. Эти фазы стабилизируются при высоких температурах, улучшая сопротивление ползучести [37]. Введение этих элементов снижает конфигурационную энтропию смешивания из-за склонности к фазовой сегрегации. Химические соединения в виде карбидов стехиометрического состава TiC и NbC, а также интерметалидные соединения Ni_3Ti и Cr_2Nb обеспечивают дисперсное упрочнение, что повышает механические свойства сплава [38]. Однако, сегрегации Nb на границах зерен подавляет межзёренную хрупкость, частично сохраняя пластичность (12%) даже при наличии хрупких фаз [39]. Карбиды, стабилизированные Ti и Nb замедляют рекристаллизацию и рост зерен при температурах до 900°C [40]. Так же эти элементы увеличивают пассивацию сплава за счет образования оксидных пленок. Однако избыток Ti (> 7 ат. %) может провоцировать локальную коррозию из-за неоднородности структуры [41]. В связи со всем вышесказанным можно сделать вывод, что легирование тройной системы Ni-Co-Cr вызывает как положительные, так и отрицательные эффекты. Положительными эффектами являются дисперсное упрочнение, повышение термической стабильности, улучшение коррозионной стойкости. Отрицательными эффектами являются снижение пластичности, неконтролируемое образование хрупких избыточных фаз. Из чего можно сделать вывод, что эти элементы стоит вводить в сплав небольшим количеством (<3 ат. %) для нивелирования отрицательных эффектов.

Дополнительное легирование трёхфазной системы Ni-Co-Cr молибденом (Mo > 2 ат. %) индуцирует переход от однофазной ГЦК структуры к двухфазной ОЦК + ГЦК, что связано с увеличением энергии

дефектов упаковки и снижением конфигурационной энтропии смешивания [42]. Также молибден склонен к сегрегации на границах зерен, что замедляет миграцию границ и рост зерен [43]. При наличии углерода в составе сплава молибден образует термостабильные карбиды, которые упрочняют матрицу. При концентрации молибдена> 3 ат. % образуются топологические плотноупакованные фазы (σ, μ), ухудшающие пластичность [44]. Карбиды и плотноупакованные фазы повышают предел текучести сплава [45], а твердость сплава возрастает на 30–50% [46]. Наличие хрупких плотноупакованных фаз снижает пластичность до 5–10%. Однако сегрегация молибдена на границах зерен частично подавляет межзёренное разрушение [47]. Молибден замедляет диффузию и подавляет рекристализацию при темературах до 1000 °C [48]. Молибден улучшает окалиностойкость за счет формирования защитного слоя стехиометрического состава MoO_2, но при температурах больше 900 °C возможно испарение оксидов [49]. В кислых средах молибден усиливает пассивацию, образуя оксидно-гидроксидные пленки. Так же молибден снижает скорость коррозии в хлоридосодержащих растворах на 40% [50]. На основании всего вышесказанного про влияния молибдена на терхкомпонентный состав Ni-Co-Cr можно сделать вывод, что молибден увеличивает механические характеристики, термическую стабильность и коррозионную стойкость, при этом снижая пластичность.

Добавление вольфрама (W) в энтропийные сплавы системы Ni-Co-Cr существенно модифицирует их микроструктуру, фазовый состав и функциональные свойства. Вольфрам вызывает значительные искажения ГЦК-решетки Ni-Co-Cr из-за разницы в атомных радиусах (W атомный радиус 1,41 Å). Это увеличивает параметр решетки на 0,5–1,2%, что подтверждается рентгенофазовым анализом [51]. Вольфрам склонен к сегрегации на границах зерен, замедляя их миграцию и рост зерен при высоких температурах [52]. При концентрации вольфрама> 4 ат.% формируются топологические плотноупакованные фазы (σ, μ), которые снижают пластичность, но увеличивают жаропрочность [53]. В присутствии

углерода в сплаве вольфрам образует термостабильные карбиды стехиометрического состава WC и W_2C, которые обеспечивают дисперсное упрочнение [54]. Добавление 5–7 ат.% вольфрама индуцирует переход от ГЦК к двухфазной структуре ГЦК + ОЦК из-за снижения энергии дефектов упаковки [55]. Дисперсное упрочнение сплава карбидами и плотноупакованными фазами повышают предел текучести и твердость [56, 57]. Наличие хрупкой плотноупакованной фазы снижает пластичность до 3-8%, однако сегрегация вольфрама на границах зерен частично подавляет межзеренное разрушение [58]. Вольфрам замедляет диффузию и стабилизирует структуру при температуре до 1100 °C [59]. При температурах больше 800 °C вольфрам формирует защитный оксидный слой стехиометрического состава WO_3, однако его испарение выше 1000 °C может ухудшать окалиностойкость [60]. Вольфрам усиливает за счет образования оксидных пленок, снижая скорость коррозии в серной кислоте на 30% [61]. Так же добавление вольфрама снижает склонность к точечной коррозии в растворах NaCl [62, 63, 64]. На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что добавление вольфрама в трехкомпонентный энтропийный сплав системы Ni-Co-Cr увеличивает прочность, жаростойкость, термическую стабильность и коррозионную стойкость, но при этом снижает пластичность.

Рений (Re) и тантал (Ta) – тугоплавкие элементы с большими атомными радиусами (Re: 1,37 Å,Ta: 1,43 Å) и высокой химической стабильностью. Введение этих элементов в энтропийный сплав системы Ni-Co-Cr существенно модифицирует микроструктуру, фазовый состав и функциональные свойства. Тантал и рений существенно искажают ГЦК-решетку сплава Ni-Co-Cr из-за разницы атомных радиусов. Это увеличивает параметр решетки на 0,5–1,5 %, что подтверждено рентгенофазовым анализом [65]. Эти элементы склонны к сегрегации на границе зерен, подавляя их миграцию и рост при высокотемпературном отжиге [66, 67]. Тантал в присутствии углерода образует карбиды стехиометрического

состава TaC обеспечивающие дисперсное упрочнение [68]. Рений может формировать интерметаллиды, которые повышают жаропрочность [69]. Добавления рения и тантала больше 5 ат. % индуцирует переход от ГЦК к двухфазной структуре [70]. Дисперсное упрочнение повышает значения предела текучести и твердости [71, 72]. Так же добавление в трехкомпонентную систему рения и тантала повышает коррозионную стойкость и жаростойкость [73-78].

По результату всего выше сказанного можно заметить, что добавление элементов свыше 5 ат. % в систему Ni-Co-Cr приводит к переходу от ГЦК твердого раствора к двухфазной структуре ГЦК+ОЦК. Так же при этой и большей концентрации элементы начинают вступать в химические реакции с элементами основы, образуя интерметталидные фазы и хрупкие плотноупакованные фазы. Все это является следствием снижения конфигурационной энтропии смешивания и полученные сплавы уже нельзя будет считать энтропийными. Так же описанные элементы образуют карбиды, которые повышают механические свойства сплава. Вследствии чего, в сплав вместе с этими элементами стоит добавлять небольшое количество углерода для дисперсного упрочнения карбидами. Как сказано выше, небольшое добавление описанных элементов значительно повышает коррозионную стойкость в различных средах, жаростойкость и жаропрочность сплава. Из всего этого можно сделать вывод, что стоит добавлять элементы в сплав не более 1 ат. % для сохранения энтропийности и повышения механических и функциональных свойств трехкомпонентного сплава системы Ni-Co-Cr.

1.5. Методы выплавки высокоэнтропийных сплавов и особенности в получении

Выбор метода выплавки играет критическую роль в формировании микроструктуры и, следовательно, в определении конечных свойств ВЭС. Неправильный выбор может привести к образованию нежелательных фаз, сегрегации элементов и, как следствие, ухудшению механических свойств

[79]. Для получения ВЭС с желаемыми свойствами методы выплавки должны соответствовать ряду требований:

- Гомогенное смешение элементов: Равномерное распределение элементов в объеме сплава необходимо для обеспечения высокой энтропии и формирования однородной микроструктуры [80].
- Контроль температуры и скорости охлаждения: Температура расплава влияет на растворимость элементов, а скорость охлаждения определяет размер зерен и фазовый состав [16]. Быстрое охлаждение может приводить к образованию метастабильных фаз и аморфной структуры.
- Минимизация загрязнения сплава: Примеси, такие как кислород, азот и углерод, могут ухудшить свойства ВЭС [81].
- Экономическая эффективность и масштабируемость: Метод должен быть экономически выгодным и пригодным для промышленного производства.
- Контроль состава: Точный контроль химического состава сплава является ключевым фактором для достижения предсказуемых свойств.
- Управление потерями легирующих элементов: необходимо минимизировать потери легирующих элементов в процессе выплавки из-за испарения или реакции с окружающей средой.

Одним из наиболее распространенных методов выплавки ВЭС является вакуумно-дуговая плавка (ВДП). ВДП позволяет получать сплавы с высокой чистотой и контролируемым составом, что критически важно для реализации уникальных свойств ВЭС [82]. Метод основан на создании электрической дуги между электродом (обычно вольфрамовым или графитовым) и шихтой в вакуумной среде. Высокий вакуум (обычно порядка 10^{-3}–10^{-5} Па) обеспечивает удаление газов и примесей из расплава, тем самым повышая чистоту сплава. Электрическая дуга генерирует высокую температуру, достаточную для плавления даже тугоплавких элементов, входящих в состав ВЭС. Электромагнитные силы, возникающие в дуге, способствуют

перемешиванию расплава, улучшая гомогенность состава [79]. Также для улучшения гомогенности часто применяется переплавка полученного слитка.

ВДП применялась для получения жаропрочных сплавов на основе CrMnFeCoNi [7], высокопрочных сплавов на основе AlCoCrFeNiTi [83] и коррозионностойких сплавов на основе FeCrNiMnAl [84]. Также, ВДП использовали для получения сплавов с высокой твердостью на основе AlCrFeCoNi [85].

Таким образом, основными преимуществами ВДП для выплавки ВЭС являются: высокая чистота сплава, возможность плавки широкого спектра элементов благодаря высокой температуре дуги, возможность точного дозирования компонентов шихты, позволяющая получать сплавы с заданным химическим составом, а также гомогенизация расплава. Параметры процесса ВДП, такие как мощность дуги, скорость плавления, скорость охлаждения и количество переплавок, оказывают значительное влияние на микроструктуру и свойства ВЭС. Так, увеличение мощности дуги может привести к более высокой температуре расплава и, как следствие, к изменению фазового состава [7]. Скорость охлаждения влияет на размер зерна: быстрое охлаждение способствует формированию мелкозернистой структуры, что может улучшить механические свойства [83]. Многократная переплавка обеспечивает более высокую гомогенность состава и снижение ликвации, что положительно сказывается на свойствах сплава [84].

Несмотря на многочисленные преимущества, метод ВДП имеет и ряд ограничений. К ним относятся:

- Необходимость предварительной подготовки шихты: перед плавкой необходимо подготовить шихту в виде брикетов или спеченных заготовок, что требует дополнительных технологических операций.
- Возможность образования ликвации: несмотря на перемешивание расплава, в некоторых случаях может наблюдаться ликвация, особенно при выплавке сплавов с большим различием в температурах плавления компонентов.

- Ограничения по форме отливок: Получение сложных по форме отливок методом ВДП затруднено.

Вакуумно-дуговая плавка является эффективным и широко используемым методом для выплавки высокоэнтропийных сплавов. ВДП позволяет получать сплавы с высокой чистотой, контролируемым составом и гомогенной микроструктурой. Параметры процесса ВДП оказывают значительное влияние на свойства получаемых ВЭС, поэтому их оптимизация является важной задачей. Дальнейшие исследования направлены на разработку новых режимов ВДП, позволяющих получать ВЭС с улучшенными свойствами и расширенным диапазоном применения.

Вакуумная индукционная плавка (ВИП) является одним из эффективных методов получения ВЭС, обеспечивающим хороший контроль состава и высокую чистоту сплава [79]. Индукционная плавка в вакууме – это процесс плавления металла в тигле, нагреваемом переменным электромагнитным полем, создаваемым индуктором, расположенным снаружи тигля. Вакуумная среда (обычно от 10^{--20}до 10^{-50} Па) обеспечивает удаление газов и летучих примесей, предотвращая окисление и загрязнение расплава [82]. Переменное электромагнитное поле также способствует перемешиванию расплава, улучшая его гомогенность. Тигли для ВИП изготавливают из тугоплавких материалов, таких как оксид алюминия (Al_2O_3), оксид циркония (ZrO_2) или графит, выбор материала зависит от состава выплавляемого сплава.

Параметры процесса ВИП, такие как мощность индуктора, температура расплава, скорость нагрева и охлаждения, время выдержки при максимальной температуре, оказывают существенное влияние на микроструктуру и свойства ВЭС. Например, более высокая мощность индуктора и более высокая температура расплава могут способствовать лучшему растворению компонентов сплава и формированию более однородной структуры [7]. Скорость охлаждения после плавления влияет на размер зерен и фазовый состав: быстрое охлаждение может привести к образованию мелкозернистой

структуры и метастабильных фаз, что может улучшить механические свойства [83]. Исследования влияния параметров ВИП на микроструктуру и магнитные свойства ВЭС CuNiCoFeCr показали, что оптимальный режим плавки позволяет получить сплав с улучшенными магнитными характеристиками [86].

Основные преимущества ВИП для выплавки ВЭС включают в себя быстрый и точный контроль температуры расплава благодаря индукционному нагреву, хорошее перемешивание и гомогенизацию расплава, предотвращение окисления и загрязнения расплава, а также возможность выплавки широкого спектра сплавов – ВИП подходит для выплавки как тугоплавких, так и легкоплавких ВЭС. Несмотря на свои преимущества, ВИП имеет и ряд ограничений, таких как: ограничения по составу шихты (использование легко испаряющихся элементов может приводить к их потерям во время плавки); необходимость использования тугоплавких тиглей, а также относительно высокая стоимость оборудования и эксплуатации.

Электронно-лучевая плавка (ЭЛП) – это процесс плавления материала под воздействием сфокусированного пучка электронов высокой энергии в вакуумной среде. Электроны, бомбардируя поверхность материала, передают ему свою кинетическую энергию, что приводит к локальному нагреву и плавлению.

Параметры процесса ЭЛП, такие как мощность электронного пучка, скорость сканирования, скорость плавления, скорость охлаждения и вакуум, оказывают значительное влияние на микроструктуру и свойства выплавляемых ВЭС. Например, высокая скорость охлаждения, достигаемая при ЭЛП, может привести к образованию мелкозернистой структуры и метастабильных фаз, что может улучшить прочность и твердость [87]. Мощность электронного пучка влияет на температуру расплава и его химическую однородность [7]. Регулирование параметров сканирования электронного пучка позволяет контролировать форму и размеры зоны плавления, что важно для получения слитков заданной геометрии [88].

В работе [87] авторы исследовали влияние параметров ЭЛП на микроструктуру и механические свойства жаропрочного ВЭС TaNbHfZrTi. Они обнаружили, что оптимальные параметры ЭЛП позволяют получить сплав с высокой прочностью при высоких температурах. В работе [88] было изучено влияние ЭЛП на радиационную стойкость ВЭС AlCrFeMnNi и показано, что ЭЛП позволяет получить сплав с улучшенной устойчивостью к радиационному повреждению. В работе [89] исследовалась возможность использования ЭЛП для создания объемных аморфных ВЭС.

Недостатками данного метода являются высокая стоимость оборудования и эксплуатации; низкая производительность; ограничения по размеру и форме отливок.

Плазменная плавка (ПП) основана на использовании высокотемпературной плазменной дуги для плавления шихты. Плазма – это частично или полностью ионизированный газ, обладающий высокой температурой и электропроводностью. Плазма образуется в специальной горелке, где газ (например, аргон, гелий или их смеси) ионизируется под воздействием электрического поля. Плазменная дуга направляется на шихту, обеспечивая быстрый и эффективный нагрев и плавление материала. Процесс может осуществляться в вакууме или контролируемой атмосфере, что позволяет контролировать чистоту сплава и состав [82].

Основные преимущества метода ПП для выплавки ВЭС:

- Высокая температура: Плазма обеспечивает достижение высоких температур, что позволяет плавить тугоплавкие элементы и сплавы с высокими температурами плавления.
- Контролируемая атмосфера: Возможность плавки в различных атмосферах (вакуум, аргон, гелий) позволяет регулировать состав сплава и минимизировать загрязнение.
- Высокая скорость нагрева и охлаждения: ПП обеспечивает высокую скорость нагрева и охлаждения, что может приводить к формированию

мелкозернистой структуры и метастабильных фаз, улучшающих свойства материала.

- Универсальность: ПП подходит для выплавки широкого спектра материалов, включая ВЭС с различным составом.

Параметры процесса ПП, такие как сила тока, напряжение, состав плазмообразующего газа, расход газа, скорость плавления, скорость охлаждения и давление, оказывают существенное влияние на микроструктуру и свойства выплавляемых ВЭС. Например, увеличение силы тока приводит к повышению температуры плазменной дуги, что может влиять на фазовый состав сплава [90]. Состав плазмообразующего газа влияет на химический состав сплава и степень окисления легирующих элементов [91]. Скорость охлаждения определяет размер зерен и фазовый состав: высокая скорость охлаждения, достигаемая при ПП, способствует формированию мелкозернистой структуры, что может повысить прочность и твердость [7]. В работе [90] авторы исследовали плазменную плавку сплава AlCoCrFeNi, варьируя параметры процесса и обнаружили, что микроструктура сплава значительно менялась в зависимости от условий плавки. В работе [91] были изучены сверхпроводящие свойства ВЭС TiVZrNbHf, полученного методом ПП, и установлена зависимость между структурой, контролируемой параметрами плавки, и сверхпроводящими характеристиками. Авторы работы [92] провели исследование ВЭС (CrCoNi) – xCu (где x – содержание меди), полученных методом ПП, и определили влияние состава на микроструктуру и механические свойства. В работе [82] были получены тугоплавкие ВЭС методом ПП и изучены их высокотемпературные свойства. Плазменная плавка также использовалась в работе [93] для создания ВЭС для применения в условиях высоких температур.

Методы выплавки энтропийных сплавов – обширная и активно развивающаяся область науки. Анализ научно-технической литературы показал, что учёные также исследовали микроструктуру и механические

свойства сплава CoCrFeMnNi, полученного методом центробежного литья [94]; анализировали процессы селективного лазерного плавления сплава AlCoCrFeNi [95]; изучали коррозионное поведение сплава FeCrMnCoNi, полученного методом плавления в порошковой среде [96].

1.6. Выводы и постановка задачи исследования

В последние десятилетия наблюдается стремительный рост интереса к разработке и исследованию новых материалов, которые благодаря формируемой структуре могут обеспечить уникальный комплекс физико-механических характеристик [1, 16, 97, 98, 99]. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка и исследование энтропийных сплавов (ЭС) или сплавов с высокой энтропией смешения [100, 101, 102, 103]. Эти материалы реализуют новые перспектив в современном материаловедении, предлагая необычные комбинации физико-механических свойств, которые делают их чрезвычайно привлекательными для различных инженерных и технологических приложений.

Энтропийные сплавы представляют собой многокомпонентные системы, в которых пять или более элементов смешиваются в равных или близких к равным молярных соотношениях, что приводит к формированию простых кристаллических структур, часто типичных для чистых металлов или гомогенных сплавов с основным матричным компонентом. Высокая энтропия смешения в этих системах способствует образованию твердых растворов без образования избыточных фаз и интерметаллидных соединений, что является ключевым фактором, определяющим их уникальные свойства [104, 105, 106, 107, 108].

Высокоэнтропийные сплавы демонстрируют достаточно высокую прочность наряду с высокой пластичностью, коррозионной стойкостью и термической стабильностью, что делает их перспективными материалами для использования в экстремальных условиях, таких как высокие температуры, агрессивные среды и высоконагруженные состояния [109]. Кроме того, возможность тонкого регулирования состава и микроструктуры этих сплавов

позволяет настраивать их свойства под конкретные применения, что еще больше расширяет круг потенциальных использований.

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в понимании свойств и поведении энтропийных сплавов, ряд фундаментальных вопросов и практических задач остается нерешенным. В частности, более глубокое понимание взаимосвязи между составом, микроструктурой и свойствами этих материалов имеет решающее значение для их дальнейшего совершенствования и целенаправленного использования в конкретных узлах агрегатов машиностроительной отрасли.

В настоящее время за рубежом активно развивается направление по разработке энтропийных сплавов и их применении для изготовления деталей, работающих при температурах выше 1000 °С. Одним из ярких примеров является разработка нового высокоэнтропийного сплава марки GRX-810 [109, 110, 111], который обеспечивает более высокие характеристики прочности и ползучести при температуре 1093 °С в сравнении с современными жаропрочными оксидно-упрочняемыми сплавами. Основным направлением применения данного сплава является производство деталей методом аддитивных технологий с целью обеспечения равномерной структуры с высоким комплексом физико-механических характеристик и термической стабильности.

В настоящие время в России для изготовления агрегатов и узлов машин, работающих в агрессивных средах и/или при высоких температурах (> 900 °С) разрабатываются никелевые жаропрочные суперсплавы. Так как энтропийный сплав на основе системы Ni-Co-Cr обладает ГЦК решеткой который может проявлять как TRIP [112-114] и TWIP [115-118], так и эффекты, что может значительно повысить его износостойкость по сравнению с жаропрочными никелевыми суперсплавами. По мимо исследований высокоэнтропийных сплавов на основе системы Ni-Co-Cr существует необходимость получения полуфабрикатов, а в следствии этого

разработка технологии литья, горячей пластической деформации, горячей атомизации и синтеза.

В связи со всем вышесказанным **целью** данной работы является: Выявление особенностей формирования структуры и физико-механических свойств многокомпонентного высокоэнтропийного сплава на базе системы NiCoCr, полученного методами литья с применением дополнительных обработок и аддитивных технологий

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1) Проведение расчетов и разработка состава энтропийного сплава на базе NiCoCr с высокой энтропией смешения;

2) Выбор технологических параметров и отработка технологических процессов выплавки, горячей деформации, атомизации, селективного лазерного сплавления и термической обработки многокомпонентного высокоэнтропийного сплава;

3) Исследование микроструктуры, фазового состава и свойств многокомпонентного высокоэнтропийного сплава и установление взаимосвязи формирования структуры и свойств;

4) Определение потенциальных областей применения разработанного многокомпонентного высокоэнтропийного сплава.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследуемые материалы

Материалом для исследований являлись энтропийные сплавы системы Ni-Co-Cr в литом состоянии следующих композиций:

1) Сплав Ni-Co-Cr с содержанием базовых компонентов в эквимассовом соотношении (33Ni-33Co-33Cr);

2) Сплав Ni-Co-Cr с содержанием базовых компонентов в эквиатомном соотношении ($Ni_{33}Co_{33}Cr_{33}$);

3) Сплав NiCoCrWNbAlTiCRe с содержанием базовых компонентов Ni, Co и Cr в эквиатомном соотношении.

Также был частично был рассмотрен сплав NiCoCrWNbAlTiTaC с содержанием тантала 1, 1,5 и 3 %.

Содержание дополнительных элементов к базисной эквиатомной композиции NiCoCr в сплавах NiCoCrWNbAlTiCRe и NiCoCrWNbAlTiTaC составляет около 5–7%.

2.1.1. Выплавка слитков

Получение слитков массой 1 кг из энтропийных сплавов проводили путем вакуумно-индукционной выплавки с разливом в подогретый до 200 °C тигель для исключения образования металлургических дефектов.

Перед выплавкой в вакуумно-индукционной печи проводили расчет шихтового материала с последующей навеской.

Лабораторные плавки эквиатомного и эквимассового составов массой 1 кг каждая проводили в вакуумной индукционной печи в температурном диапазоне 1500–1600 °C Разлив жидкого расплава проводили в тигель, нагретый до температуры 200 °C, с целью исключения образования трещин, снижения степени усадки металла и объема усадочной раковины в теле

слитка. Слиток после выплавки выпрессовывали из тигля, отрезали донную и прибыльную части и разрезали на заготовки под дальнейшие испытания.

Выплавку многокомпонентных составов проводили в вакуумно-индукционной печи при нагреве в температурном диапазоне 1400–1600 °С. Масса каждого слитка составляла 50 кг (Рисунок 4). Разлив жидкого расплава проводили в стальную трубу, нагретую до температуры 200 °С. После охлаждения слиток выпрессовывали из трубы, проводили обрезку донной и прибыльной частей слитка, обдирку поверхности и разрезали на мерные заготовки на ленточной пиле под дальнейшие исследования.

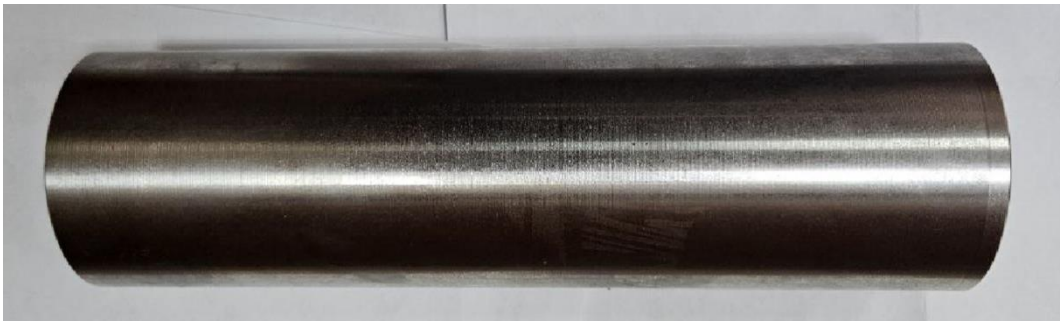


Рисунок 4. Полученный слиток высокоэнтропийного сплава системы Ni-Co-Cr

Все шихтовые материалы, использованные для приготовления экспериментальных композиций, являлись серийно применяющимися и соответствовали действующей нормативной документации (ГОСТ, ТУ).

2.1.2. Горячая деформация для получения прутков

Горячая деформационная обработка заготовок энтропийного сплава проводили путем нагрева до 1250 ºС и выдержки не менее 4 часов в муфельной печи и дальнейшем осаживанием ее на молотах до прутка геометрическими размерами 14×14 мм. Температура конца горячей деформации была не ниже 900 ºС. Если температура заготовки опускалась ниже температуры конца горячей деформации при не завершенном процессе ковки, заготовку подвергали повторному нагреву и выдерживали в течение 30 минут. После окончания процесса ковки заготовку охлаждали на воздухе при комнатной температуре.

2.1.3. Газовая атомизация для получения металлопорошковой композиции и селективное лазерное сплавление

Металлопорошковые композиции изготавливали методом газовой атомизации (распылением расплава потоком аргона) на атомайзере, оснащенной вакуумным индукционным плавильным блоком с донным сливом.

Классификацию металлопорошковых композиций и отбор проб для исследования гранулометрического состава, текучести, морфологии поверхности, содержания газовых примесей выполняли с использованием лабораторного виброгрохота с комплектом сит 40–100 мкм, а также штатного классификатора (газодинамического сепаратора) установки для рассева тонкой фракции менее 40 мкм.

Исследования гранулометрического состава проводили методом ситового анализа согласно ГОСТ 18318 «Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием» с помощью виброгрохота с набором сит 40–63, 63-80 мкм по ГОСТ 6613 и штатного классификатора для рассева тонкой фракции менее 40 мкм на фракции размером 1-10, 10-20 и 20-40 мкм.

Фракционный состав МПК определяли методом лазерной дифракции на приборе измерения размера частиц с общим диапазоном измерений 0,01–600 мкм, оснащенном тремя полупроводниковыми лазерами и отвечающим требованиям ГОСТ 8.777 «Дисперсный состава аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения» и международному стандарту ISO 13320 «Particle size analysis – Laser diffraction method».

Исследование формы частиц и морфологии их поверхности проводили с помощью растрового электронного микроскопа. Для описания формы частиц использовалось справочное приложение ГОСТ 25849 «Порошки металлические. Метод определения формы частиц»;

Определение текучести МПК проводилось при помощи калиброванной воронки – прибора Холла по методу, установленному в ГОСТ 20899 «Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла)» и международным стандартом ISO 4490 «Metallic powders - Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeter)». Масса навесок порошка составляла 50±0,1 г;

Измерение пикнометрической плотности проводилось согласно описанию, приведенному в ГОСТ 22662 «Порошки металлические. Методы седиментационного анализа». Для измерения использовали пикнометр вместимостью 50 $см^3$ (ПТ-50 согласно ГОСТ 22524 «Пикнометры стеклянные»).

Исследование и отработка параметров 3D синтеза методом селективного лазерного сплавления производили на установке селективного лазерного сплавления.

Рабочая камера построения установки селективного лазерного сплавления имеет максимальные габаритные размеры 250x250x320 мм (размер платформы построения) для изготовления деталей. Установка оснащена оптоволоконным лазером с диодной накачкой мощностью 400 Вт и длиной волны 1069 нм. В качестве защитного газа, использовали азот, вырабатываемый штатным генератором N_2.

2.2. Методы испытаний

2.2.1. Моделирование фазовых превращений

Оценку энтропии бинарных систем проводили с применением открытого программного обеспечения, в основе которого лежит алгоритм CALPHAD (Calculation Phase Diagrams).

2.2.2. Теплофизические исследования

Исследования дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): выполняли согласно ГОСТ Р 56754–2015 «Методы испытания металлов. Определение теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии." Измерения проводились в температурном интервале от 20°С до 1200°С при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере высокочистого аргона. Образцы имели размеры Ø 5мм высотой 1 мм.

Измерения плотности проводили в соответствии с ГОСТ 25281–82 «Металлы. Метод определения плотности" методом гидростатического взвешивания. Исследования проводились при температуре 20±0,5°С с использованием дистиллированной воды. Точность определения плотности составляла ±0,001 г/см³.

Измерения ТКЛР выполнялись согласно ГОСТ 14080–78 «Металлы и сплавы. Метод определения коэффициента термического расширения" на образцах длиной 50±0,5 мм. Исследования проводились в интервале температур от 20°С до 1100°С при скорости нагрева 5 К/мин в защитной атмосфере.

2.2.3. Механические испытания

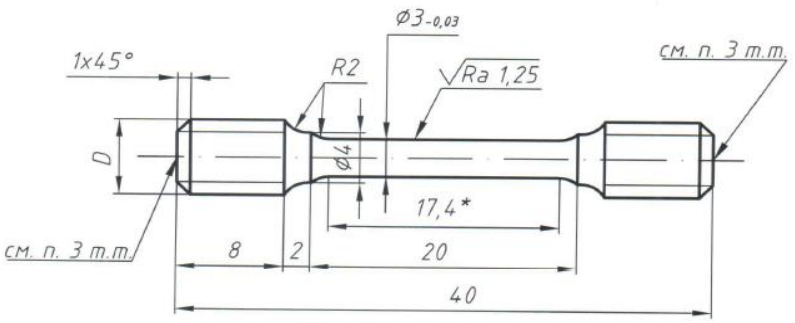
Механические свойства сплавов при комнатной температуре определяли на образцах, вырезанных из слитков соответствии с ГОСТ 1497–2023 «Металлы. Методы испытаний на растяжение» (Рисунок 5, А).

Для определения механических свойств при растяжении при повышенных температурах в интервале от 900 °С до 1200 °С использовались образцы, вырезанные из заготовок, в соответствии с ГОСТ 9651–84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах» (Рисунок 5, Б).

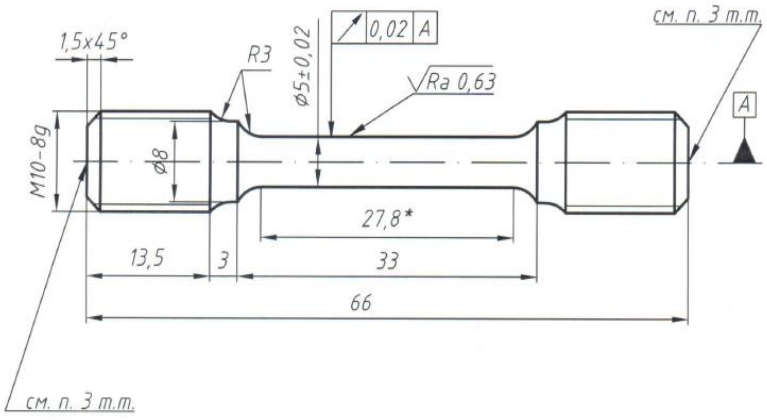
Предел длительной прочности образцов сплавов определяли по ГОСТ 10145–81 «Металлы. Метод испытания на длительную прочность».

Измерение твердости исследуемых сплавов проводилось методом Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999–75 «Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу». Измерения проводились при нагрузке 9,807 Н (HV_1), время выдержки под нагрузкой составляло 10–15 секунд согласно требованиям стандарта.

Определение способности высокоэнтропийного сплава выдерживать заданную относительную степень деформации, а также выявление поверхностных дефектов при статическом сжатии осуществляли посредством испытаний на осадку согласно регламентированной методике ГОСТ 8817–82 «Металлы. Метод испытания на осадку». Во время испытания образец подвергается сжатию, при различных нагрузках и температурах. После испытания визуально осматривали поверхность образца на наличие поверхностных дефектов. Образец считается прошедшим испытания, если на его поверхности отсутствуют какие-либо дефекты.



а)



б)

Рисунок 5. Эскиз образца на растяжение и длительную прочность при комнатной и повышенной температурах: а) с диаметром рабочей части 3 мм; б) с диаметром рабочей части 5 мм

2.2.4. Металлографические исследования

Металлографический анализ структур энтропийных сплавов проводили методами световой микроскопии на оптическом конфокальном инвертированном оптическом микроскопе при увеличении от 20 до 100 крат. Микрошлифы изготавливали по традиционной методике с последующим химическим травлением в реактиве Марбле (20 г сернокислой меди, 100 мл соляной кислоты, 100 мл дистиллированной воды) или электролитическим травлением в 10 % растворе щавелевой кислоты в дистиллированной воде. На готовых микрошлифах проводили исследование структуры сплавов.

Электронную микроскопию, включающую фрактографический анализ, исследования структуры и стехиометрического состава карбидной фазы, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного энергодисперсионным спектрометром с твердотельным кремниевым детектором с предварительно откалиброванной энергетической шкалой для проведения рентгеноспектрального микроанализа с применением специализированного программного обеспечения. Использовали режим вторичных электронов при рабочих увеличениях 2000–10000 крат и ускоряющем напряжении 15 кВ.

Анализ распределения легирующих элементов проводили с использованием приставки для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) методом энергодисперсионного картирования при ускоряющем напряжении 15 кВ, расшифровку дифрактограмм – с использованием программного обеспечения.

Стехиометрический состав частиц оценивали по МРСА с применением формулы (8):

$$\frac{Me_{ат}}{\mathrm{C_{ат}(N_{ат})}} = \frac{\%Me_i/A_i}{\%\mathrm{C}(\%\mathrm{N})/A_{\mathrm{C}}(A_{\mathrm{N}})}, \quad (8)$$

где $\%Me_i$ – содержание элемента в карбиде (нитриде), % масс.; A_{i} – атомная масса i-того элемента; %C (%N) – содержание углерода (азота) в карбиде (нитриде), масс. %; $A_{\mathrm{C}}(A_{\mathrm{N}})$ – атомная масса углерода (азота).

Для исследования тонкой структуры применяли просвечивающий электронный микроскоп с термополевым катодом типа Шоттки при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный химический анализ структурных составляющих проводили рентгеноспектральным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра. Испытания проводили в соответствии с ММ 1.2.122–2009.

Исследование рентгеноструктурного анализа проводили на дифрактометре в диапазоне углов 2Θ=15-120. Регистрация дифрактограмм проведена в монохроматическом CuKα-излучении в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы.

2.2.5. Трибологические испытания

Исследования триботехнических характеристик проводили путем изнашивания в условиях сухого трения скольжения по схеме «шарик–диск» при линейной скорости перемещения образца относительно контртела около 0,15 м/с и нагрузке 10 Н с использованием трибометра. Путь трения при испытании составил 500 м. Контртелом являлся шарик диаметром 6 мм из Al_2O_3. Для оценки пути трения до приработки Lпр использовали график кинетики изменения коэффициента сухого трения скольжения при фрикционном взаимодействии образца и контртела. Интенсивность изнашивания W (мм^3·Н$^{-1}$·м$^{-1}$) рассчитывали по формуле (9) [110]:

$$W = \frac{ls}{PL}, \tag{9}$$

где l, s – длина окружности (мм) и площадь поперечного сечения дорожки износа (мм^2); P – нагрузка (Н); L – путь трения (м).

Износ объема поверхности контртела $\Delta V_{шар}$ рассчитывали по формуле (10):

$$\Delta V_{шар} = \pi \cdot h^2 \left(r - \frac{1}{3}h\right), \tag{10}$$

где $h = r - \left(r^2 - \left[\frac{d}{2}\right]^2\right)^{\frac{1}{2}}, d$ – диаметр пятна износа (мм), r – радиус шарика (мм); h – толщина изношенного сегмента (мм).

2.2.6. Оценка степени деформационного упрочнения с применением модели Джонсона-Кука

Для оценки степени деформационного упрочнения энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr использовали модель Джонсона-Кука (11) [26, 2]:

$$\sigma = (A + B * \varepsilon^n) * (1 + C * \ln(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}) * (1 - \left(\frac{T - T_0}{T_{melt} - T_0}\right)^m) \quad (11)$$

где

σ- напряжение материала, МПа;

A – предел текучести материала, МПа;

B – коэффициент упругости материала, характеризующий его способность сопротивляться деформации, МПа;

C - коэффициент вязкости материала, характеризующий его поведение при высоких скоростях деформации, МПа;

m - показатель степени скорости деформации, характеризующий влияние скорости деформации на поведение материала;

n- показатель степени упругости материала, характеризующий его поведение при больших деформациях;

T_{melt}, T_0, T – температура плавления материала, температура окружающей среды и температура материала, соответственно, °К;

ε – эффективная пластическая деформация;

$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ – эффективная скорость пластической деформации.

2.2.7. Испытание на коррозионную стойкость

Исследование коррозионных характеристик сплавов проводили с помощью потенциостата с программным обеспечением, трехэлектродной

ячейки, состоящей из рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода. Испытания проводили в среде соленого раствора 3,5 % NaCl. Для испытания использовался образец площадью поперечного сечений 1 см^2. Перед испытанием образец полировали, обезжиривали в ацетоне и промывали дистиллированной водой. Во время испытания происходила фиксация зависимости потенциала E от логарифма плотности тока ln j. Анодный и катодный наклоны (b_a, b_k) определялись как тангенс угла наклона анодной и соответственно катодной ветви. Для расчета скорости коррозии использовался закон Фарадея (12):

$$v = \frac{I_{corr} * M}{n * F * \rho * A} * K \quad (12)$$

где, I_{corr}- ток коррозии, А; M – молярная масса металла; n – валентность металла в реакции; F – постоянная Фарадея; ρ – плотность, г/см^3; A – площадь образца, м^2; K – коэффициент пересчета единиц.

Ток коррозии вычислялся по следующей формуле (13):

$$I_{corr} = \frac{b_a * b_k}{2.303 * (b_a + b_k)} * R_p^{-1} \quad (13)$$

где, b_a, b_k – тафелевские наклоны (анодный и катодный); R_p^{-1} – поляризационное сопротивление.

2.2.8. Исследование жаростойкости

Для исследования жаростойкости сплавов использовались стандартные образцы геометрическими размерами 10×10×2 мм. Перед проведением испытания образцы подвергались полировке, обезжириванию в ацетоне и промывкой дистиллированной водой. После промывки каждый образец взвешивался на аналитических весах с точность ± 0,1мг. Проводилась замеры геометрических размеров каждого образца для расчета площади поверхности. Выдержку проводили в муфельной печи в среде воздуха. Образцы помещались в керамические тигли, проводился нагрев до заданной температуры, выдержка и охлаждения на воздухе. После каждого цикла

образцы взвешивались для построения кинетической кривой. По полученым результатам проводили расчет привеса/убыли массы ($\frac{\Delta m}{S}, \frac{г}{м^2}$) в зависимости от времени. Расчет жаростойкости сплавов проводили по следующей формуле (14):

$$k_p = \frac{(\frac{\Delta m}{S})^2}{t} \quad (14)$$

Где: Δm – разность между начальной и конечной массой образца, г; S – площадь поверхности, м^2; t – время экспонирования образца.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ЛИТЬЯ, ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

3.1. Расчеты конфигурационной энтропии смешивания системы NiCoCr

Для построения математической модели, позволяющей спрогнозировать энтропию системы при комнатной температуре в зависимости от содержания различных легирующих элементов при условии того, что параметры выплавки и термической обработки являлись константами, использовали уравнение Больцмана (15):

$$\Delta S_{conf} = -R(x_1\ lnx_1 + x_n\ lnx_n) \quad (15)$$

где:

ΔS_{conf} - конфигурационная энтропия смешивания системы, Дж/К;

R - универсальная газовая постоянная 8,314 $\frac{\text{Дж}}{\text{Моль}*\text{К}}$ Дж/моль/К.

x_n - молярные доли компонентов в системе, моль.

Эта формула предполагает, что каждый компонент вносит одинаковый вклад в энтропию системы и что взаимодействие между компонентами является идеальным. Это упрощение позволяет легко оценить энтропию системы на основе её химического состава.

По результату расчета трехкомпонентной системы Ni-Co-Cr (Рисунок 6) было установлено, что локальные пики конфигурационной энтропии смешивания находятся при содержании трех элементов в следующих соотношениях: эквимолярное и эквимассовое. По результату расчета по формуле (15) трехкомпонентные сплавы подходят под критерии энтропийного сплава и являются среднеэнтропийными (Таблица 2).

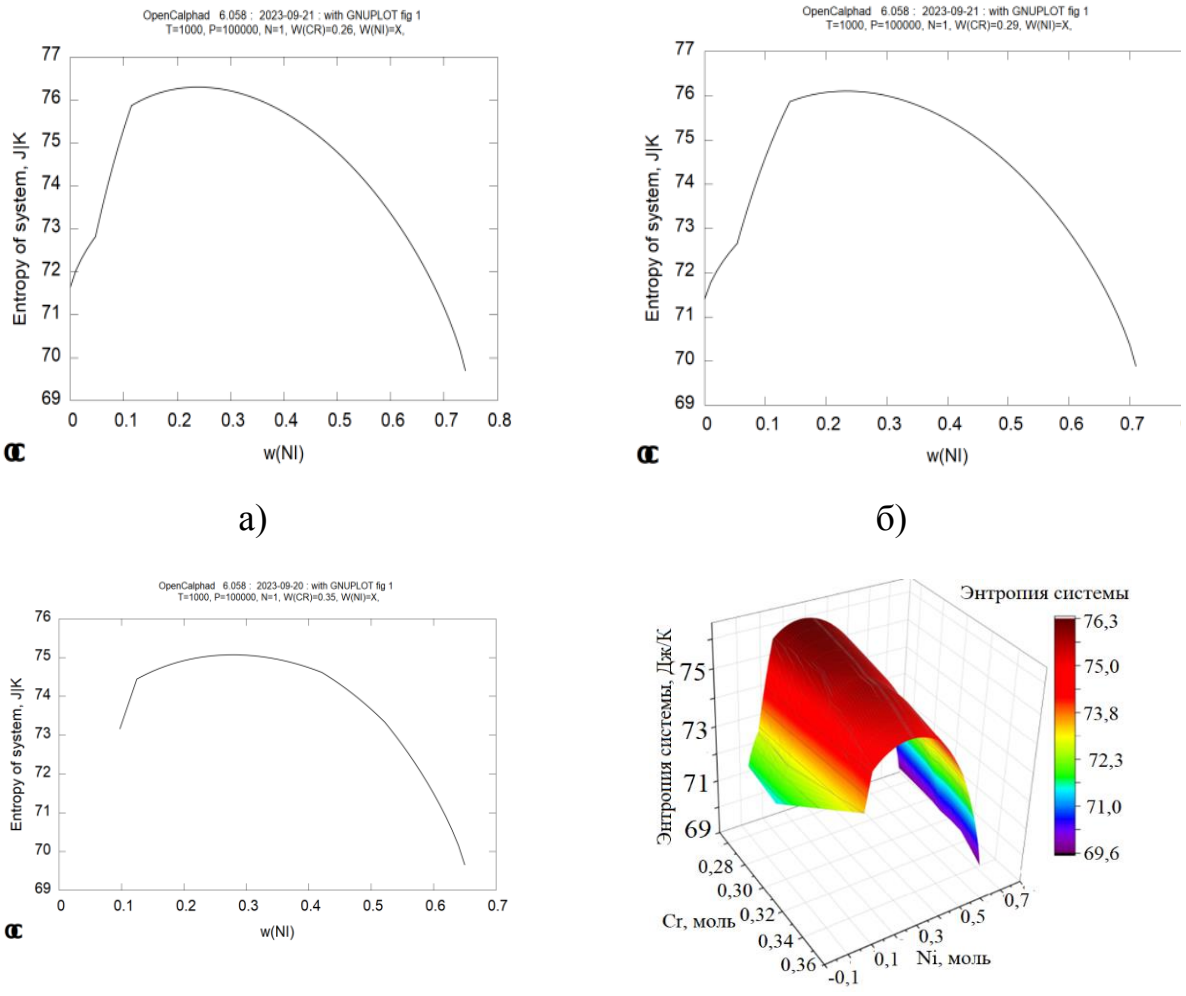


Рисунок 6. Расчеты энтропии трехкомпонентной системы Ni-Co-Cr в специализированном программном комплексе: а) массовое содержание Cr - 0,26, Ni – X; б) массовое содержание Cr - 0,29, Ni – X; в) массовое содержание Cr – 0,35, Ni – X; г) содержание Cr – X, Ni – Y в молях вещества.

На основании полученных расчетов для оценки формирования и изменения структуры в зависимости от соотношения легирующих элементов были выплавлены базовые композиции системы Ni-Co-Cr в двух вариациях:

1) Равное соотношение элементов по массовым долям 33Ni-33Co-33Cr (эквимассовый состав);

2) Равное соотношение элементов по молярной массе $Ni_{33}Co_{33}Cr_{33}$ (эквиатомный состав).

По результату анализа научно-технической литературы в области влияния легирующих элементов и математического расчета в специализированном программном обеспечении (Рисунок 7) на структуру, фазовый состав и физико-механические характеристики трехкомпонентного состава системы Ni-Co-Cr, который был приведен выше, были выбраны следующие элементы для получения многокомпонентного энтропийного сплава: W, Nb, Al, Ti, C, Re. По результату расчета были выбраны оптимальное содержание элементов, которые формируют высокие физико-механические характеристики высокоэнтропийного многокомпонентного сплава. Суммарное содержание дополнительных элементов не превышает 7%.

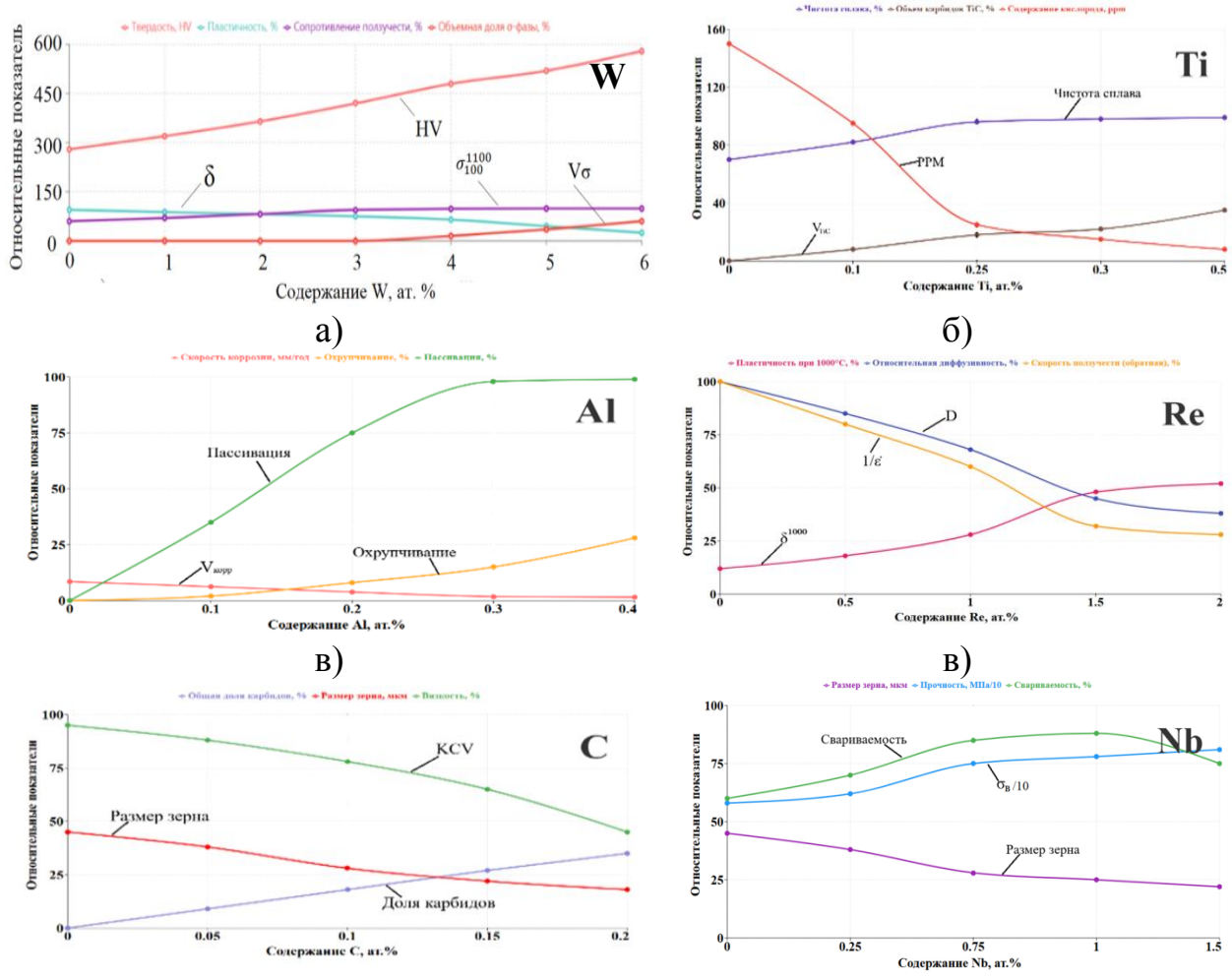


Рисунок 7. Расчет по влиянию выбранных химических элементов на общие свойства трехкомпонентной системы Ni-Co-Cr в эквимолярном соотношении: а) W; Б) Ti; В) Al; Г) Re; Д) C; Е) Nb.

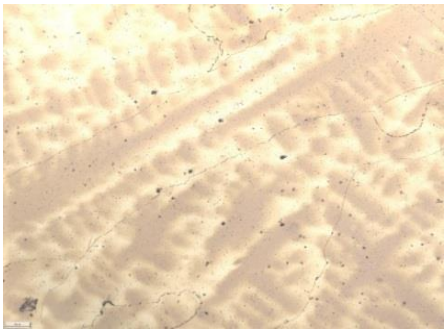
По результату расчета конфигурационной энтропии смешивания было установлено, что степень энтропии выбранного NiCoCrWNbAlTiCRe многокомпонентного состава является высокой (Таблица 2).

Таблица 2. Степень энтропии смешивания трехкомпонентного состава NiCoCr и многокомпонентного состава

Состав	$\Delta S_{conf}, \frac{Дж}{К}$	Степень энтропии
Эквимолярное соотношение	9,13	Среднеэнтропийный сплав $(12{,}471 \geq \Delta S_{conf} \geq 8.314)$
Эквимассовое соотношение	9,11	Среднеэнтропийный сплав $(12{,}471 \geq \Delta S_{conf} \geq 8.314)$
NiCoCrWNbAlTiCRe	18,3	Высокоэнтропийный сплав $(\Delta S_{conf} \geq 12{,}471)$

3.2. Исследования структуры и фазового состава слитков эквиатомного и эквимассового составов

Металлографический анализ полученных слитков в эквиатомном и эквимассовом соотношении элементов показал, что сплав с равным массовым содержанием элементов приводит к образованию твердого раствора и избыточных фаз, как в теле зерен, так и по границе (Рисунок 8, а). В сплаве с содержанием элементов в равных молярных соотношениях за счет повышения степени энтропии смешивания снижается содержание избыточных фаз, но с сохранением стабильного твердого раствора (Рисунок 8, б). Сравнительный анализ содержания химических соединений в структуре двух сплавов выявил снижение приблизительно на 30% в сплаве с равным молярном соотношением элементов по сравнению с эквимассовым.

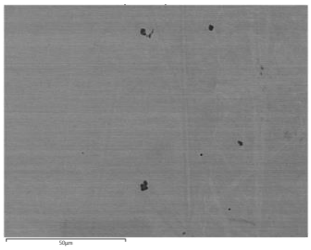


а)

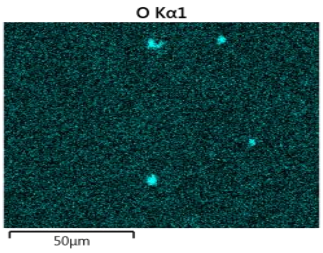
б)

Рисунок 8. Микроструктура энтропийного сплава на базе системы Ni-Co-Cr, ×500: а) эквимассовый состав; б) эквиатомный состав

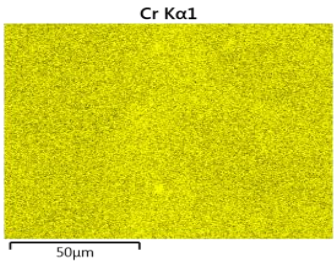
Анализ энергодисперсионных карт двух энтропийных сплавов позволил установить, что распределение основных легирующих элементов, таких как Ni, Co и Cr в твердом растворе равномерно распределены по всему объему полученного слитка. Это свидетельствует о высокой энтропии смешивания полученных слитков. Также анализ сформировавшихся в структуре фаз показал, что в основном данными фазами являются оксиды хрома. Однако при выплавке энтропийного сплава с эквимассовым содержанием элементов в структуре кроме оксидов, так же формируются интерметаллидные фазы (Рисунок 9).



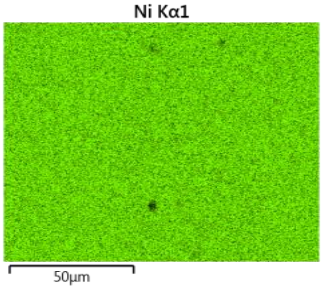
а)



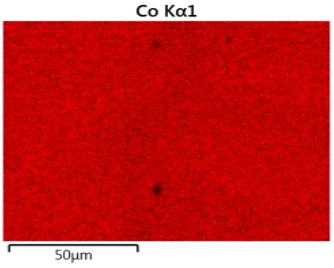
б)



в)



г)



д)

Рисунок 9. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования Ni-Co-Cr (а, ×500) и энергодисперсионные карты элементов: б) O; в) Cr; г) Ni; д) Co.

В соответствии открытой базой данных по существованию химических соединений и по результату анализа полученных фаз наиболее вероятным стехиометрическим составом данных интерметаллидов является $(Ni,Co)_xCr_y$ (Рисунок 10). В эквиатомном составе данных фаз по границе и в теле зерен обнаружено не было. Данный факт так же косвенно свидетельствует о более высокой энтропии смешения легирующих элементов в растворе с эквиатомном содержанием элементов с последующим формированием однородного твердого раствора.

Дополнительно, анализ показал, что присутствие интерметаллидных фаз в эквимассовом составе может свидетельствовать о локальных изменениях в составе и структуре материала, что, в свою очередь, может влиять на его механические и физические свойства. Образование таких фаз на границах зерен может привести к изменению механических свойств и устойчивости к коррозии. В эквиатомном составе отсутствие этих фаз подтверждает равномерное распределение легирующих элементов, что возможно способствует повышению его эксплуатационных характеристик.

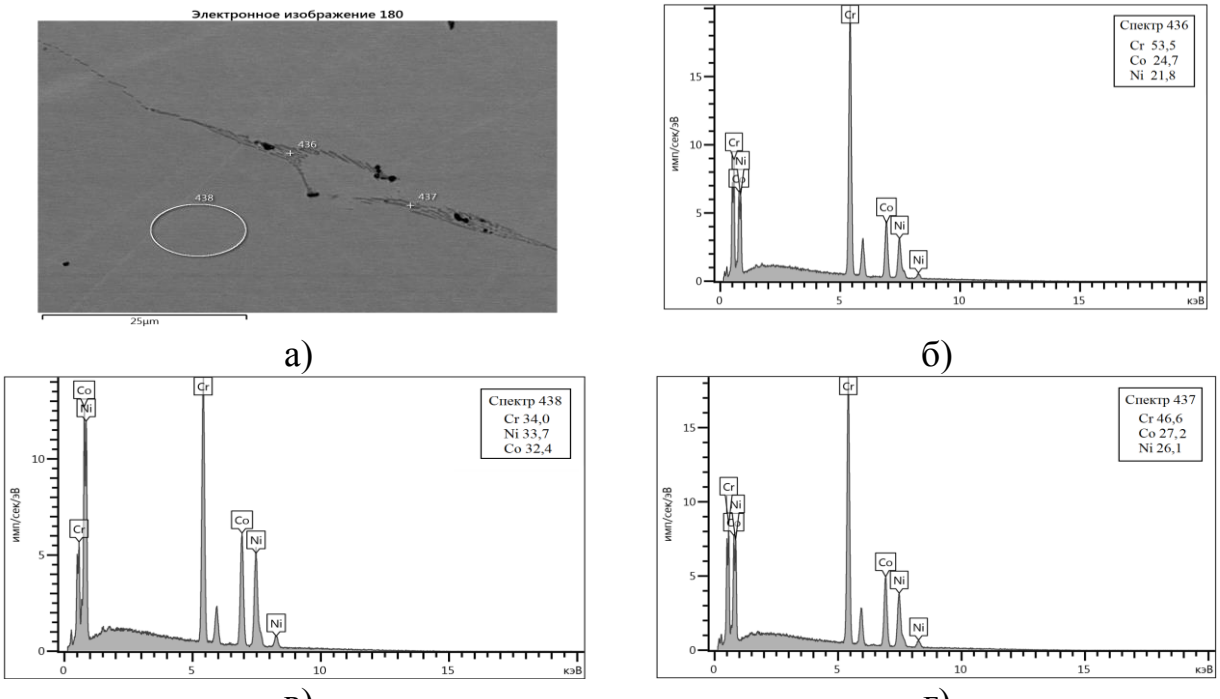
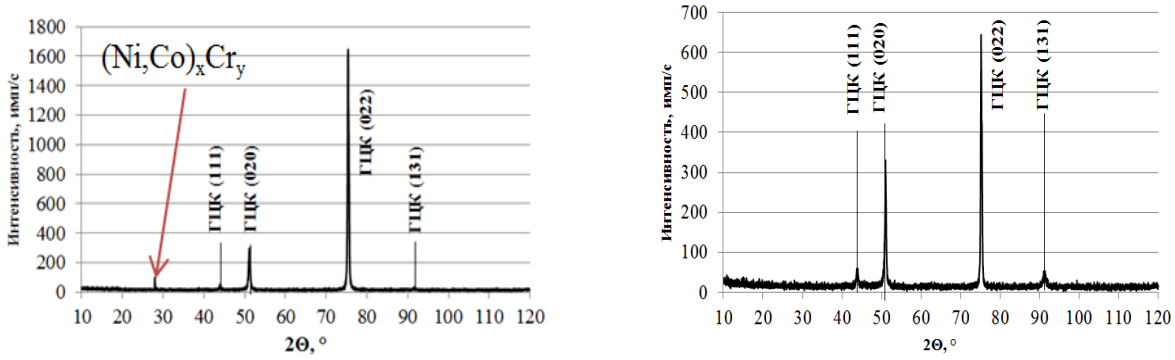


Рисунок 10. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования Ni-Co-Cr (а, ×1000) и энергодисперсионные спектры характеристического рентгеновского излучения фаз: б, в) интерметаллиды на основе хрома; г) твёрдый раствор.

Анализ фазового состава (Рисунок 11) с использованием рентгеноструктурного анализа позволил установить, что в структуре полученных сплавов в эквиатомном и эквимассовом соотношениях сформировался однородный ГЦК твердый раствор. Однако стоит отметить, что интенсивность дифракционных линий в эквиатомном состоянии ниже, чем в эквимассовом. Такое изменение может свидетельствовать о возможном увеличении энтропии смешения в эквиатомном составе по сравнению с эквимассовым, что может быть связано с более сложными процессами взаимодействия между атомами компонентов в кристаллической решетке.

Так же по результату рентгенофазового анализа было установлено, что в составе с эквиатомным содержанием элементов отсутствуют избыточные фазы $(Ni,Co)_xCr_y$ что косвенно подтверждает более высокую энтропию смешения без значительных искажений кристаллической решетки.



а) б)

Рисунок 11. Дифрактограмма энтропийного сплава на базе системы Ni-Co-Cr в: а) эквимассовом соотношении; б) эквимолярном соотношении

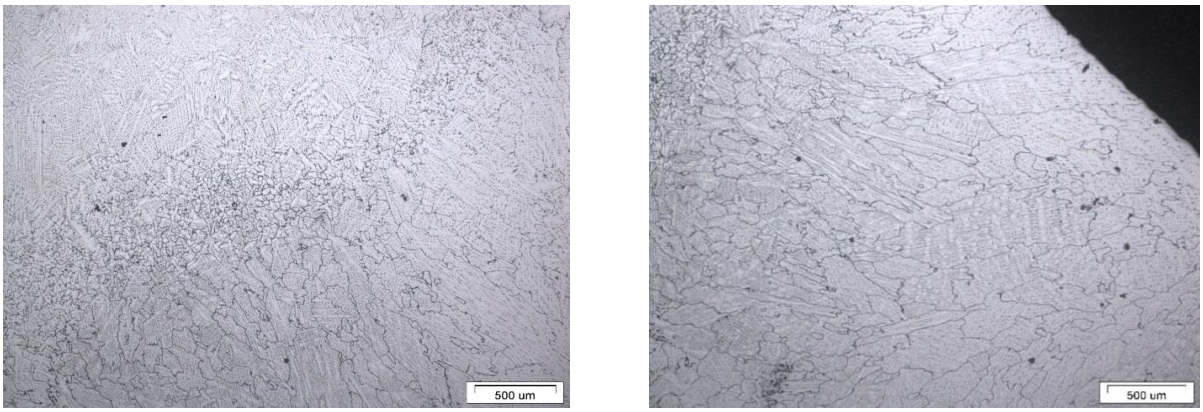
По описанным выше результатам было установлено, что для дальнейшей выплавки и исследования многокомпонентных сплавов наиболее предпочтительным является эквиатомное соотношение основных компонентов системы. Это позволит получить в дальнейшем однородный ГЦК твердый раствор без выделения избыточных фаз.

Одним из ключевых направлений в разработке энтропийных сплавов на базе Ni-Co-Cr является обеспечение стойкости и стабильности структуры при

высокотемпературном воздействии. Для формирования высокой жаропрочности и сопротивления ползучести эквиатомный состав дополнительно можно легировать элементами W, Nb, Re, а для обеспечения высоких прочностных характеристик Al, Ti и C. В связи с этим дальнейшие исследования проводили на высокоэнтропийном сплаве NiCoCrWNbAlTiCRe.

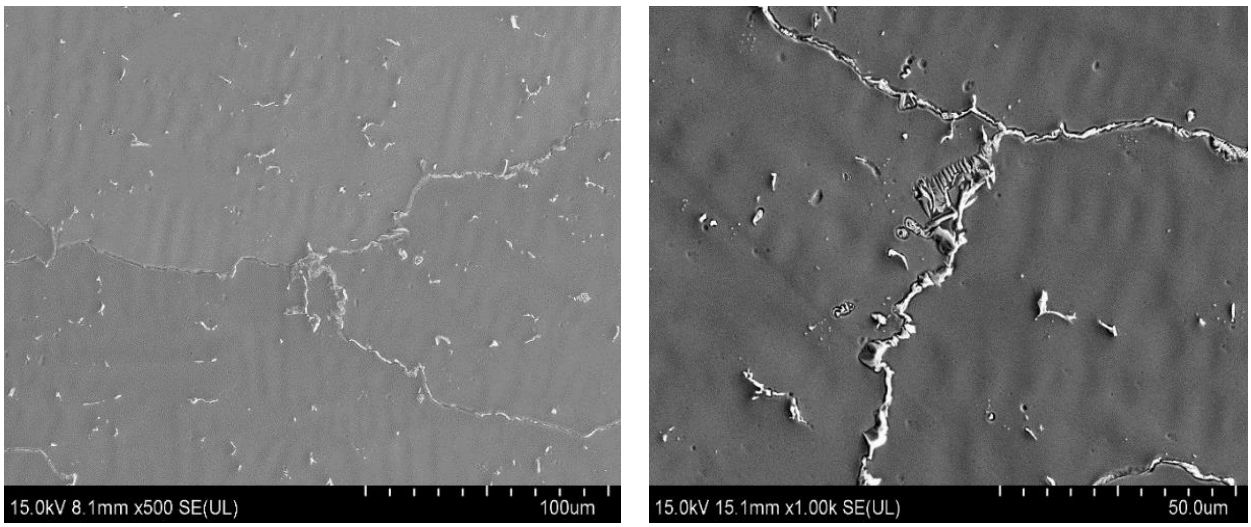
3.3. Исследования структуры и фазового состава многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом состоянии

Металлографический анализ с применением метода оптической микроскопии (Рисунок 12) высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья позволил установить, что в структуре сплава формируется типичная для металлов после литья дендритная структура. В теле зерна формируется гомогенная структура с равномерно распределенными избыточными фазами, которые также присутствуют и по границам зерен. Изображение, полученное с помощью методов электронной микроскопии (Рисунок 13), показало, что в структуре зерна сформировано равномерное распределение по избыточным фазам.



а) б)

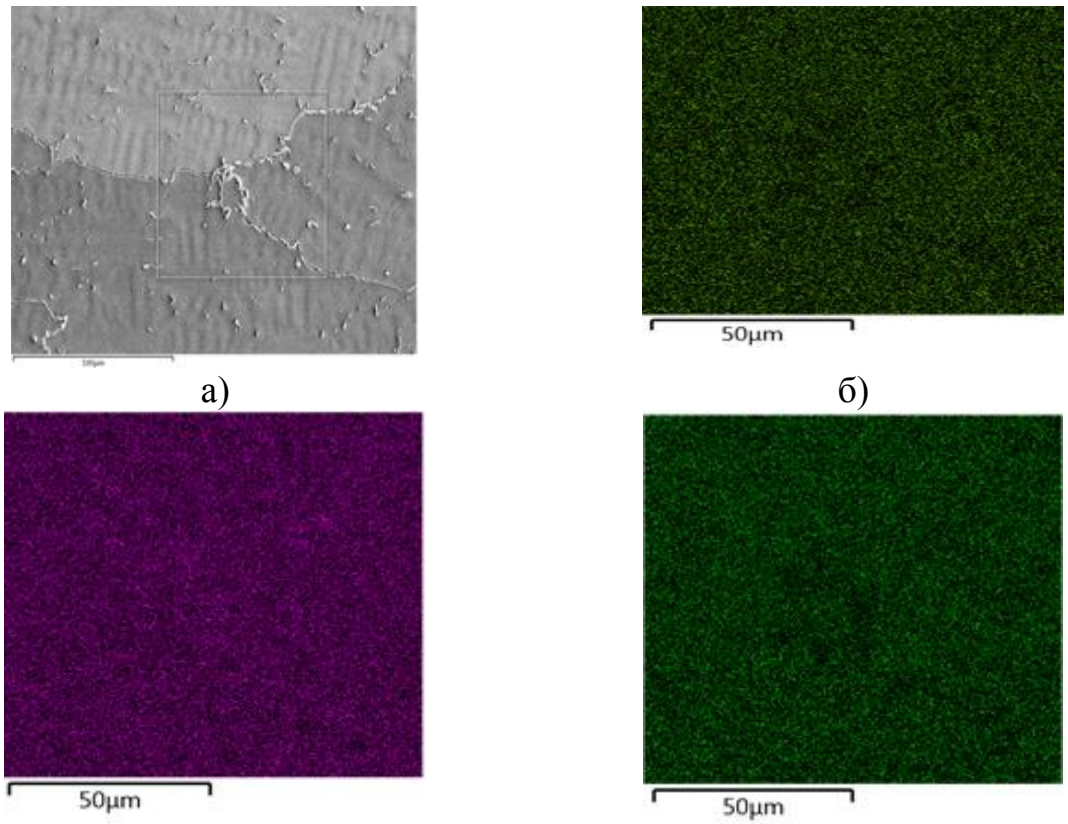
Рисунок 12. Микроструктура энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после выплавки, ×50: а) в центре слитка; б) у края слитка



а) б)

Рисунок 13. Зерна и межзеренное пространство сплава химического состава NiCoCrWNbAlTiCRe: а) ×500; б) ×1000

Исследование, проведенное с использованием метода электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионным картированием (Рисунок 14), позволило выявить, что элементы основы, как и в трехкомпонентной системе равномерно распределены по всему объему полученного слитка. Распределение элементов произошло без образования химических соединений с другими компонентами полученной системы. Такая равномерность распределения элементов указывает на высокую однородность компонентов в сплаве. Основными избыточными фазами в теле и по границам зерен в данном случае являются комплексные карбиды (Nb,Ti)C. Было установлено наличие избыточной фазы, в химическом составе которой находится хром. В соответствии с открытой базой химической соединений и химического состава исследуемой избыточной фазы, удалось установить, что стехиометрический состава данной избыточной фазы предположительно является $(Cr, W)_{23}C_6$. По результату анализа энергодисперсионных карт основных легирующих элементов, установлено, что элементы распределены равномерно по объему. В объеме зерна избыточные фазы встречаются редко.



а) б) в) в)

Рисунок 14. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования NiCoCrWNbAlTiCRe (а, ×500) и энергодисперсионные карты элементов: б) Ni; в) Cr; г) Co

Методом рентгенофазового анализа (Рисунок 15) было выявлено, что помимо комплексных карбидов ниобия в структуре присутствуют карбиды хрома, содержащие вольфрам стехиометрического состава $(Cr, W)_{23}C_6$.

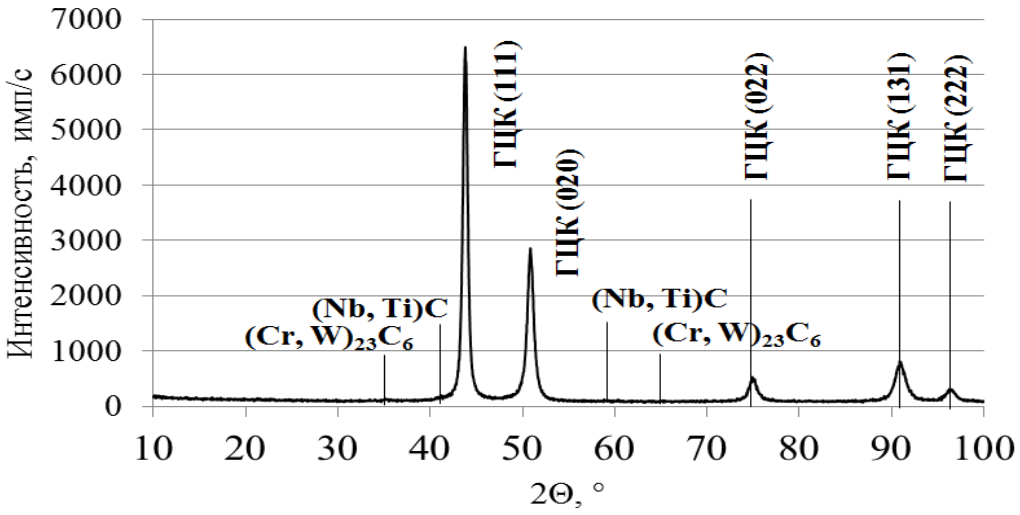
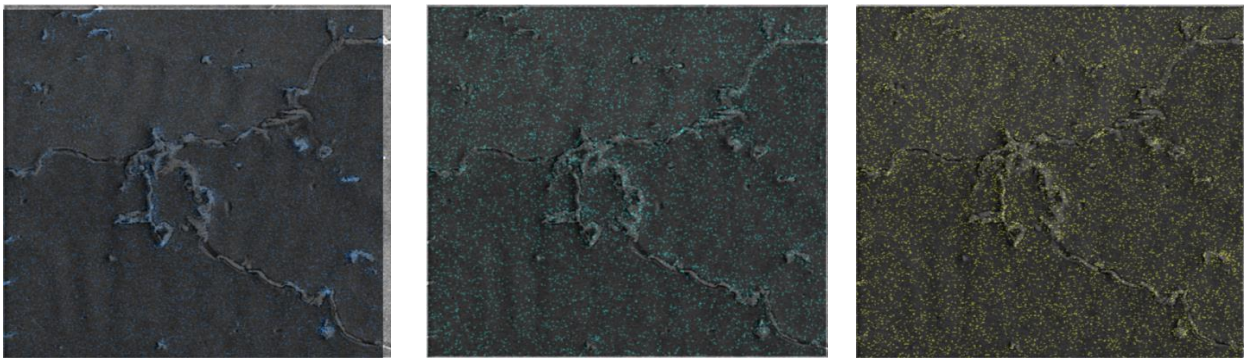


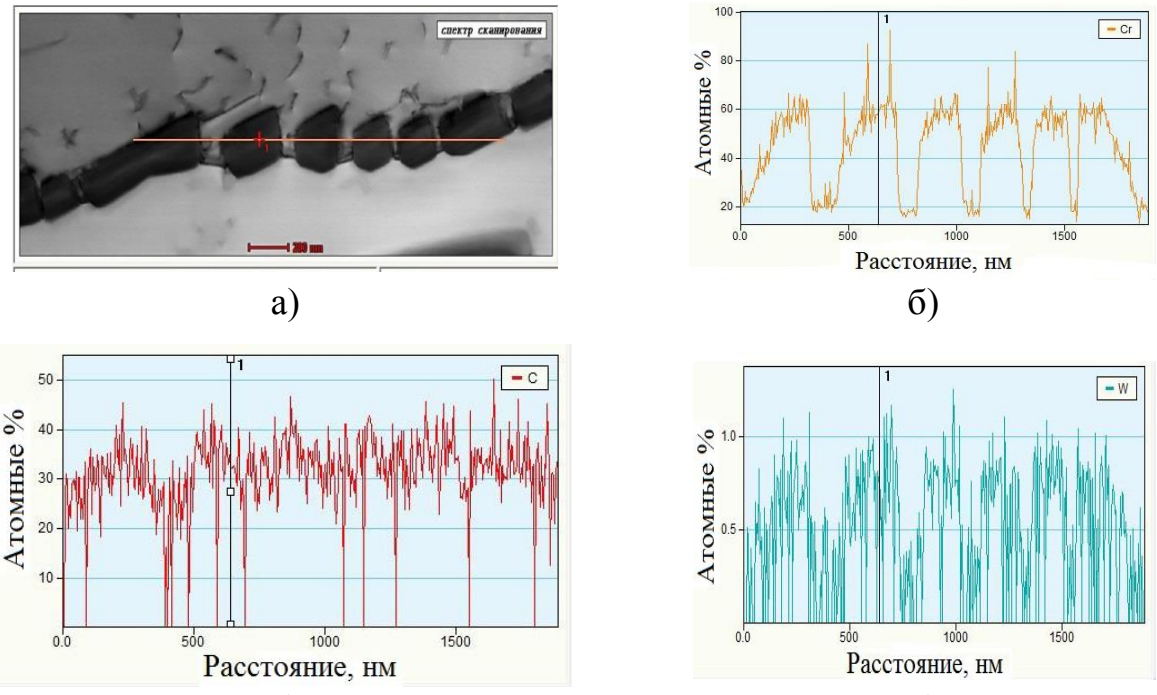
Рисунок 15. Дифрактограмма энтропийного сплава химического состава NiCoCrWNbAlTiCRe

По результату электронной микроскопии было получено подтверждение нахождение избыточной фазы в виде карбида стехиометрического состава $(Cr, W)_{23}C_6$ (Рисунок 16). Для подтверждения наличия данного карбида в структуре энтропийного сплава дополнительно были проведены исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 17).



а) б) в)

Рисунок 16. Наложение энергодисперсионной карты элементов (C (а); Nb(б); Ti (в)) на электронное изображение микроструктуры, ×500



а) б)

в) г)

Рисунок 17. Исследуемый участок структуры высокоэнтропйиного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe (а) методом просвечивающей электронной микроскопии и характеристические спектры излучения элементов: б) Cr, в) C и г) W

Известно, что введение тантала в сплавы с никелевой матрицей, позволяют улучшить как механические характеристики, так и характеристики жаропрочности и длительной прочности. В работе [119] было установлено, что замена рения на тантал позволяет обеспечить идентичный уровень физико-механических свойств, при этом уменьшить стоимость сплава. Так в статье [120] исследования показывают, что добавление тантала улучшает коррозионную стойкость никелевого сплава, а в [121] автором была рассмотрена замена рения на тантал с экономической точки зрения. В настоящее время использование рения в сплавах может значительно увеличить себестоимость конечного продукта. Хотя тантал не является более дешевым элементом, однако, его использование предлагает более экономически эффективное решение при сохранение необходимых эксплуатационных характеристик. Так же тантал может способствовать улучшению механических свойств никелевых сплавов, таких как прочность на разрыв и пластичность, что делает такие сплавы более подходящими для применения в аэрокосмической и энергетической отраслях [122]. Тантал может оказывать положительное влияние на взаимодействие с другими легирующими элементами в никелевых сплавах, такими как молибден и вольфрам, что приводит к улучшению их свойств и повышению общей производительности сплавов [123].

В многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах на базе Ni-Co-Cr может быть сформировано аналогичное положительное влияние Тантала на уровень свойств, при этом возможно полное исключение рения из химического состава данной композиции и снижение стоимости сплава.

На основе вышеизложенного, аткуальным направлением для исследований является замена рения на тантал для обеспечения уровня свойств. Для исследования выбрано содержание тантала в количестве 1, 1,5 и 3 масс. %.

3.4. Исследования структуры и фазового состава слитка многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa с различным содержания тантала после литья

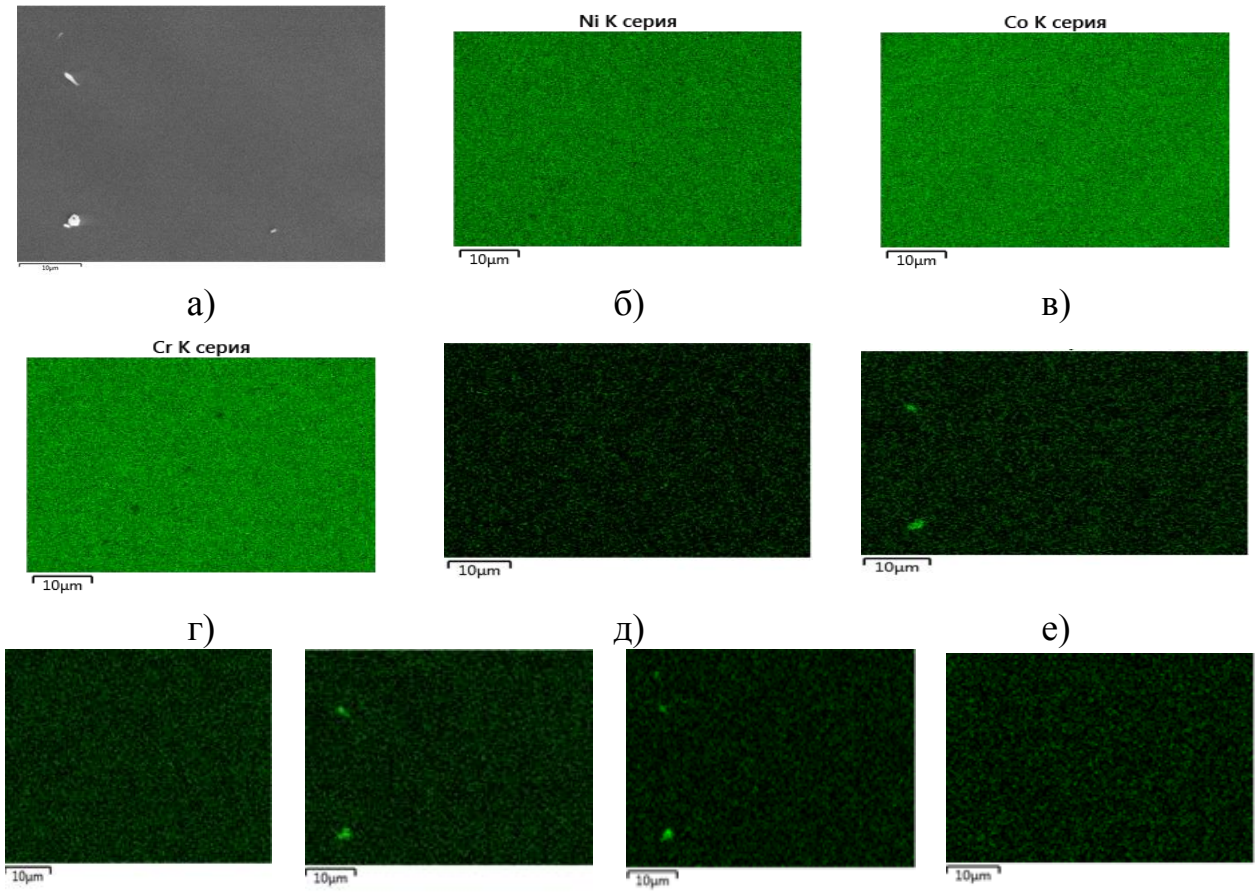
Для проведения исследований выплавлены слитки массой 1 кг экспериментальных композиций высокоэтропийного многокомпонентного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa с исключением рения и введение тантала в количестве 1, 1,5 и 3 % по массе.

Металлографический анализ с применением метода оптической микроскопии (Рисунок 18) многокомпонентных энтропийных сплавов с различным содержанием показал, что во всех полученных сплавах наблюдается однородная структура. С повышением содержания тантала в сплавах растет содержание избыточных фаз. Так в сплаве с содержанием тантала 1% наблюдается дендритная структура с небольшими вкраплениями избыточных фаз в теле зерна и с избыточными фазами на границе зерна. Аналогичная структура наблюдается в сплаве с содержанием тантала 1,5%. В данном случае произошло увеличение количества избыточных фаз в теле зерна. По расчету с применением монохроматической бинаризации было установлено, что увеличение в среднем составляет 35%. В составе с содержанием тантала в 3% в теле дендритов наблюдается содержание избыточных фаз как в 1,5% составе. Это может свидетельствовать о понижении энтропии смешивания в связи с образованием большого количества как мелких, так и крупных избыточных фаз.

а) б) в)

Рисунок 18. Микроструктура энтропийного сплава системы после выплавки с различным содержанием тантала: А) 1%, Б) 1,5%, В) 3%

Анализ энергодисперсионных карт полученных энтропийных сплавов с различным содержанием тантала показал (Рисунок 19), что во всех полученных сплавах распределение основных легирующих компонентов носит равномерный характер. Так же исследование структуры высокоэнтропийных сплавов с различным содержанием тантала методом электронной микроскопии показало, что в структуре полученных сплавов наблюдется небольшое содержание комплексного карбида тантала и ниобия с предположительным стехиометрическим составом (Nb,Ta)C (Рисунок 20). Содержание карбида тантала в исследуемых энтропийных сплавах не зависит от массового содержания тантала в твердом растворе. Данное химическое соединение присутствует во всех исследуемых сплавах.

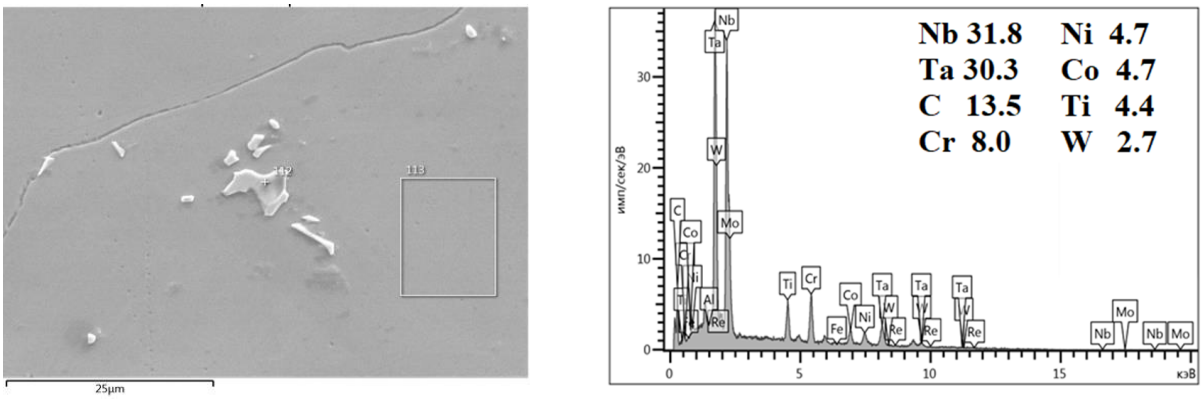


а) б) в)

г) д) е)

ж) з) и) к)

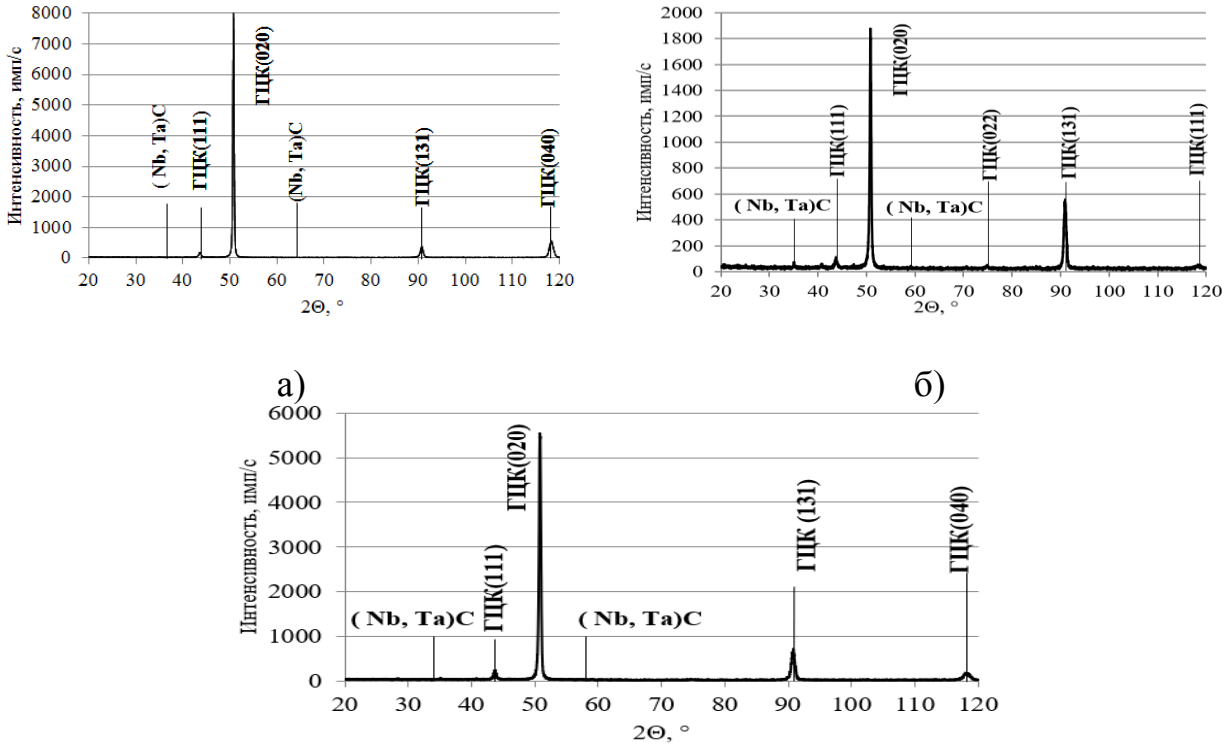
Рисунок 19. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования NiCoCrWNbAlTiCTa (а, х5000) и энергодисперсионные карты элементов: б) Ni; в) Co; г) Cr; д) W; е) Ta; ж) C;з) Nb; и) Ti; к) Al



а) б)

Рисунок 20. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования NiCoCrWNbAlTiCTa (а, ×7000) и химический состав избыточной фазы (б)

По результату рентгенофазового анализа (Рисунок 21) установлено, что все полученные сплавы имеют однофазную структуру с ГЦК решеткой. Так же была обнаружена избыточная фаза в виде карбида стехиометрического состава (Nb,Ta)C.



а) б)

в)

Рисунок 21. Дифрактограммы высокоэнтропийных сплавов с различным содержанием тантала: а) 1 %; б) 1,5 %; в) 3 %

3.5. Исследование температурно-временных режимов на структуру и фазовый состав энтропийного сплава системы NiCoCr

Для исследования влияния термической обработки на фазовый состав многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr был проведен термодинамический расчет на базе ядра Thermo Cad (Рисунок 22). По результату полученного расчета было выявлено, что до температуры 850 ºС в структуре присутствуют различные фазы. Нагрев свыше этой температуры приводит к формированию ГЦК твердого раствора с незначительным количеством карбидов стехиометрического состава (Nb,Ti)C. Фазы, которые образовались при более низких температурах, растворились в матрице NiCoCr.

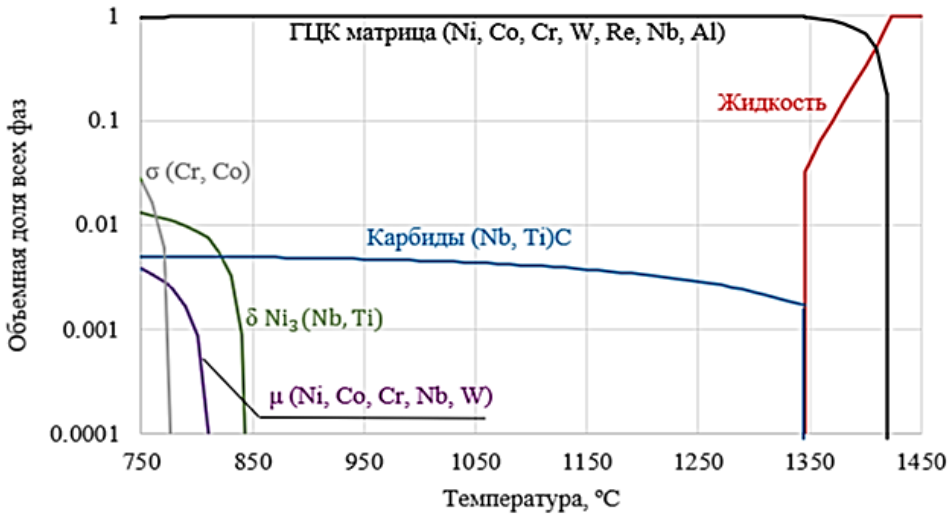


Рисунок 22. Гистограмма термодинамического расчета фазового состава высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

Для исследования влияния термической обработки на структуру и фазовый состав среднеэнтропийных сплавов после выплавки, из слитков изготавливались образцы, на которых в дальнейшем проводилось ДСК. По полученным результатам были построены термограммы в осях Температура – Свободная энергия (Рисунок 23).

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для слитка с эквимассовым содержанием элементов имеет эндотермический пик

при температуре около 1250 ºС. Установлено, что температура ликвидуса для этого сплава составляет 1442 ºС, а температура солидуса составляет 1396 ºС.

Для слитка с эквиатомном соотношением элементов имеется два экзотермических пика при температурах в 930 ºС и 960 ºС. Было установлено, что у сплава с данным химическим составом температура ликвидуса составляет 1462 ºС, а температура солидуса составляет 1396 ºС.

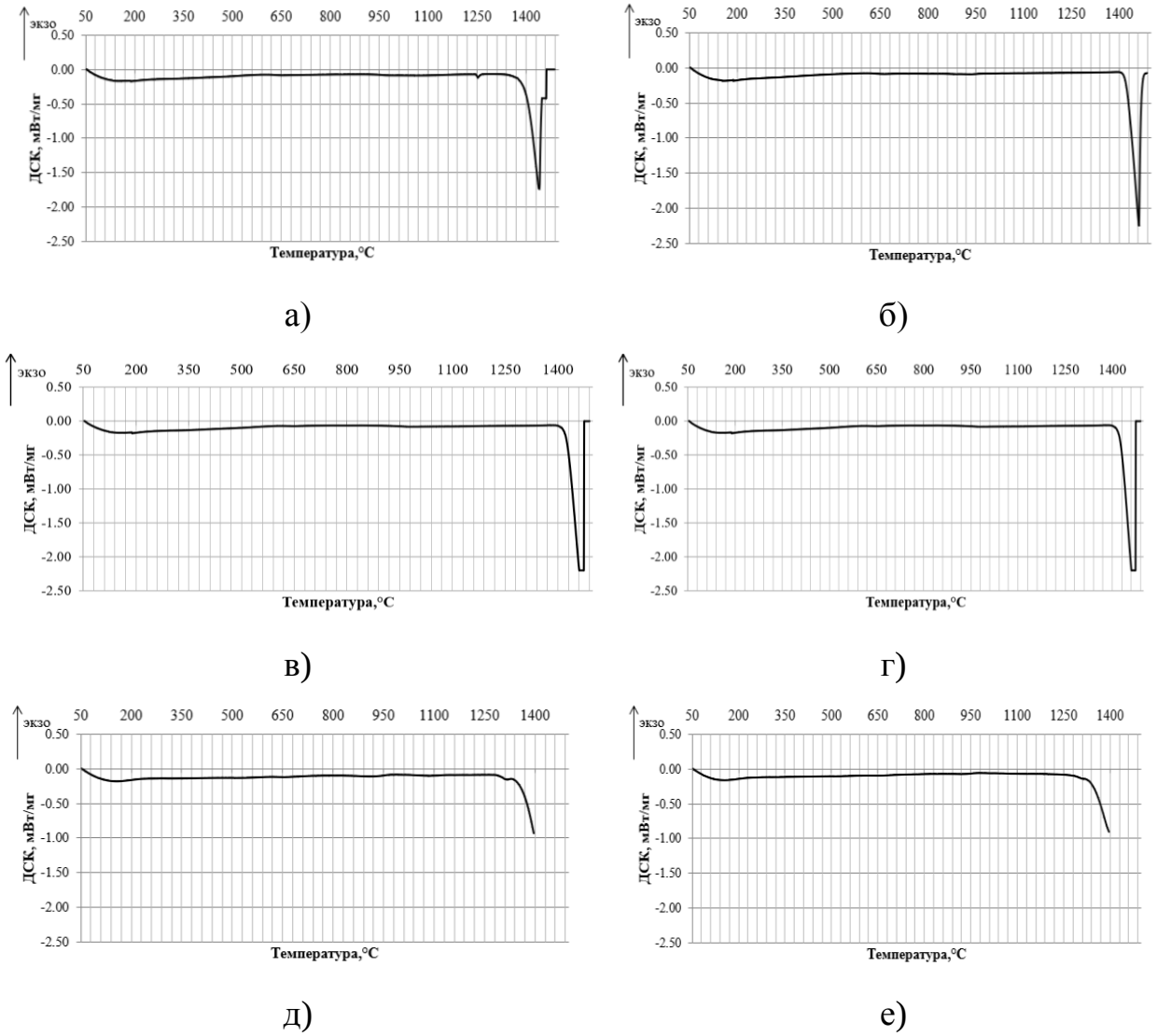


Рисунок 23. Термограммы: А) эквиатомного состава; Б) эквимассового состава; Многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов с: В) 1,5 % Re; Г) 1 % Ta; Д) 1,5 % Ta; Е) 3 % Ta.

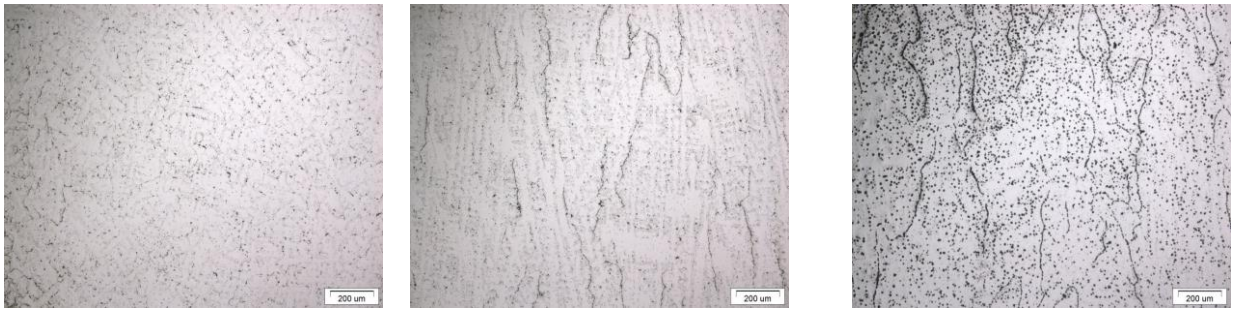
По результатам исследования слитка с химическим составом NiCoCrWNbAlTiCRe было выявлено два экзотермических пика (1100 ºС, 1300 ºС) и четыре эндотермических пика (630 ºС, 980 ºС, 1240ºС и 1260 ºС).

Так же температура солидуса составляет 1308 ºС, а температура ликвидуса 1424 ºС.

Исследование термограммы многокомпонентных энтропийных сплавом с различным содержанием тантала показало, что у каждого сплава присутствует 1 экзотермический и 1 эндотермические пики. Температуры ликвидуса и солидуса данных сплавов находятся в диапазоне 1320–1332 ºС и 1440–1452 ºС соответственно.

Для проведения исследования на влияние термической обработки на свойства энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe по термограмме была выбрана температура закалки свыше 1150 ºС. Образцы от сплава помещались в печь на одну и ту же температуру, но с разным временем выдержки. Время выдержки для образцов составляла от 1 до 8 часов.

По результату исследования структуры многокомпонентного энтропийного сплава после различного времени выдержки методом оптической микроскопии (Рисунок 24) было выявлено, в сплаве сохраняется дендритная структура вне зависимости от времени выдержки. С увеличением времени выдержки в теле и на границе зерна увеличивается количество избыточных фаз.



а) б) в)

Рисунок 24. Структура многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после различной времени выдержки при температуре закалки: (а) – 1 час; (б) – 4 часа; (в) – 8 часов.

По результату исследования влияния температуры отпуска на твердость высокоэнтропийного сплава (Рисунок 25) было установлено, что твердость сплава не меняется в зависимости от температуры отпуска. Это косвенно показывает термостабильность полученного сплава.

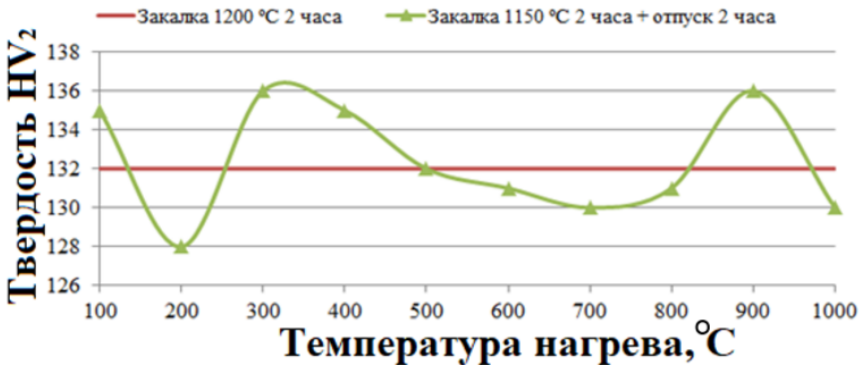


Рисунок 25. Зависимость значения твердости в зависимости от температуры нагрева.

3.6. Исследования влияния горячей деформации на структуру и фазовый состав энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

Одним из актуальных направлений исследований в области энтропийных сплавов является оценка их технологичности при изготовлении деталей из различного сортамента. По результатам исследований литых энтропийных сплавов было установлено, что они обладают достаточной термостабильностью и однородной структурой без значительного выделения избыточных фаз.

Горячая обработка давлением для получения проработанной структуры у сплавов различных систем позволяет обеспечить более высокий уровень характеристик за счет измельчения структуры и её значительной проработки, целью которой является устранение дендритной ликвации. Сплавы системы Ni-Co-Cr за счет энтропии смешения могут с одной стороны обладать достаточной высокой технологичностью за счет формирования однородной структуры, и с другой стороны иметь пониженную технологичность за счет разупорядочения системы во время температурного и механического воздействия. В связи с этим было исследовано влияние горячей деформации на изменение структуры и оценена технологичность многокомпонентного энтропийного сплава при горячей обработке давлением.

Для отработки режимов горячей деформации многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe были изготовлены

образцы Ø10х15 мм. Образцы подвергали нагрузкам от 500 до 1000 Н при температурах в интервале 700–1200 °С. После испытания проводили визуальный осмотр для оценки нахождения на поверхности образца трещин, сдвигов и прочих дефектов. Определение деформации при сжатии проводили в соответствии с формулой:

$$\varepsilon = \frac{l * 100}{l_0} \tag{16}$$

где: ε – деформация образца, %; l_0 – высота образца до испытания, мм; l – высота образца после испытания, мм.

Анализ полученных результатов позволил построить диаграмму деформации в координатах Температура – Деформация (Рисунок 26). На ней красной зоной отмечены образцы, на поверхности которых при визуальном осмотре обнаружены поверхностные дефекты (Рисунок 27).

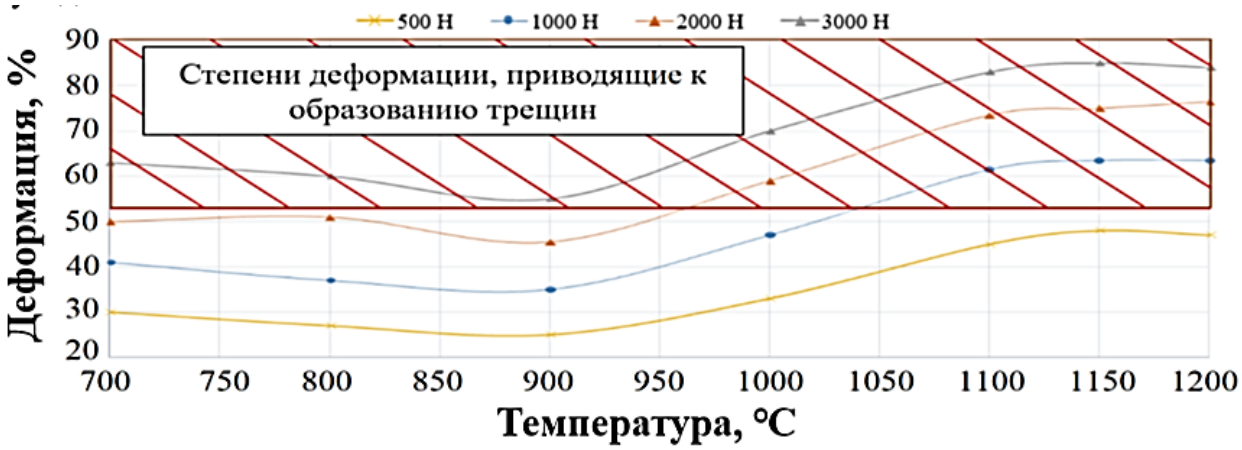


Рисунок 26. Диаграмма Деформация-Температура при испытании на осаживания для многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

а) б)

в) г)

д) е)

Рисунок 27. Вид образцов после испытания на осадку при температурах: а) 700 °С; б) 800 °С; в) 900 °С; г) 1000 °С; д) 1100 °С; е) – 1200 °С.

Горячая деформация образцов проводилась с постоянной и равномерной скоростью с разными усилиями в температурном интервале от 700 до 1200 °С. Для имитации процесса горячей деформации образцы предварительно нагревали до заданной температуры с превышением в 50 °С, для предупреждения потерь температуры во время установки образца в испытательное оборудование. После переносили к испытательной машине, устанавливали образец между траверсами и проводили испытание на усадку.

Из рисунка видно, что образцы в интервале температур 700–1000 °С были осажены на достаточно большую деформацию сохраняя сплошность. Как видно из представленных диаграмм, наибольшей деформацией при неизменном усилии представленный сплав имеет в диапазоне температур 1100–1200 °С. По полученным результатам можно сделать вывод, что температура начала горячей деформации – 1200 °С, а температура конца горячей деформации - 1000 °С. В этом температурном интервале сплав может выдерживать степень усадки 40-50 %. После испытаний на образцах появились линии скольжения, что свидетельствует о высокой дислокационной активности в структуре полученного сплава.

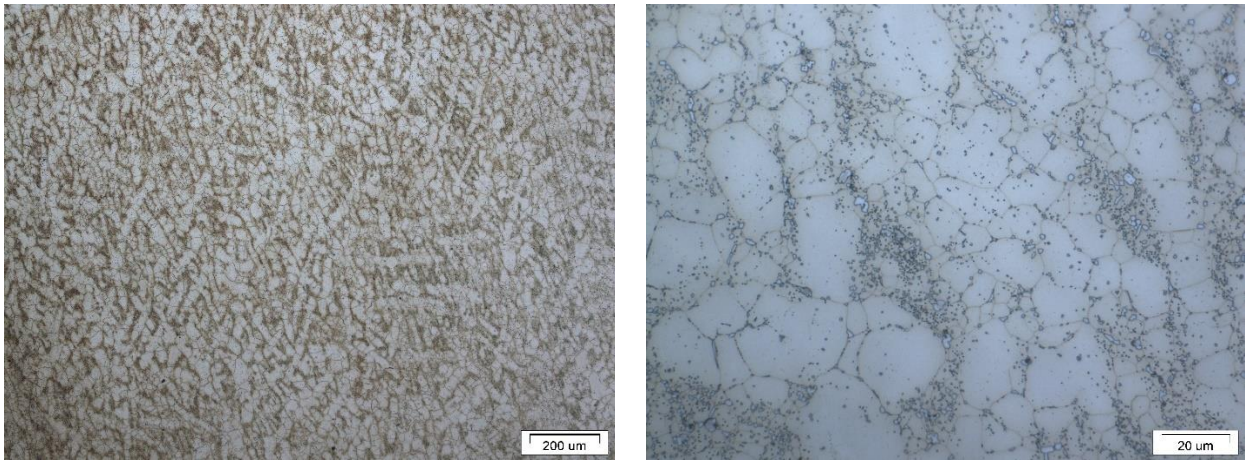
Горячую деформационную обработку в температурном интервале 1000-1200 ºС следует проводить небольшими пластическими деформациями в избежание поверхностного растрескивания материала. По полученным результатам были разработаны режимы горячей деформации и получены кованые прутки из высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe на молотах в установленном температурном интервале.

После горячей деформации на молотах получили прутки размерами 12х12 мм и длиной от 80 до 150 мм (Рисунок 28).

Рисунок 28. Полученные прутки после горячей деформации

Металлографический анализ с применением метода оптической световой микроскопии сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации (Рисунок 29) показал, что в структуре сплава формируется зеренная структура. С целью определения размера зерна после полученной деформации проводили определение с применением метода секущих. По

результату замера средний размер зерна составил 35,5 мкм, что соответствует 5-6 баллу. Ориентация выделения избыточных фаз находится в направлении деформации, что свидетельствует об их формировании в процессе охлаждения после текстурирования посредством горячей деформации.



а) б)

Рисунок 29. Структура многокомнатного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации: а) ×100; б) ×1000

Исследование сплава после горячей деформации методом рентгенофазового анализа (Рисунок 30) позволило установить, что сплав даже после деформации состоит преимущественно из ГЦК твердого раствора. Так же были обнаружены избыточные фазы в виде: комплексного карбида ниобия и титана стехиометрического состава (Nb,Ti)C, карбида вольфрама стехиометрического состава WC и карбида хрома стехиометрического состава $Cr_{23}C_6$.

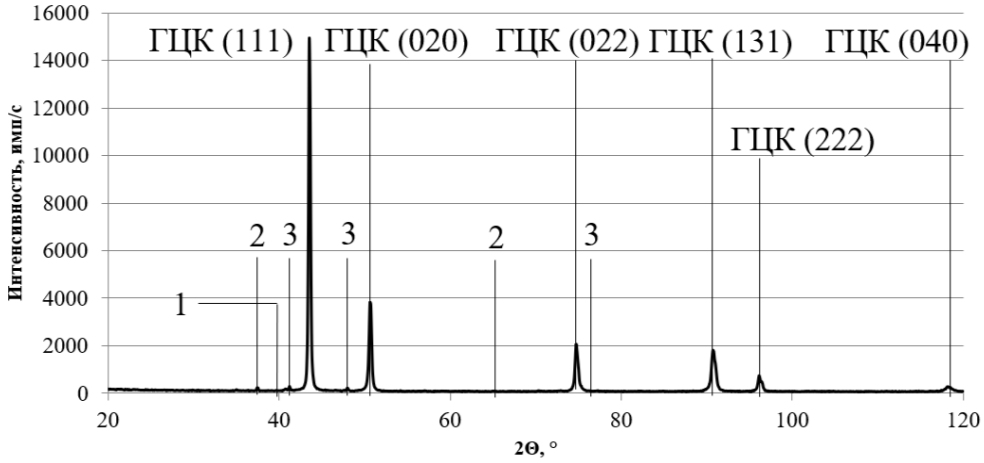


Рисунок 30. Дифрактограмма многокомпонентного энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации. 1 - (Nb, Ti)C; 2 – WC; 3 - $(Cr, W)_{23}C_6$

Анализ поверхности шлифа в режимах вторичных (SE) и обратно рассеянных (BSE) электронов позволили установить, что в структуре присутствует большое количество избыточных фаз (Рисунок 31). По анализу карт распределения химических элементов (Рисунок 32) можно сделать вывод, что основными избыточными фазами в энтропийном сплаве после горячей деформации являются карбиды хрома. Основные элементы энтропийного сплава равномерно распределены по объему исследуемого образца после горячей деформации.

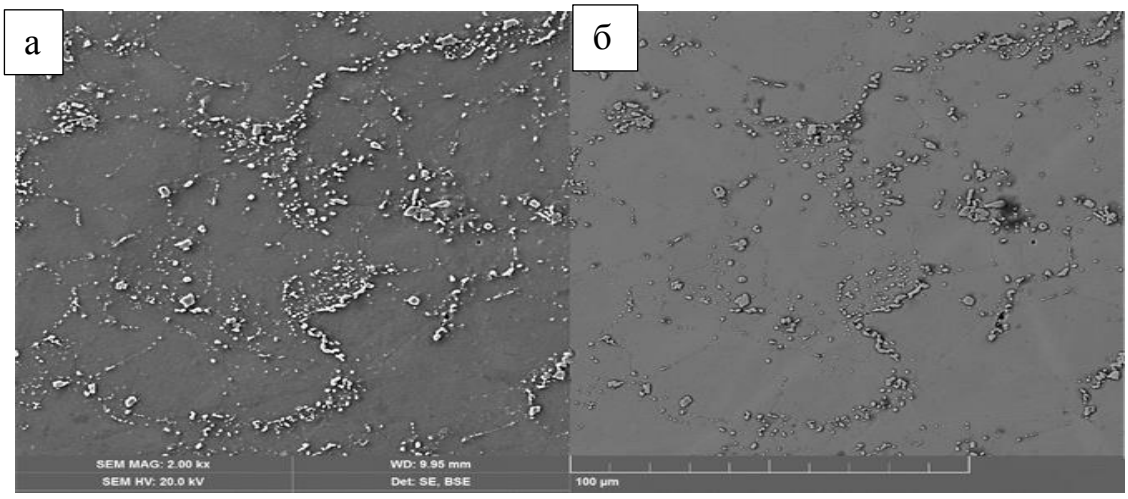
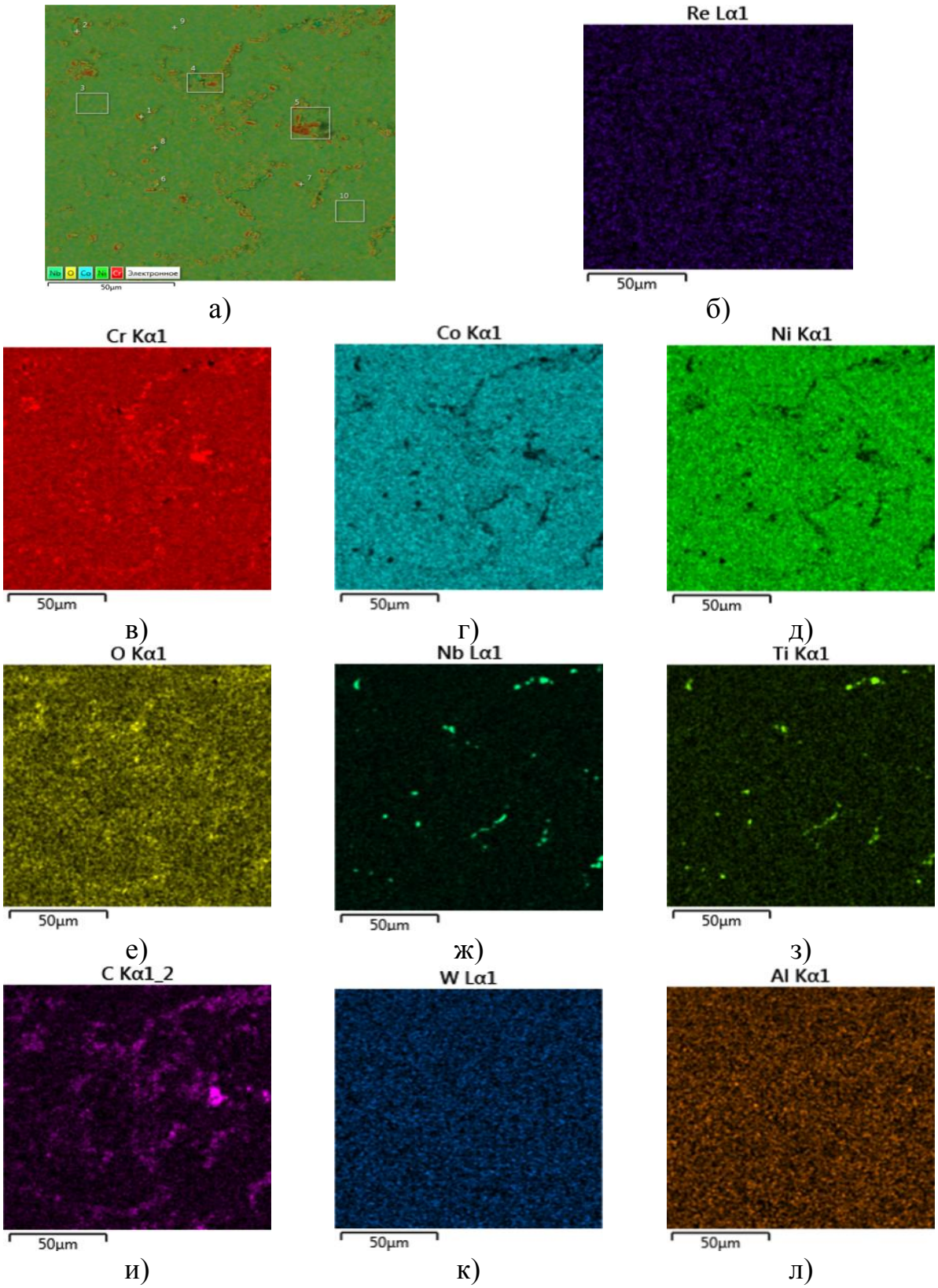


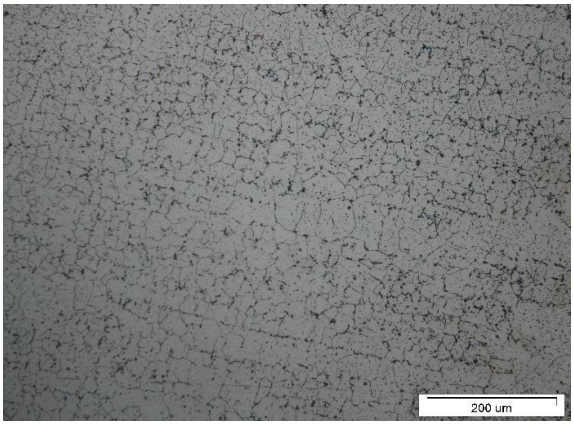
Рисунок 31. Микроструктура поверхности шлифа образца энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации, х2000: а) режим SE; б) режим BSE



а) б) в) г) д) е) ж) з) и) к) л)

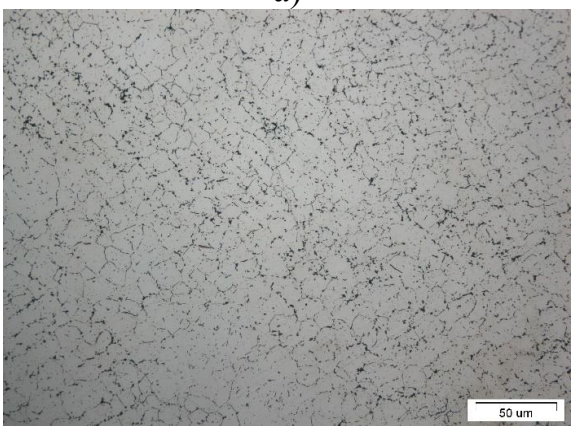
Рисунок 32. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации (а, ×5000) и энергодисперсионные карты элементов: б) Re; в) Cr; г) Co; д) Ni; е) O; ж) Nb з) Ti; и) C; к) W; л) Al

Термическая обработка по разработанному режиму с температурами выдержки от 2 до 12 часов не оказала значительного влияния на изменение структуры сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe с учетом растворения карбидных фаз в матрице (рисунок 33).

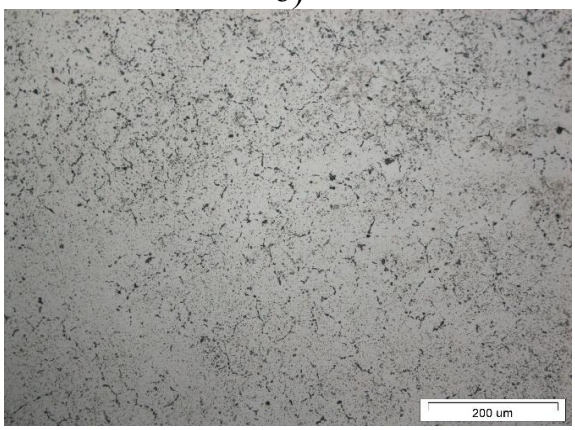


а)

б)



в)



г)

Рисунок 33. Структура многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки х200: а) 2 часа; б) 4 часа; в) 8 часов; г) 12 часов

По результату металлографического анализа многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки (Рисунок 33) было выявлено, что избыточные фазы, образовавшиеся во время процесса горячей деформации, растворились в матрице с дальнейшим выделением избыточных фаз по границе зерна. Так же было установлено, что рост зерна со временем не

происходит. Это связано с высоким содержанием избыточных фаз по границе зерна, которые препятствуют его дальнейшему развитию.

3.7. Исследование структуры, фазового состава и свойств металлопорошковой композиции высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe полученного методом газовой атомизации

Для применения многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в методах аддитивного производства, в том числе и селективном лазерном сплавлении (СЛС) требуется проведение распыление сплава методом горячей атомизации на порошок требуемой целевой фракции и получению металлопорошковой композиции (МПК). На Рисунок 34 представлено изображение, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии для исследования морфологии металлического порошка. Частицы демонстрируют сферическую и близкую к сферической форму, что характерно для порошков, полученных методом газовой атомизации. Поверхность частицы относительно гладкая, но наблюдаются микронеровности. В некоторых областях видна тенденция к агрегации частиц, то есть их склонность к слипанию друг с другом.

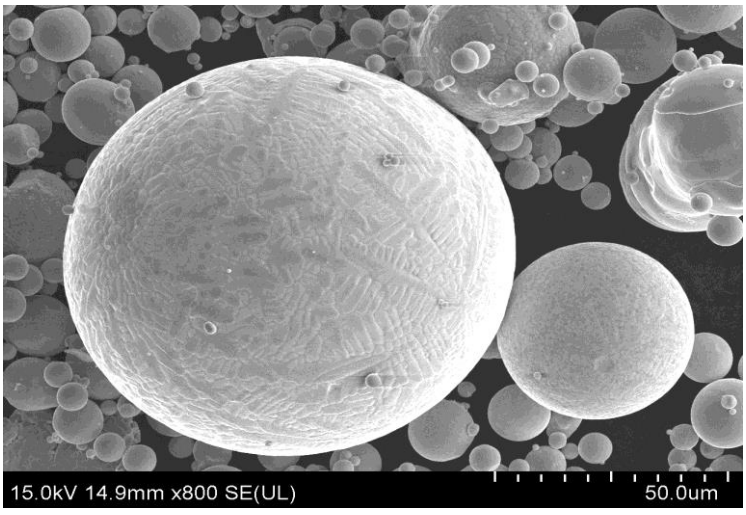


Рисунок 34. Поверхность порошка после газовой атомизации ×800

Посредством съемки поверхности полученного порошка многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe на

электронном микроскопе во вторичных электронах (Рисунок 35, а) удалось установить, что полученные частицы порошка имеют высокую сферичность, что в дальнейшем не потребует сфероидизации полученного порошка. По анализу поверхностного картирования (Рисунок 35, б-л) можно сделать вывод, что в порошке энтропийного сплава после горячей атомизации отсутствуют избыточные фазы. Распределение всех легирующих элементов по поверхности носит равномерный характер. В отличие от литья, скорость охлаждения каждой порошинки занимала доли секунд, это и объясняет отсутствие избыточных фаз в структуре полученного сплава. Все вышеописанное подтверждает его высокую энтропию смешивания. В отличие от сплава после литья, все легирующие элементы расположены по поверхности исследуемой зоны равномерно и не вступают в химические реакции с другими элементами содержащихся в сплаве.

На поверхности порошка отсутствуют или имеются в небольшом количестве приварившиеся другие частицы – сателлиты. Содержание малого количества стеллитов на поверхности порошка приводит к увеличению его текучести и выхода годной фракции для процессов аддитивного производства.

По результату анализа дифрактограммы металлопорошковой композиции многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe (Рисунок 36) установлено, что в металлопорошковой композиции присутствует исключительно ГЦК твердый раствор. Интенсивность и расположение пиков соответствует трехкомпонентному составу в эквимолярном содержании. Отсутствие избыточных фаз в МПК связано с высокой скоростью охлаждения расплава, при котором происходят ускоренная кристаллизация и подавление образования избыточных фаз.

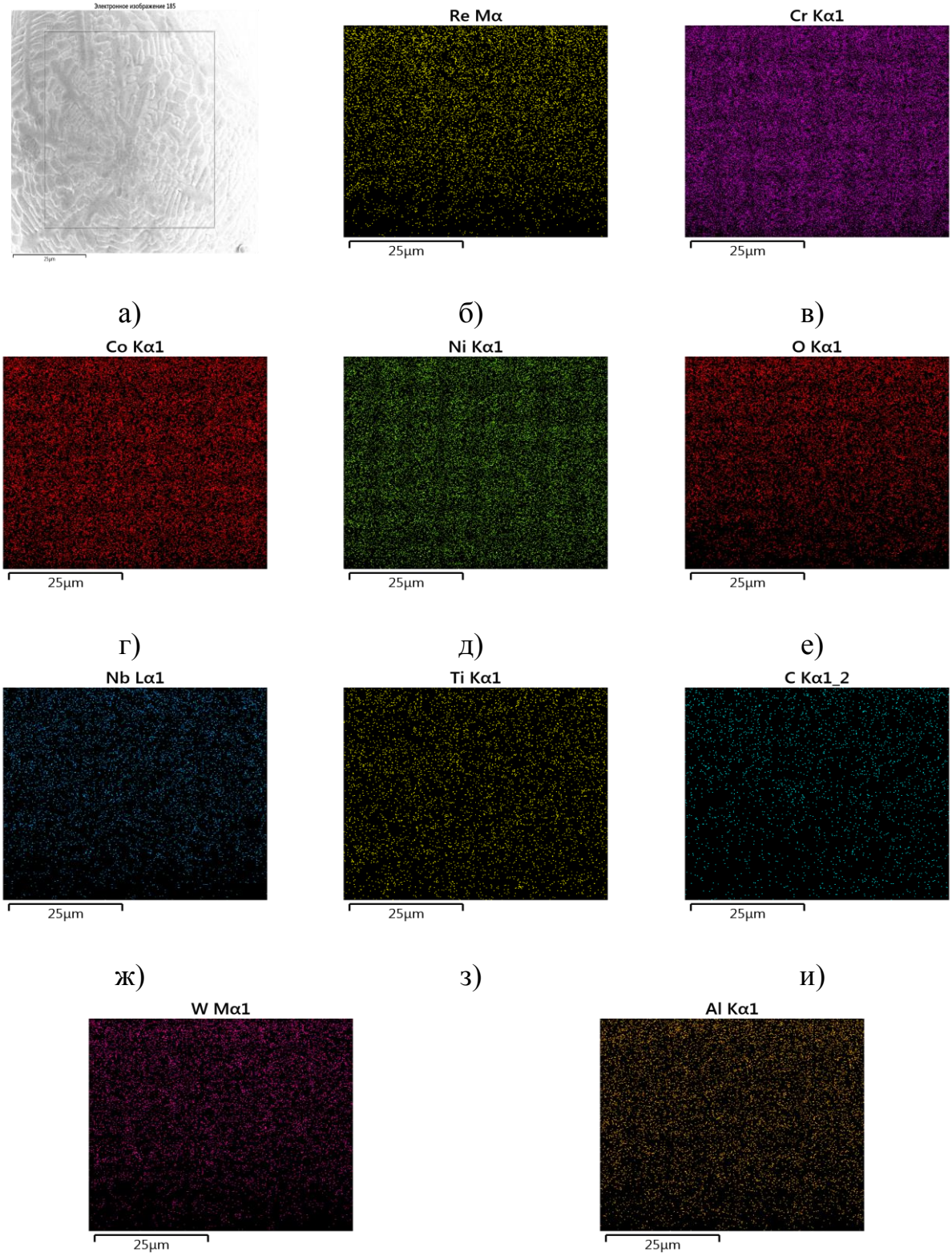


Рисунок 35. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей атомизации (а, х5000) и энергодисперсионные карты элементов: б) Re; в) Cr; г) Co; д) Ni; е) O; ж) Nb з) Ti; и) C; к) W; л) Al

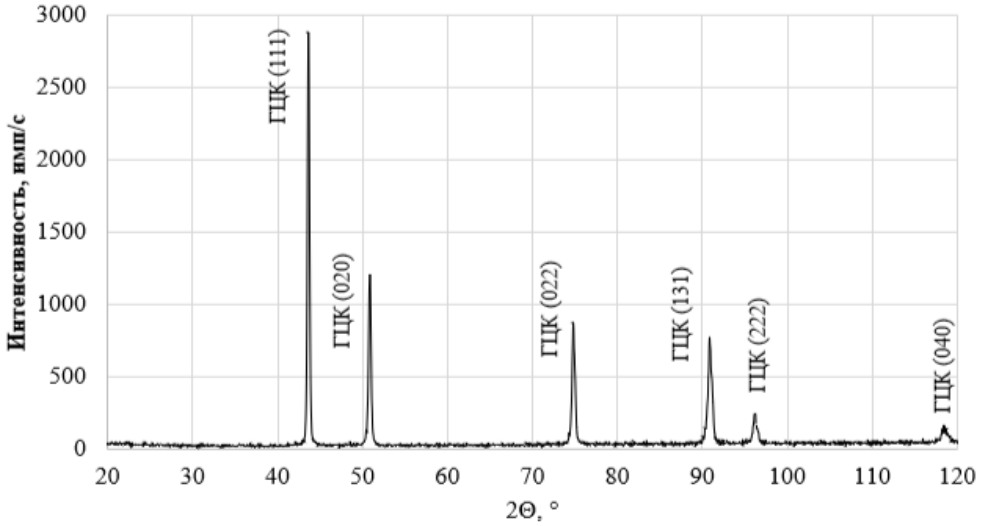


Рисунок 36. Дифрактограмма МПК многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после газовой атомизации

Для процесса синтеза методом селективного лазерного сплавления требуется порошок фракционного состава 10–63 мкм. Весь полученный порошок после газовой атомизации подвергался рассеву на целевую фракцию в несколько этапов. Сначала удаляются крупные частицы, которые больше 1 мм. После методом газодинамической сепарации удаляются частицы, которые меньше 10 мкм. После прохождения газодинамической сепарации оставшийся МПК многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe проходил через сита с разной сеткой от 63 до 200 мкм. По анализу гранулометрического состава установлено, что после рассева удалось получить порошок целевой фракции (Рисунок 37). По результату взвешивания полученного порошка после атомизации и после рассева, было установлено, что выход годной фракции для данного сплава приблизительно равняется 80%.

После процесса рассева проводился замер насыпной плотности и текучести порошка. Насыпная плотность характеризует массу порошка на единицу объема и высчитывалась по следующей формуле (17):

$$\rho_b = \frac{m}{V} \tag{17}$$

где, ρ_b – насыпная плотность порошка; m – масса порошка; V – объем, занимаемый порошком

Текучесть порошка – это его способность свободно течь и заполнять пространства. Текучесть замерялась методом Флоуметра. Флоуметр – это устройство, основанное на измерении времени, необходимое для прохода определенного количества порошка через отверстие.

По результату проведенных испытаний насыпная плотность полученного порошка 220 кг/м^3. Текучесть полученного порошка замерить не удалось.

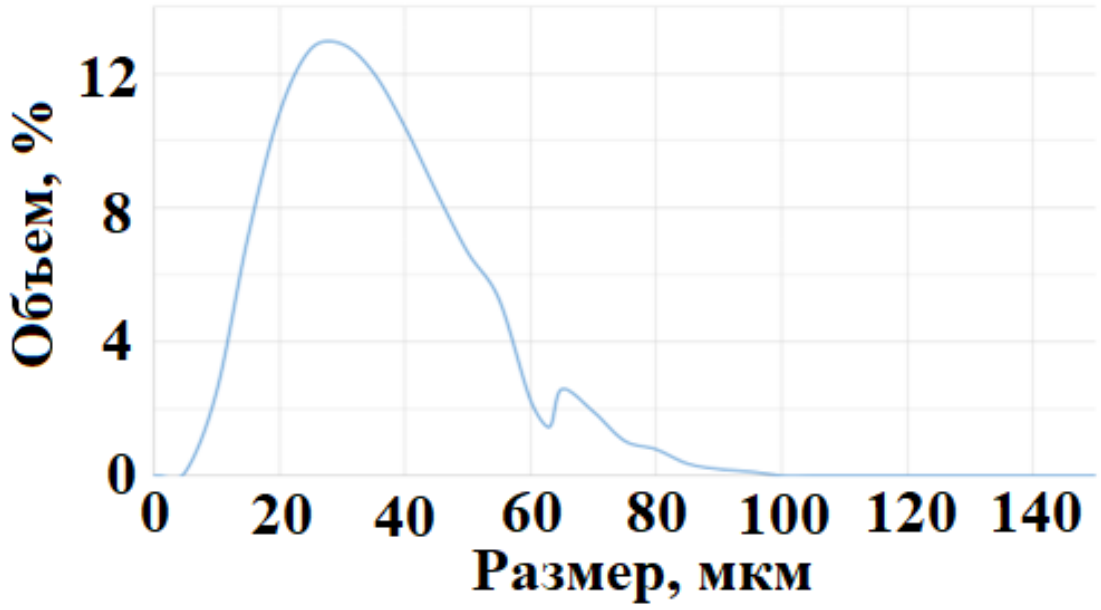


Рисунок 37. Гистограмма полученного порошка после процесса просеивания

3.8. Разработка режимов синтеза методом селективного лазерного сплавления многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

Для разработки режима селективного лазерного сплавления (СЛС) металлопорошковой композиции многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe была выбрана сетка из 30 режимов, в которых варьировались такие параметры как: мощность лазера и скорость движения лазера по основному металлу и границе. Подбор мощности лазера

производил по физическим характеристикам литого высокоэнтропийного сплава в связи с тем, что структура металлопорошковой композиции совпадает со структурой высокоэнтропийного сплава после литья. Для отработки режима печати поддерживающих структур были выращены 30 образцов (Рисунок 38), состоящих из стандартных поддерживающих структур. Совокупность влияния параметров режима описывается плотностью вкладываемой энергии, относительно которой был выбран режим.

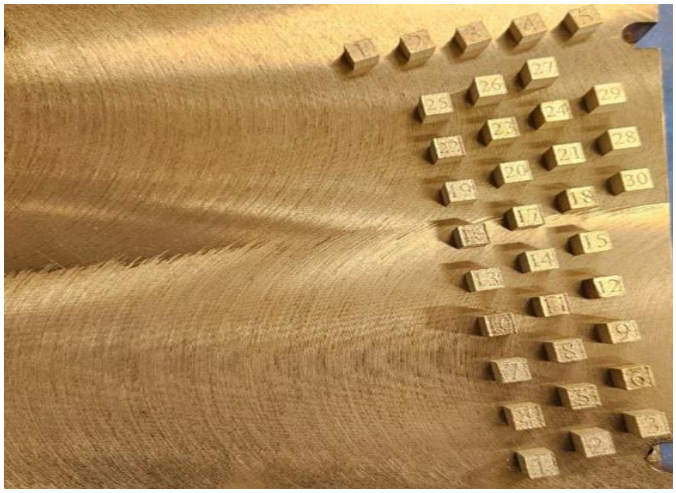


Рисунок 38. Расположение на плите построения отработочных образцов многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

Таблица 3. Зависимость объемного содержания пор и дефектов от плотности энергии

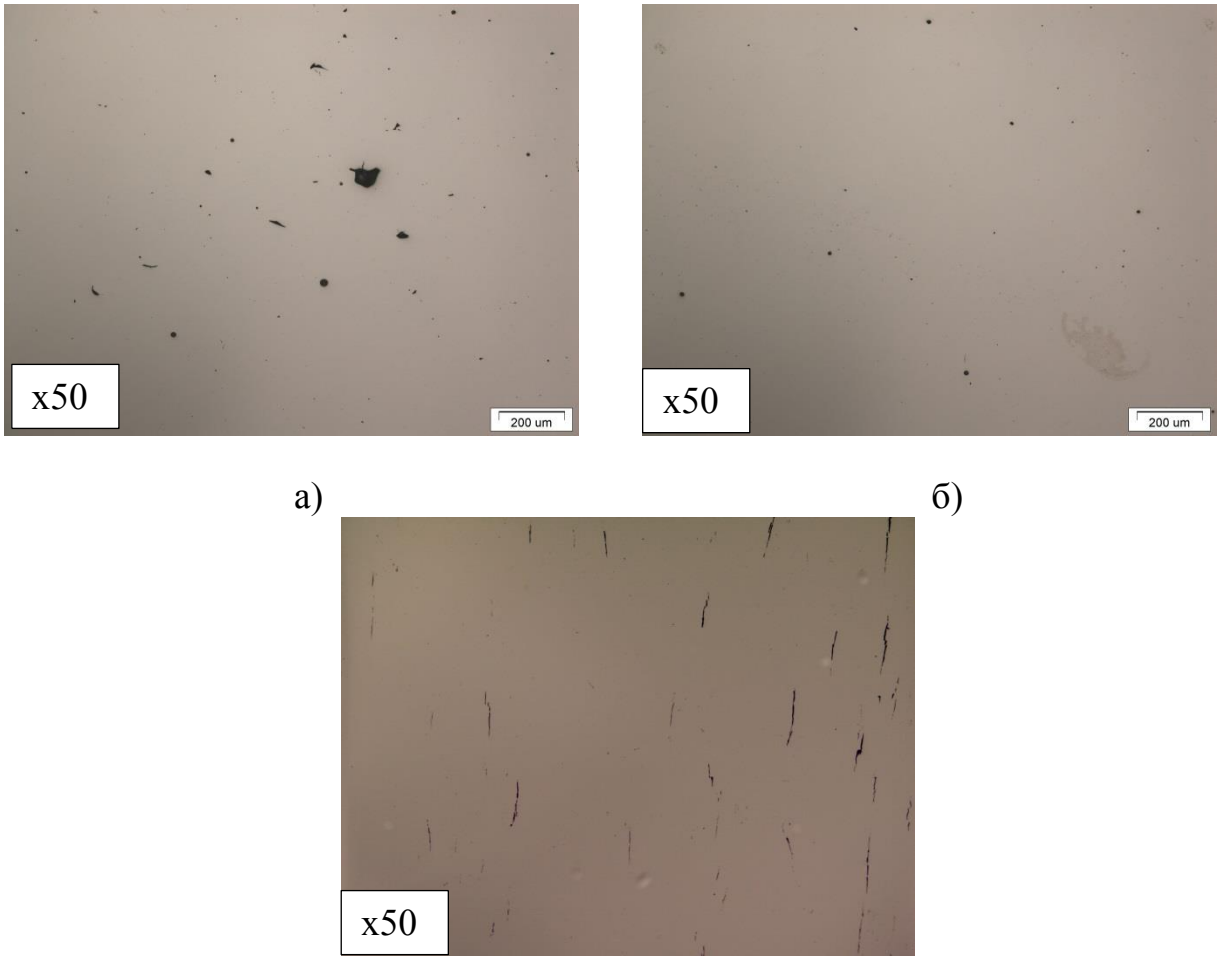
Плотность энергии E, Дж/мм^3	Обнаруженные дефекты	Объёмная доля пор, %	Плотность энергии E, Дж/мм^3	Обнаруженные дефекты	Объёмная доля пор, %
52,38	НС+П	0.200	78.64	П	0.079
55,92	НС+П+Т	0.083	78.95	П+Т	0.085
61,22	П	0.110	82.83	П	0.140
61,33	П+Т	0.074	87.46	П	0.066

Продолжение таблицы 3

Плотность энергии E, Дж/мм^3	Обнаруженные дефекты	Объёмная доля пор, %	Плотность энергии E, Дж/мм^3	Обнаруженные дефекты	Объёмная доля пор, %
61,73	П+Т	0.200	87.72	Т	0.150
62,50	П	0.096	88.18	Т	0.063
62,66	НС+П	0.200	88.24	П+Т	0.090
69,21	П	0.063	99.21	Т	0.100
69,44	НС+П	0.150	**99.67**	**П**	**0.056**
69,64	П+Т	0.130	101.63	Т	0.110
64,69	П	0.091	101.69	Т	0.100
69,77	П	0.120	119.05	Т	0.071
70,35	П	0.061	119.05	Т	0.160
77,88	Т	0.140	119.05	П+Т	0.100
78,32	Т	0.040	120.00	Т	0.120

После процесса синтеза образцы отделялись от плиты построения на ленточной пиле и проводились металлографические исследования методом оптической микроскопии, с помощью которого определяли наличие и количество внутренних дефектов, таких как поры и трещины. По результатам оптической микроскопии был выбран режим с наименьшим количеством дефектов, плотность энергии которого составила 99,67 Дж/мм^3 (Рисунок 39, б). При понижении плотности энергии в структуре формируются поры с пиковым значением в 0,2% (Рисунок 39, а), внутренние трещины, а также не сплавления. При повышении плотности энергии приводит к образованию большого количества внутренних трещин.

В связи со всем вышесказанным был выбран режим с плотностью энергии 99,67 Дж/мм^3 для проведения синтеза методом селективного лазерного сплавления.



а) б)

в)

Рисунок 39. Металлография образцов после синтеза высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe: а) образец с наибольшим количеством дефектов; б) образец с наименьшим количеством дефектов; в) образец с трещинами

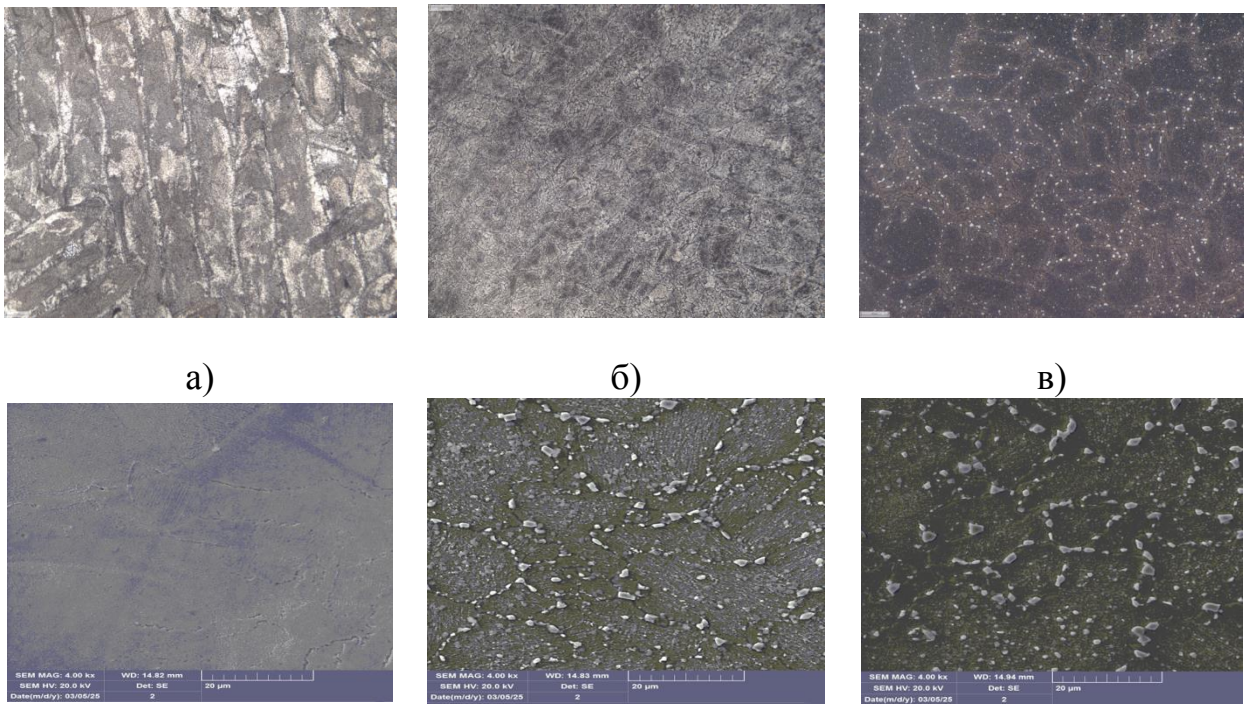
3.9. Исследование структуры и фазового состава многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза и термической обработки

По результату исследования микроструктуры высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза и различных режимов термической обработки (Рисунок 40) было установлено, что в образце после

синтеза в сплаве наблюдается трековая структура, формирующаяся при плавлении материала лазерным лучом в процессе его перемещения. В структуре фрагменты разных размеров, состоящих из ячеек кристаллизации одной ориентации.

В исследуемом синтезированном образце после горячего изостатического прессования (ГИП) в течение двух часов, наблюдается зернистая структура. В теле и на границе зерен присутствуют в большом количестве избыточные фазы различной морфологии. Выделение в большом количестве избыточных фаз после обработки свидетельствует о снижении параметра δ и общей энтропии смешивания в сплаве. В некоторых местах наблюдается остатки трековой структуры после синтеза.

С увеличением времени выдержки при ГИП в структуре увеличилось количество избыточных фаз и наблюдается незначительное увеличение размера зерна. Во всех образцах после обработки сохраняются фрагменты, состоящие из ячеек кристаллизации.



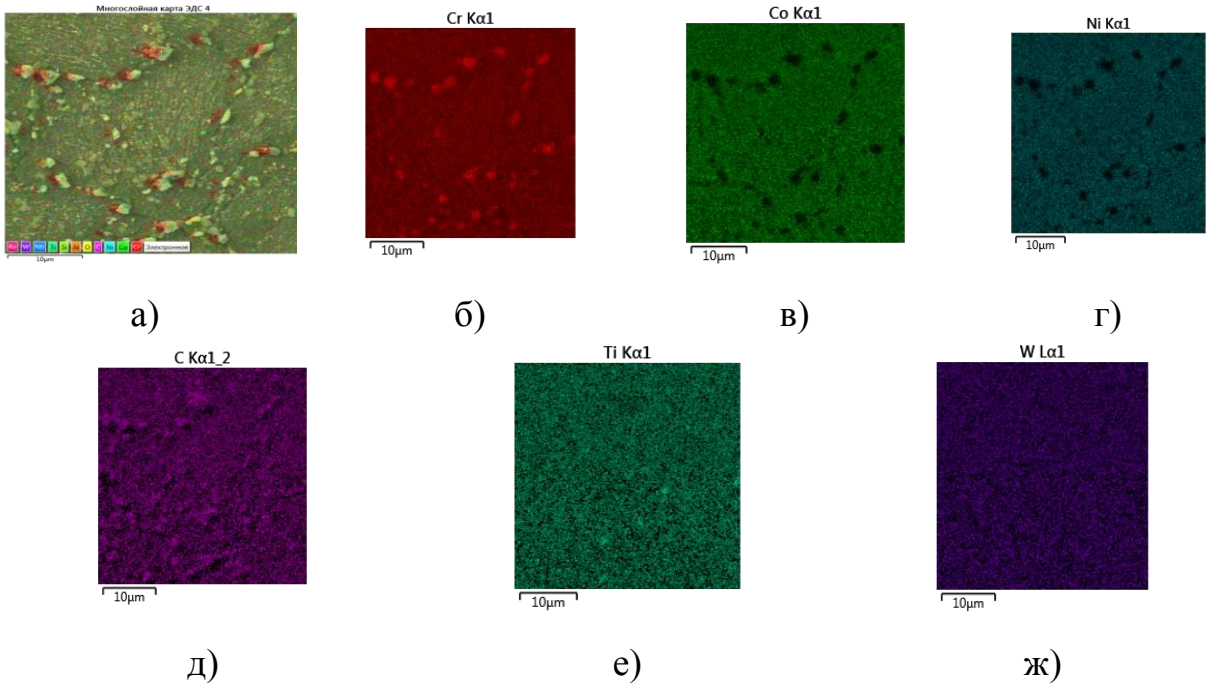
а) б) в)

г) д) е)

Рисунок 40. Микроструктура высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe: после синтеза х20 (а, б); после синтеза и ГИП 2 часа х20 (в, г); после синтеза и ГИП 4 часа х50 (д, е)

По анализу карт распределения химических элементов (Рисунок 41) можно сделать вывод, что основными избыточными фазами в энтропийном сплаве после синтеза и термической обработки являются карбиды хрома. Основные элементы энтропийного сплава равномерно распределены по объему исследуемого образца после синтеза. Так же карта распределения элементов подтвердила, что избыточные фазы находятся не только по границе зерна, но и равномерно распределены в теле зерна. Равномерное распределение основных легирующих элементов таких как Ni, Co, Cr свидетельствует о достаточной энтропии смешивания которая препятствует образованию интерметаллидных фаз.

По результату рентгенофазового анализа многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза было установлено, что состоит из ГЦК твердого раствора с избыточной фазы в виде карбида хрома стехиометрического состава $Cr_{23}C_6$.



а) б) в) г)

д) е) ж)

Рисунок 41. Электронное изображение микроструктуры энтропийного сплава на базе системы легирования NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза и термической обработки (а, ×5000) и энергодисперсионные карты элементов: б) Cr; в) Co; г) Ni; д) C; е) Ti; ж) W

По результату рентгенофазового анализа (Рисунок 42) многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза было установлено, что состоит из ГЦК твердого раствора с избыточной фазы в виде карбида хрома стехиометрического состава $Cr_{23}C_6$.

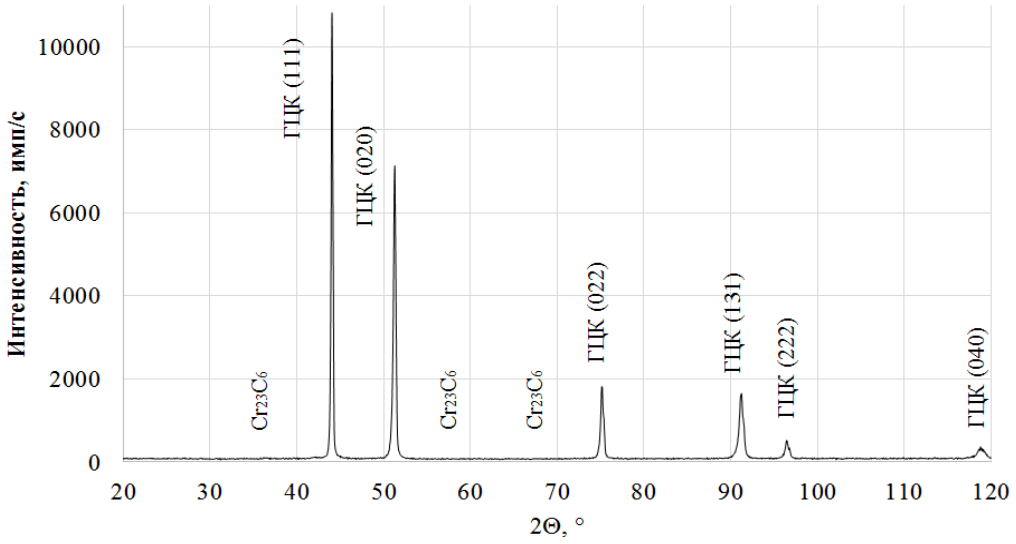


Рисунок 42. Дифрактограмма высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после процесса синтеза

3.10. Выводы по главе 3

1) Проведено моделирование трехкомпонентной системы Ni-Co-Cr. По полученному результату расчета были выбраны два состава трехкомпонентного энтропийного сплава по содержанию в них элементов: эквиатомный и эквимассовый. По результату исследований этих двух составов было принято решение использовать в основе многокомпонентных сплавов эквиатомное содержание элементов основы в связи с высокой энтропией смешивания, которое дает данное соотношение элементов.

2) По анализу литературы выбраны дополнительные элементы для получения многокомпонентного сплава. По результатам термодинамического моделирования и расчета конфигурационной энтропии смешения выбран сплав NiCoCrWNbAlTiCRe, а также по структурообразованию в литом состоянии модификация танталом NiCoCrWNbAlTiCTa.

3) В ходе исследования структуры и фазового состава многокомпонентных энтропийных сплавов с рением и различным содержанием тантала было установлено, что все полученные сплавы после литья имею дендритную структуру, состоящую преимущественно из ГЦК твердого раствора. Так же установлено, что в структуре каждого многокомпонентного сплава формируются избыточные фазы. Основными фазами в данных сплавах являлись комплексные карбиды хрома $(Cr,W)_{23}C_6$. После различных температурно-временных режимов термической обработки энтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe не формируется струткрно-фазовых превращений, что подтверждается стабильность значения твердости при различных режимах термической обработки. Что показывает термостабильность полученного сплава.

4) По результатам исследования на осадку многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe был установлен температурный интервал проведения горячей деформации и получены прутки □ 14 мм. Исследования методом рентгенофазового анализа позволили установить, что горячая деформация не привела к дестабилизации и распаду ГЦК твердого раствора. Металлографический анализ методом оптической и электронной микроскопии позволил выявить, что в сплаве после горячей деформации образуются комплексные карбиды стехиометрического состава (Nb, Ti)C. В ходе термической обработки кованого прутка было получено, что избыточные фазы, которые образовались во время процесса горячей деформации, растворились в матрице с последующим выделением избыточных фаз на границу зерен. Рост зерна от времени выдержки не происходил. Это связано с тем, что по границе зерна присутствует высокое содержание избыточных фаз, которые сдерживают рост зерна.

5) Разработаны режимы атомизации позволяющие получать металлопорошковую композицию с выходом годного фракционного состава 10–63 мкм не менее 70%. Порошок имеет однородную гомогенную

микроструктуру. Насыпная плотность металлопорошковой композиции равна 220 кг/м^3.

6) В ходе исследования металлопоршковой композиции высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe было установлено, что после процесса атомизации реализуется ГЦК твердый раствор без образования избыточных фаз. Это связано с высокой скоростью кристаллизации жидкого расплава металла в процессе получения, что не позволяет образовываться избыточным фазам. Исследование МПК электронной микроскопии во вторичных электронах показало, что на поверхности частиц образовались дендриты, а также по результату анализа энергодисперсионных карт было установлено, что распределение основных легирующих элементов (Ni, Co, Cr) равномерное по всей поверхности МПК. Установлено, что после процесса горячей атомизации гранулы имеют сферическую форму, что не потребует дальнейшего процесса сфероидизации.

7) Было проведено исследование влияния режима синтеза методом селективного лазерного сплавления на пористость и наличие внутренних трещин. По результату исследований было установлено, что при плотности энергии 99,67 Дж/мм^3 в структуре наблюдается меньшие количество пор (0,01 %) и отсутствуют трещины. При понижении количества плотности энергии ниже 95 Дж/мм^3 увеличивается количество пор (максимальное количество 0,2%), увеличивается количество внутренних трещин, появляются не сплавления. При повышении плотности энергии свыше 105 Дж/мм^3, увеличивается количество пор.

8) По результату рентгенофазового анализа было установлено, что структура синтезированного материала состоит из ГЦК твердого раствора без образования избыточных фаз. По результату исследования структуры было выявлено, что после синтеза наблюдается трековая структура, формирующаяся при плавлении материала лазерным лучом в процессе его перемещения. После термической обработки структура состоит из зеренной структуры с избыточными фазами, как в теле, так и по границе зерен.

Повышение времени выдержки приводит к незначительному увеличению зерна, но к активному выделению избыточных фаз. Выделение большого количества избыточных фаз по границе и в теле зерна свидетельствует о понижении общей энтропии смешивания. Поэтому, проводить термическую обработку на сплаве после синтеза не следует. По результату исследования методами электронной микроскопии было установлено, что на образе после синтеза равномерно распределены основные элементы высокоэнтропийного сплава. Установлено, что избыточные фазы имеют стехиометрический состав $Cr_{23}C_6$.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Co-Cr ПОСЛЕ ЛИТЬЯ, ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ

Для современных аэрокосмических систем создание и внедрение новых сплавов с целью применения в изделии неразрывно связано с предварительным расчетом напряженно-деформированного состояния и оценкой возможности эксплуатации.

В соответствии с анализом научно-технической литературы было установлено, что средне- и высокоэнтропийные сплавы различных систем и композиций могут обеспечивать достаточно высокий уровень физико-механических, а также позволяют реализовать комплекс специальных характеристик.

Для исследуемого высокоэнтропийного сплава системы Ni-Co-Cr были проведены исследования физических характеристик, механических свойств при различных температурных воздействиях.

4.1. Исследование физических свойств энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr

Исследование физических характеристик сплавов дает базовые представления о весовых характеристиках изготавливаемой детали, о ее возможности применения в узлах машин, подверженных воздействию повышенных или пониженных температур.

По результату исследования температурного коэффициента линейного расширения энтропийных сплавов в диапазоне температур 20–1200 °С стало известно, что все исследуемые составы находятся приблизительно на одном уровне. Как было сказано ранее для выплавки многокомпонентного высокоэнтропийного сплава было выбрано эквиатомное содержание основных элементов. Сравнивая ТКЛР эквиатомного и многокомпонентного состава с рением (Рисунок 43), было выявлено наложение значений

коэффициентов в температурном интервале 400–1200 °С. Это может быть связано с тем, что с увеличением температуры энтропийный показатель начинает превалировать над общей энтальпией смешивания, вследствие чего после 400 °С происходит выравнивание коэффициентов линейного расширения у исследуемых сплавов.

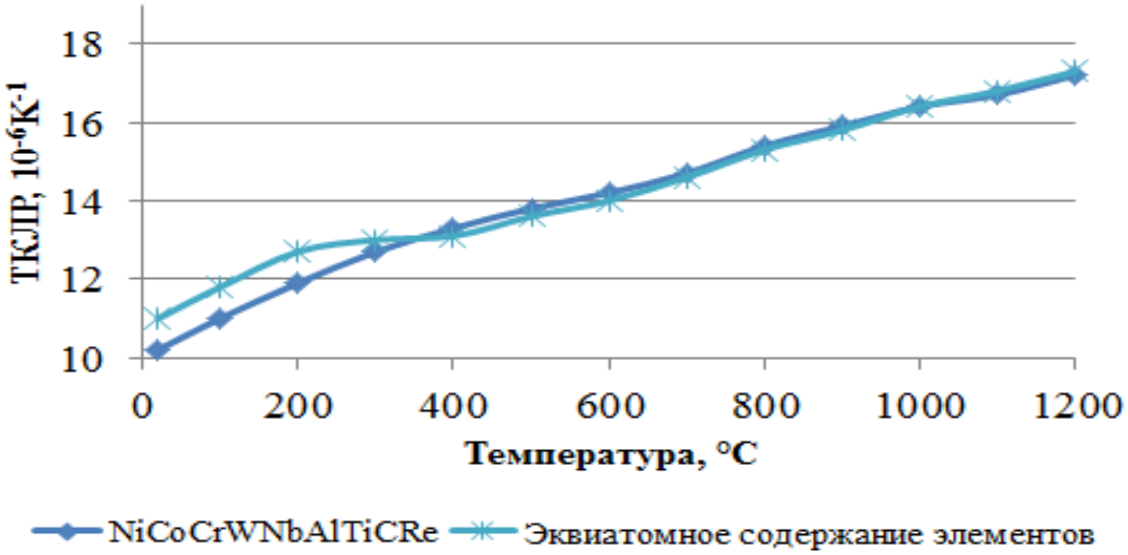


Рисунок 43. Изменение температурного коэффициента линейного расширения энтропийных сплавов в диапазоне температур 20–1200 ºС высокоэнтропийного сплава с эквиатомным содержанием элементов и системы NiCoCrWNbAlTiCRe

По результату сравнительного анализа ТКЛР многокомпонентных энтропийных сплавов (Рисунок 44) можно сделать вывод, что кривая изменения ТКЛР от температуры сплава с содержанием тантала в 1,5 % накладывается на кривую сплава с рением. Возможно, это свидетельствует об одинаковом протекании физических процессов в трёхкомпонентном высокоэнтропийном сплаве с содержанием элементов в эквиатомном соотношении, в многокомпонентных энтропийных сплав с рением и 1,5% содержания тантала.

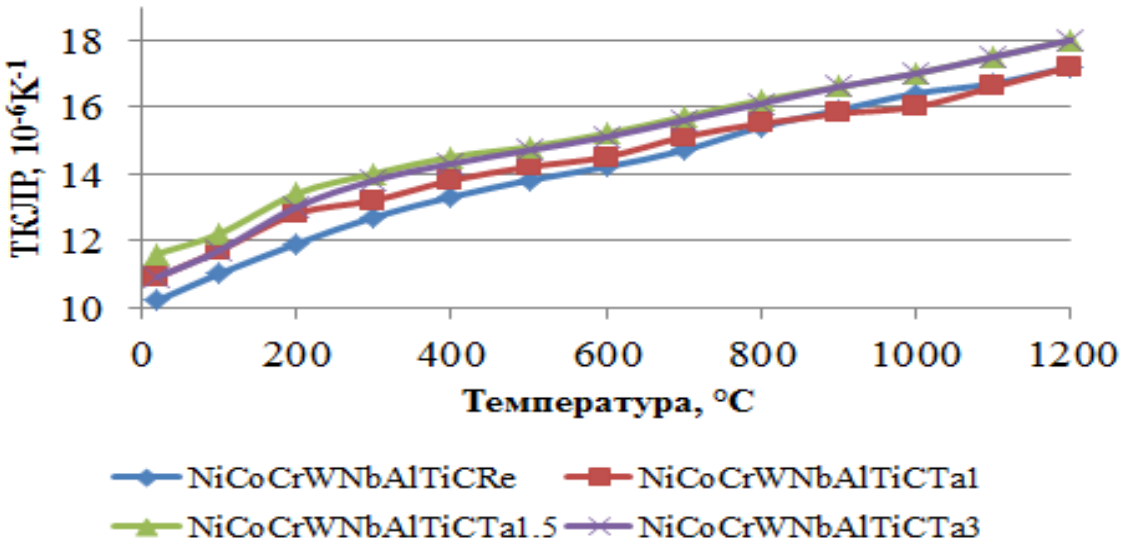


Рисунок 44. Изменение температурного коэффициента линейного расширения энтропийных сплавов в диапазоне температур 20–1200 многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов

Результаты измерения плотности высокоэнтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr представлены на Рисунок 45. Сравнивая значения плотности трехкомпонентных сплавов в эквимассовом и эквиатомном состоянии, можно сделать вывод, что плотность у эквиатомного сплава выше на 1 %. Исследование плотности многокомпонентных энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr, показало, что наибольшей плотностью обладает сплав с 3 % тантала. Его плотность выше на 1–2 % по сравнению с другими многокомпонентными сплавами.

Для сравнения с жаропрочными никелевыми сплавами, в составе которых присутствуют элементы основы энтропийного сплава, а также, которые работают в сложно нагруженных узлах машин при повышенных температурах. По результату литературного обзора были выбраны следующие сплавы: сплав Контора [124] и энтропийный сплав системы NiCoCrAl [125]. У выбранных сплавов плотность 8,2 и 7,9 г/см^3. По сравнению с плотностью исследуемых высокоэнтропийных сплавов, плотность выбранных сплавов находятся наравне.

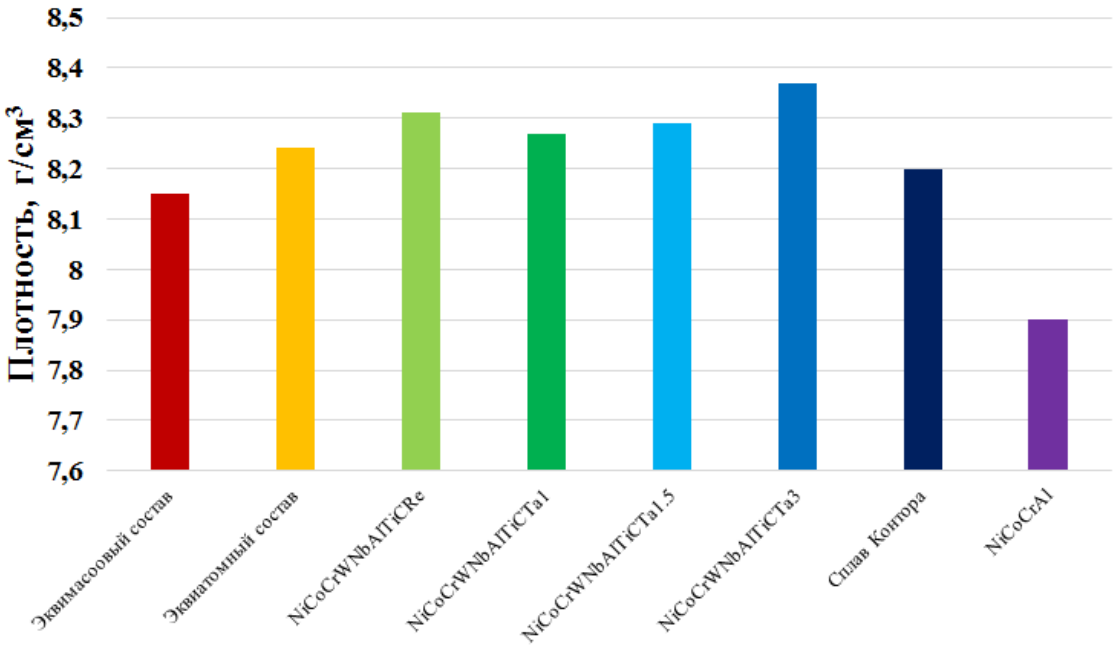


Рисунок 45. Плотность полученных сплавов системы Ni-Co-Cr и сплавов, похожих систем легирования [124, 125]

4.2. Исследование механических характеристик трехкомпонентных энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr в эквимассовом и эквимолярном состоянии

Механические испытания используются для определения прочностных и пластических характеристик сплавов. Оценка способности сплавов сопротивляется приложенным нагрузкам несет важное значение для прочностных расчетов. Оценка диаграммы растяжения позволяет получить представление о способности материала сопротивляется при приложенной нагрузке.

По результату исследования микротвердости энтропийных сплавов трехкомпонентной системы Ni-Co-Cr в эквиатомном и эквимассовом соотношениях удалось установить, что в эквимассовом составе формируется более высокая твердость, чем в эквиатомном (Рисунок 46). Наблюдаемый эффект может быть связан с несколькими структурными особенностями. Во-первых, это может быть связано, что в сплаве с эквиатомном соотношением элементов содержанием хрома меньше на 4% по сравнению с эквимассовым,

а также отсутствуют интерметаллидные соединения, которые в свою очередь как раз и повышают твердость сплава. Во-вторых, меньшие значения твердости эквиатомного состава может свидетельствовать о более равномерном распределении элементов основы, что может свидетельствовать о более высокой энтропии смешивания, а значит о более равномерном их распределении.

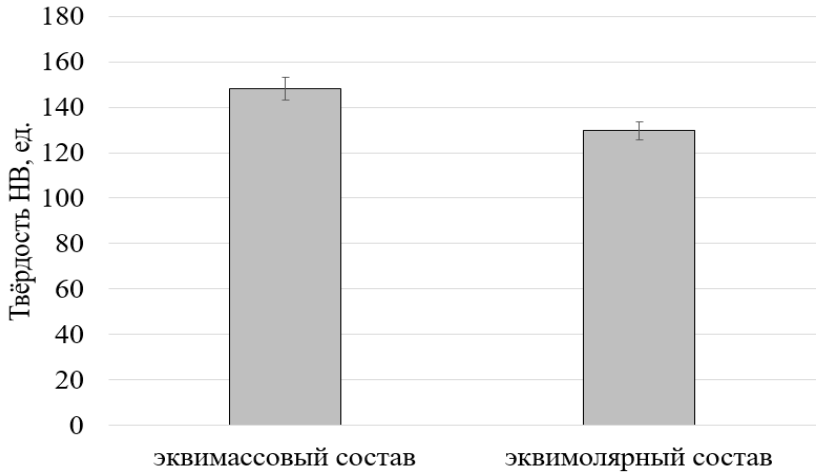


Рисунок 46. Результаты измерения твёрдости энтропийного сплава на базе системы легирования Ni-Cr-Co в эквимассовом и эквимолярном соотношениях

По результату исследования механических характеристик трехкомпонентных энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr в эквиатомном и эквимассовом соотношениях можно сделать вывод, что оба полученных сплава демонстрируют высокую пластичность в виде относительного удлинения δ_5 = 55 и 57 % соответственно (Рисунок 47 (а), Таблица 4). Как можно видеть из полученного графика, эквимассовым состав имеет больший предел прочности по сравнению с эквиатомным. Из этого следует, что наличие интерметаллидных соединений в сплаве с эквимассовым содержанием элементов приводит к увеличению пластичности. Полученные графики Напряжение-Деформация соответствуют графику растяжения без образования шейки. Осмотр и замеры рабочей части образцов после растяжения подтвердило, что у образца во время испытания на растяжения

происходила равномерная деформация по всей длине рабочей части образца (Рисунок 47, б).

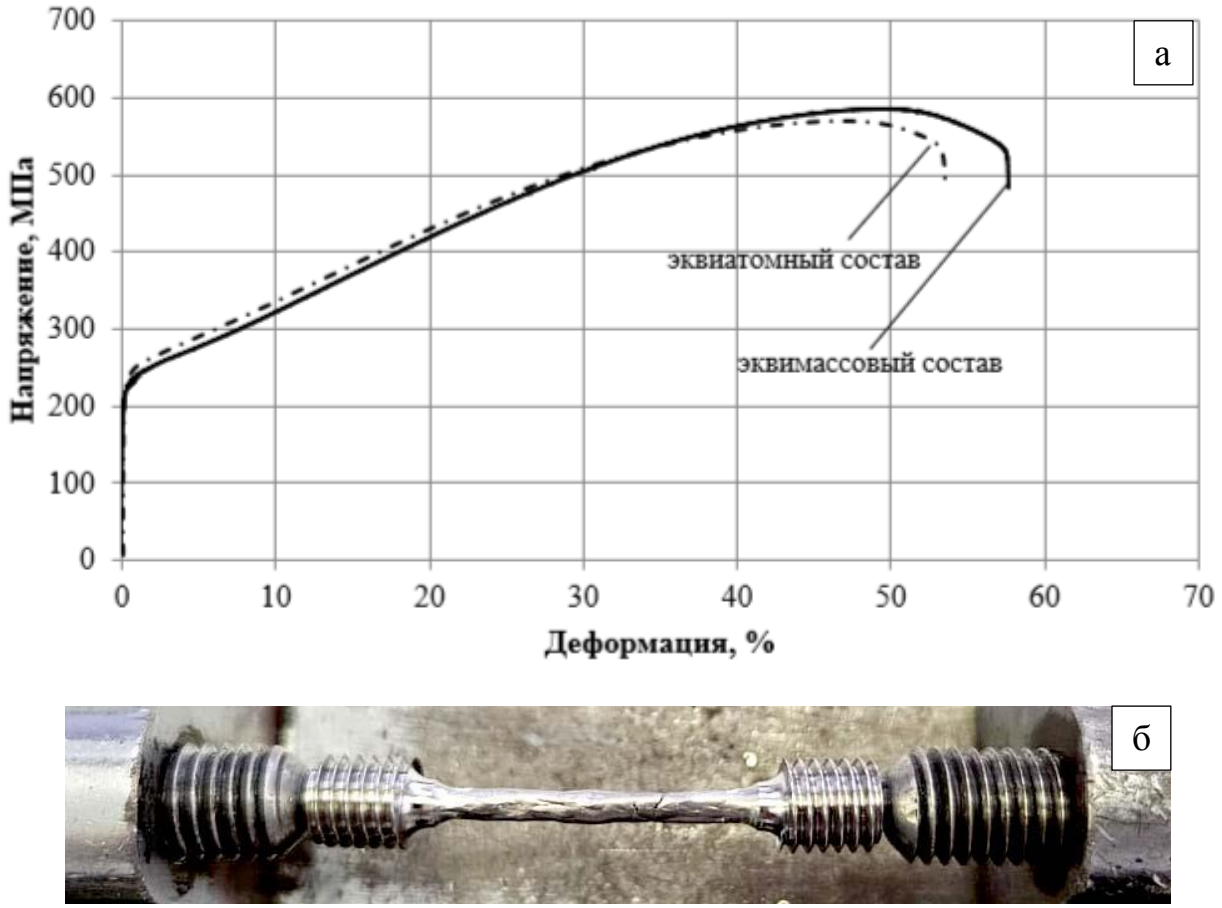


Рисунок 47. Кривые напряжение-деформация трёхкомпонентных сплавов (а) и вид образца энтропийного сплава после растяжения (б).

Таблица 4. Механические свойства энтропийных сплавов в эквиатомном и эквимассовом соотношениях

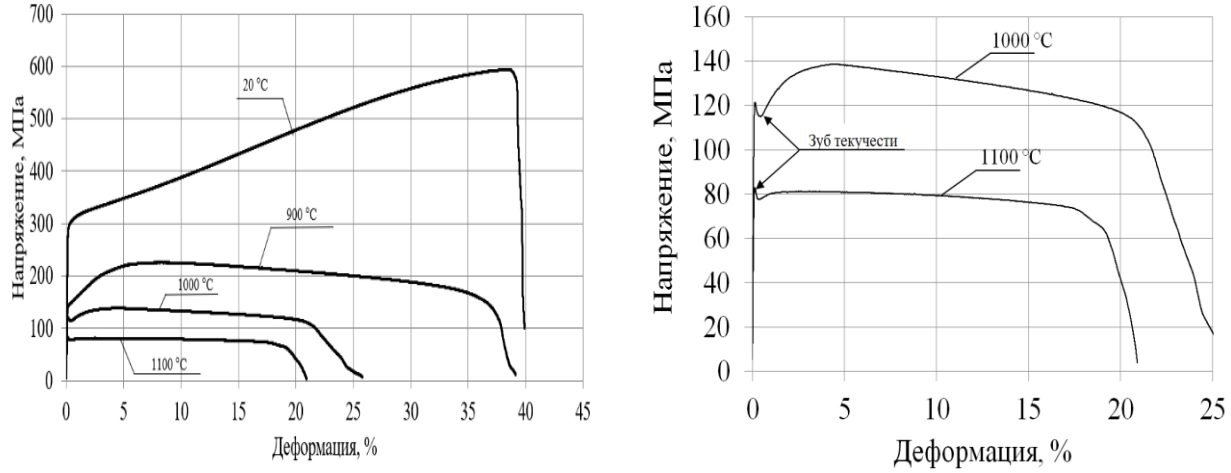
Состав	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинения δ_5, %
Эквиатомный	210	230	570	55
Эквимассовый	190	220	595	57

4.3. Исследование механических характеристик многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом состоянии при различных температурах

Характер формирования кривой растяжения при температуре испытания 20 °С (Рисунок 48, а;

Таблица 5) аналогичен кривой растяжения комплексно-легированных сталей, обладающих TRIP-эффектом, в которых в результате деформации происходит упрочнение за счет сдвигового γ→α’ превращения, а также за счет механизма двойникования реализация высокого уровня пластических характеристик [31, 32]. В случае высокоэнтропийного сплава происходит равномерное распределение деформации с подавлением шейки, которое сопровождается дестабилизацией структуры.

При последующем увеличении температуры до 900–1100 °С данный эффект отсутствует, однако на температурах 1000 и 1100 °С образуется зуб текучести (Рисунок 48, б), что свидетельствует об перераспределении дислокаций и активном протекании структурно-фазовых превращений.



а) б)

Рисунок 48. Диаграммы растяжения образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe при температурах 20, 900, 1000 и 1100 °С (а), и 1000 и 1100 °С (б)

Таблица 5. Механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных температурах испытаний.

Температура испытания, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
20	175	300	595	57
900	130	136	230	48
1000	100	126	141	43
1100	96	79	85	32

В случае высокоэнтропийного сплава происходит равномерное распределение деформации с подавлением шейки, которое сопровождается дестабилизацией структуры и формированием карбидов $(Cr,W)_{23}C_6$, легированных вольфрамом которые были обнаружены благодаря анализу дифрактограммы (Рисунок 49).

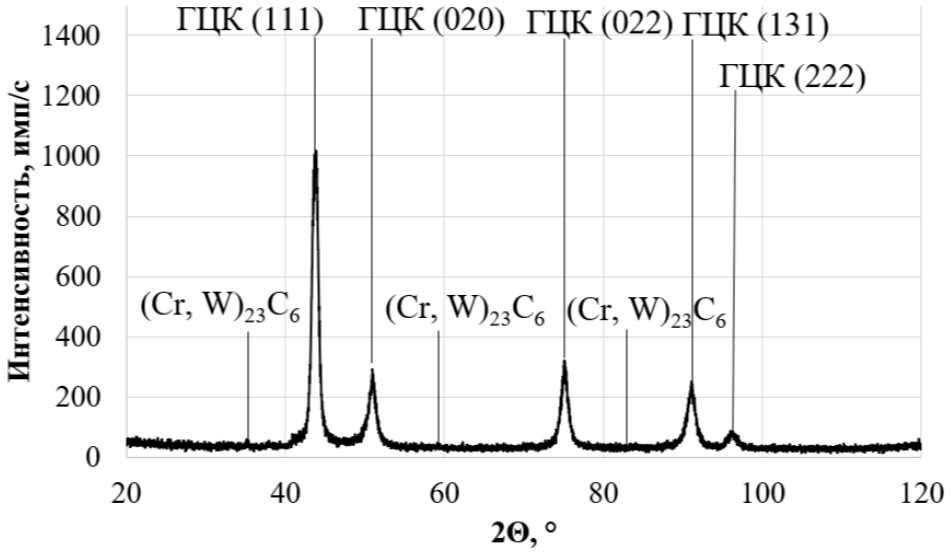


Рисунок 49. Дифрактограмма образца энтропийного сплава в литом состояние на растяжение после испытания

Анализ изменения механических свойств при различных температурах испытаний показал типичное снижение механических свойств при

увеличении температуры (Рисунок 50, а), однако, после температуры 1000 °С происходит практически линейное схождение предела прочности и предела текучести (Рисунок 50, а и б) со значительным уменьшением удлинения с 48 до 32% и твердости (Рисунок 50, в и г), что характерно для процесса выделения частиц карбидов в теле зерна. Исследование изменения твёрдости образцов после испытаний косвенно подтвердили, что в температурном диапазоне 900–1000 °С происходят структурно фазовые изменения с выделением фаз и последующим растворением при температуре 1100 °С.

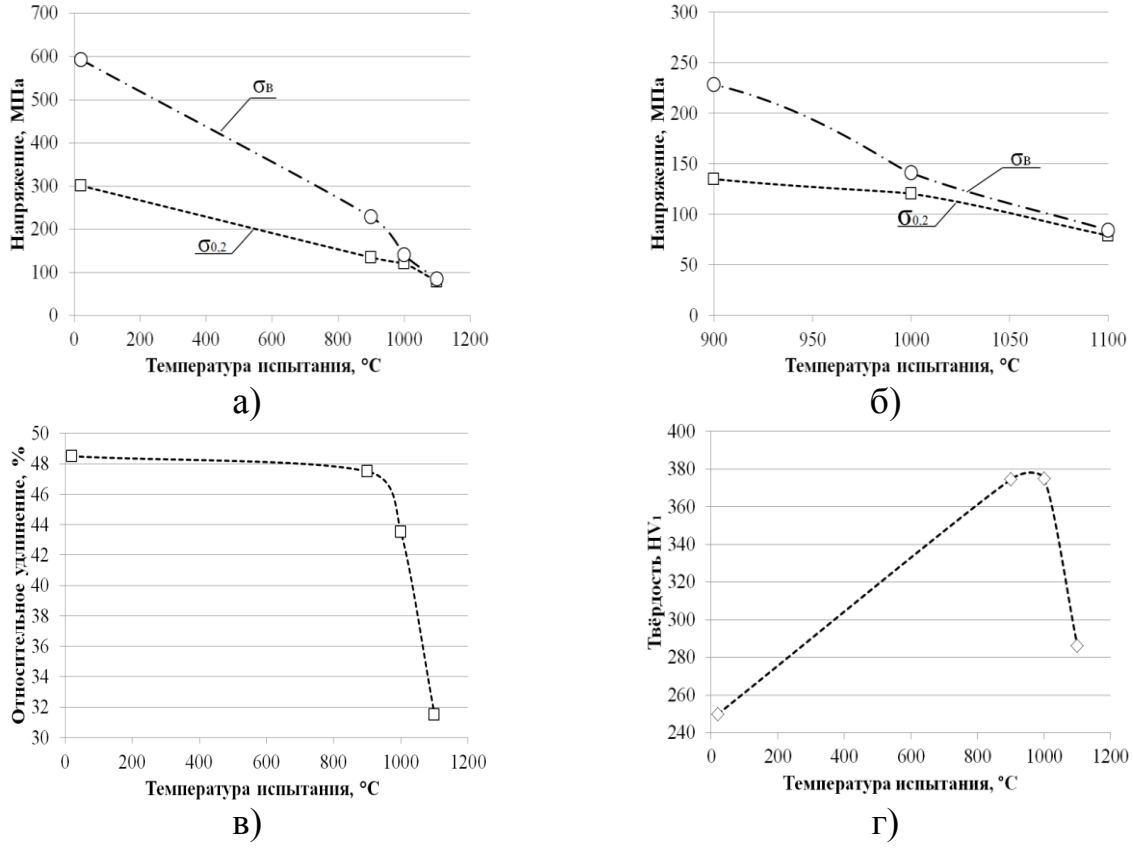


Рисунок 50. Изменение механических свойств ($\sigma_в$, $\sigma_{0,2}$, δ и HV_1) при температурах испытаний 20, 900, 1000, 1100 °С: а) $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$; б) $\sigma_в$ и $\sigma_{0,2}$ при температурах испытаний 900, 1000, 1100 °С; в) δ при температурах испытаний 20, 900, 1000, 1100 °С; г) HV_1 при температурах испытаний 900, 1000, 1100 °С образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после литья

Для обеспечения высокой работоспособности изделия при высоких температурах жаропрочный сплав должен обладать высокой длительной

прочностью, в связи с чем проведены испытания энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe при температуре 1100°C с изменением прикладываемого напряжения (Рисунок 51). По результатам испытаний было установлено, что при напряжениях 40 и 50 МПа напряжение наступает через 25 минут испытания. Снижение напряжения до 30 МПа увеличивает время до разрушения до 4 часов, а уменьшение до 20 МПа привело к значительному увеличению времени до разрушения, в результате чего сплав выстоял 48 часов. В итоге базу испытаний 100 часов выдержал сплав при напряжении 10 МПа и был снять без разрушения.

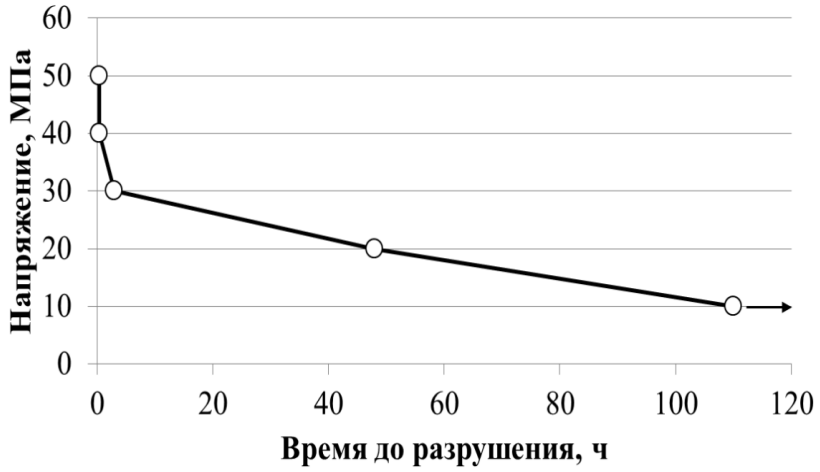


Рисунок 51. Зависимость времени до разрушения от прикладываемого напряжения при температуре испытания 1100 °C образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe

4.4. Исследование механических характеристик многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья и термической обработки

По результату анализа термодинамической диаграммы (Рисунок 52) энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe был выбран диапазон термической обработки от 800–1200 °C. По расчету в этом температурном диапазоне структура сплава состоит преимущественно из ГЦК твердого раствора, карбидов ниобия и титана и небольшого количества δ фазы.

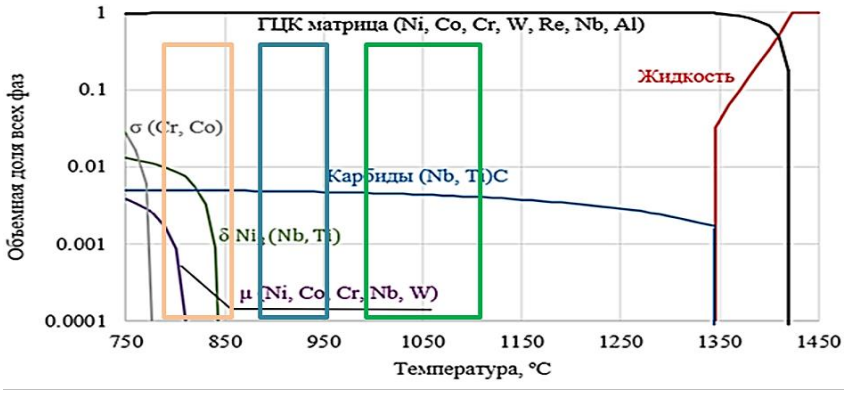
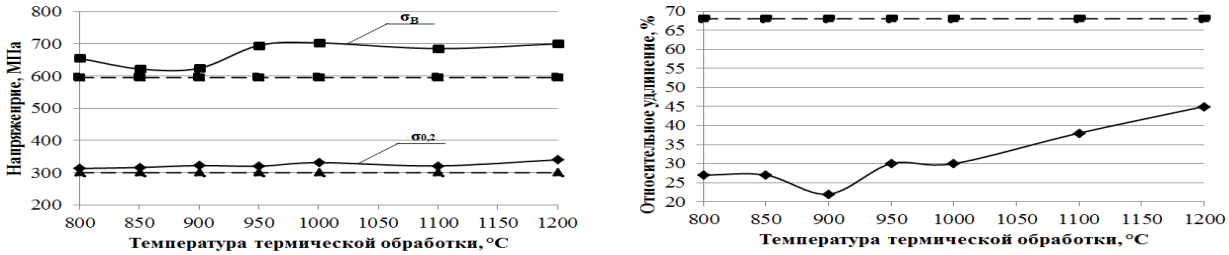


Рисунок 52. Термодинамический расчет энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

По результату исследования кратковременной прочности многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после проведения закалки в диапазоне температур 800–1200 °C в течении 2 часов (Рисунок 53, Таблица 6) было установлено, что температурный режим термической обработки повышает механические характеристики литого сплава, но приводила к снижению его пластических характеристик. Значения условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ в зависимости от температуры термической обработки варьируется от 300 до 327 МПа. Предел прочности σ_B варьируется в диапазоне от 622 до 703 МПа, а относительное удлинение δ_5 от 27 до 31 %. По результату анализа полученных результатов было установлено, что оптимальная температура термической обработки находится в температурном интервале 1050 – 1200 °C. Данная термическая обработка позволяет достичь высоких прочностных и пластических характеристик имеет самые высокие как прочностные, так и пластические характеристики среди выбранных режимов. Однако, сравнивая полученные значения со значениями сплава после литья было замечено, что термическая обработка привела к снижению относительного удлинения до 55 %. При всем этом прочностные характеристики выросли.



а) б)

Рисунок 53. Изменение механических свойств ($\sigma_В$ и $\sigma_{0,2}$) (а) и относительного удлинения δ_5 (б) образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после литья в зависимость от различных режимов термической обработки. Пунктирными линиями показаны свойства сплава в литом состоянии

Таблица 6. Механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки

Температура термической обработки, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности $\sigma_В$, МПа	Относительное удлинения δ_5, %
Литой	175	300	595	57
800	151	313	655	27
850	103	316	622	27
900	143	322	624	22
950	132	320	695	30
1000	158	331	703	30
1100	155	321	685	38
1200	166	330	650	55

По результатам испытаний энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья и термической обработки по выбранному режиму было установлено, что при температуре испытания 1100 °С предел длительной прочности составил 15 часов при 10 МПа (Рисунок 54). По сравнению с литым материалом, термическая обработка сплава понизила длительную прочность энтропийного сплава примерна в 10 раз.

Результаты механических испытаний при комнатной и повышенных температурах приведены в Таблица 7.

Таблица 7. Результаты механических испытаний после проведения термической обработки

Температура испытания, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
20	166	330	650	55
900	135	125	210	52
1000	98	110	120	45
1100	95	65	70	40

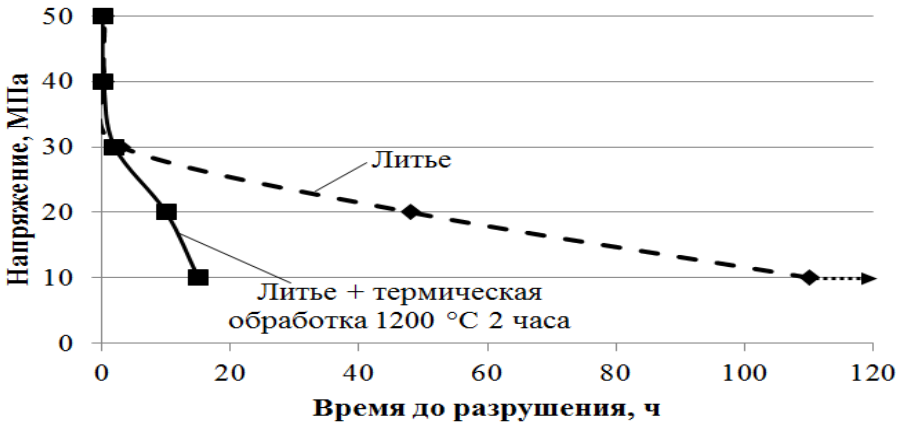


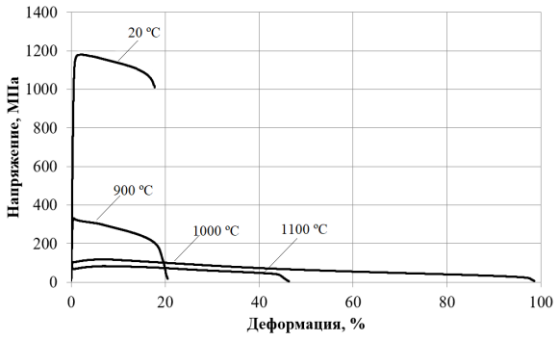
Рисунок 54. Зависимость времени до разрушения от прикладываемого напряжения при температуре испытания 1100 °С образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после термической обработки

4.5. Исследование механических характеристик многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и после термической обработки

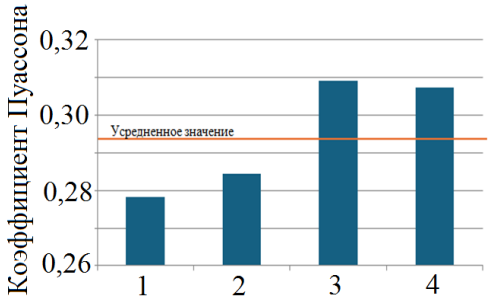
По результату исследования на статическую прочность при растяжении при комнатной и повышенных температурах образов многокомпонентного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации (Рисунок 55, а; Таблица 8) установлено, что сплав демонстрирует высокие прочностные характеристики по сравнению с литым состоянием. Предел

прочности $\sigma_в$ после горячей деформации увеличился в 2 раза, предел текучести $\sigma_{0,2}$ увеличился в 2,8 раз, а относительное удлинение снизилось до 40 %. При этом диаграмма растяжения демонстрирует протяженный участок упругой области с динамическим разупрочнением после достижения предела прочности.

По результату исследования коэффициента Пуассона на четырех образцах удалось определить среднее значение для данного сплава, которое составило 0,294 (Рисунок 55, б; Таблица 8).



а)



б)

в)

Рисунок 55. Диаграммы растяжения образцов (а), значения коэффициента Пуассона (б) и внешний вид рабочей части образца с полосами деформации (в) после испытаний на растяжение из многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации

Повышение прочностных и пластических характеристик сплава после горячей деформации можно объяснить образованием мелкозернистой структуры и выделения большого количества, упрочняющих избыточных фаз. На поверхности рабочей части образца во время испытания были обнаружены полосы скольжения (Рисунок 55, в). Так же, как и на образце после литья разрушение произошло без образования шейки.

Для исследования влияния изменения прочностных и пластических характеристик высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCReC после горячей деформации были проведены испытания при различных температурах (Рисунок 55, Таблица 8). Сплав демонстрирует высокие прочностные свойства при криогенной (-70°C) и комнатной (20°C) температурах. Предел прочности составляет 1033 МПа при -70°C и 1210 МПа при 20°C, а предел текучести достигает 560 МПа и 1150 МПа соответственно. Модуль упругости (E) также максимален в этом диапазоне (188 ГПа и 175 ГПа), что свидетельствует о высокой жесткости материала.

Как известно, сплавы с ГЦК решеткой (например, аустенитные стали, алюминиевые сплавы) менее склонны к хрупкости при пониженных температурах. Это связано с тем, что в ГЦК-структурах существует 12 независимых систем скольжения, что позволяет дислокациям двигаться по разным направлениям, сохраняя пластичность. Возможно, такой же механизм реализуется в высокоэнтропийном сплаве на основе системы Ni-Co-Cr, фазовый состав которого состоит из ГЦК твердого раствора.

Наиболее значимым результатом является выявление максимума пластичности сплава при температуре 1000°C. Относительное удлинение достигает 80%, что существенно выше значений, полученных при других температурах. Одновременно при этой температуре наблюдается резкое снижение прочностных свойств, характерное для перехода в область сверхпластичного или квазивязкого поведения.

Таблица 8. Механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации.

Температура испытания, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %	Коэффициент Пуассона μ
-70	188	560	1033	37	-
20	175	1150	1210	40	0,29
900	175	320	325	43	-
1000	165	105	120	80	-
1100	101	70	80	40	-

По результату испытания на длительную прочность (Рисунок 56) высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации было установлено, что при температуре испытания 1100 °С предел длительной прочности составил 8 часов при 10 МПа.

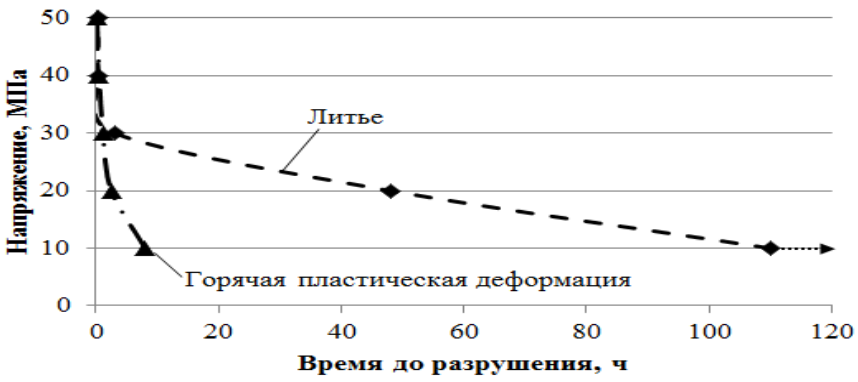


Рисунок 56. Зависимость времени до разрушения от прикладываемого напряжения при температуре испытания 1100 °С образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации

Как было выявлено ранее, структура многокомпонентного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации состоит из мелкозернистой структуры с большим количеством избыточных фаз.

По результату исследования влияния горячей деформации и термической обработки на многокомпонентный энтропийный сплав системы

NiCoCrWNbAlTiCRe была построена зависимость между параметром твердости HV и состоянием сплава (Рисунок 57). По полученному результату было выявлено, что твердость повышается после процесса горячей деформации и падает по линейному закону в зависимости от времени выдержки при температуре отжига. После горячей деформации увеличение твердости связано с увеличением избыточных фаз в теле и на границе зерна. А при дальнейшем отжиге происходит растворение избыточных фаз в матрице, что и приводит к понижению твердости сплава в зависимости от температуры выдержки.

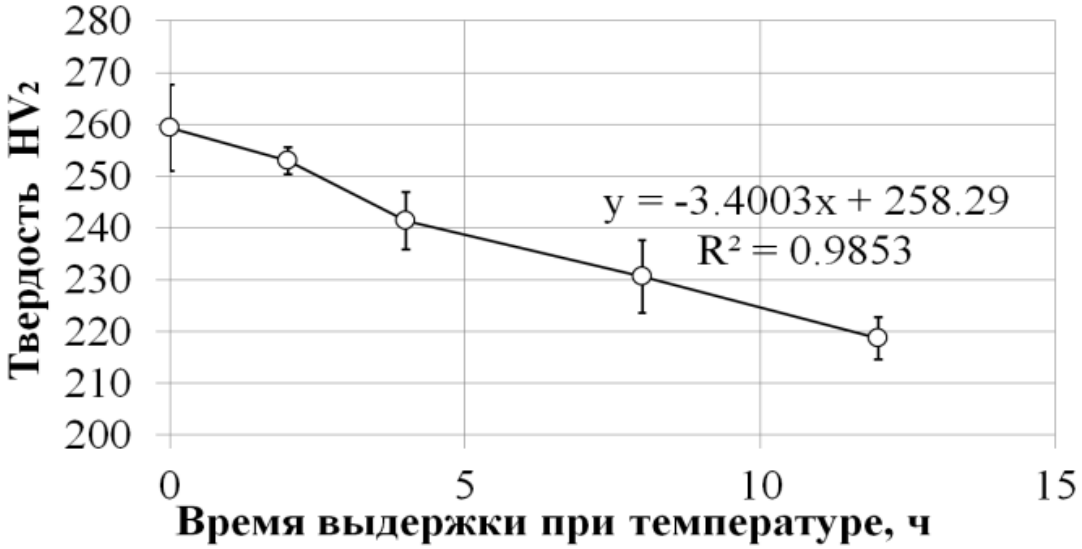


Рисунок 57. Изменение твердости в зависимости от времени выдержки при термической обработке

Анализ результатов исследования влияния термической обработки на механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей пластической деформации (Таблица 9) можно сделать вывод, что растворение избыточных фаз, образовавшихся во время горячей деформации, в зерне и дальнейшем образованием новых избыточных фаз по границе зерен привело к уменьшению предела прочности с 1210 до 985 МПа и предела текучести с 1150 до 535 МПа. Это связано, со стабилизацией полученной структуры после термической обработки.

Таблица 9. Результаты механических испытаний после горячей пластической деформации и термической обработки

Температура испытания, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
-70	198	485	1020	57
20	173	535	985	55
900	141	192	194	53
1000	105	102	102	45
1100	98	65	67	36

По анализу полученных значений можно сделать вывод, что термическая обработка многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe понижает прочностные, но приводит к увеличению пластических характеристик. Так же после применения термической обработки повышаются прочностные и пластические значения сплава при температуре испытания -70 °С.

Таким образом, можно сделать вывод, что многокомпонентный энтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe имеет высокие как прочностные, так и пластических характеристики после горячей деформации. В ходе исследования влияния термической обработки на образование механических характеристик энтропийного сплава после горячей деформации было установлено, что растворение избыточных фаз в матрице сплава приводит к его разупрочнению в области активных пластических деформаций.

По результату испытания энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки (Рисунок 58) было установлено, что при температуре испытания 1100 °С предел длительной прочности составил 188 часов при 10 МПа, 140 часов при 20 МПа и 80 часов при 30 МПа. Из этого можно сделать вывод, что термическая обработка сплава повысила общую энтропию смешивания,

вследствие чего вырос предел длительной прочности по сравнению с литым и деформированным сплавом.

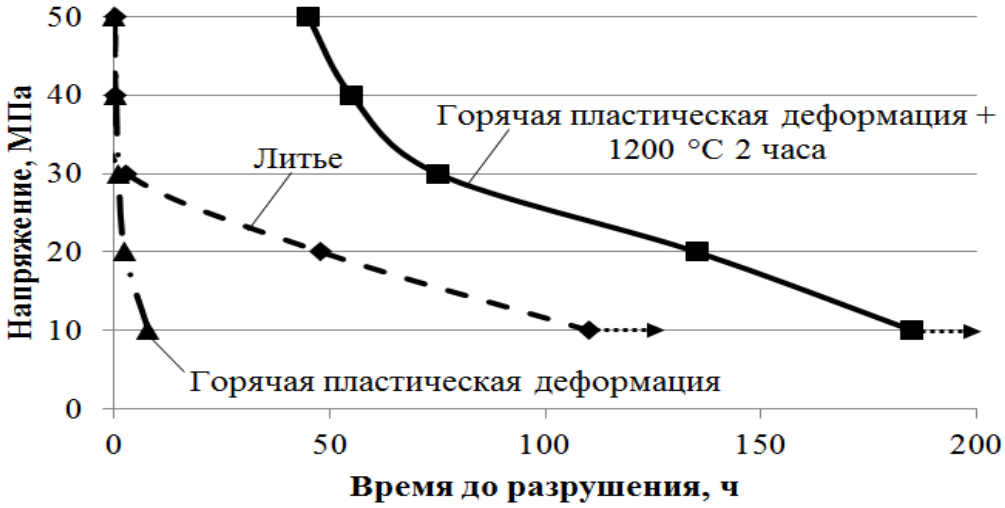


Рисунок 58. Зависимость времени до разрушения от прикладываемого напряжения при температуре испытания 1100 °С образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки

4.6. Исследование механических характеристик многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после селективного лазерного сплавления и горячего изостатического прессования

Исследование механических характеристик многокомпонентного высокоэнтропйного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe (Рисунок 59, Таблица 10) показало, что сплав имеет лучшие механические характеристики после синтеза в направлении XY. Так сплав после селективного лазерного сплавления (СЛС) имеет предел кратковременной прочности $\sigma_в$ = 1182 МПа, а предел текучести $\sigma_{0,2}$ = 835 МПа соответственно. Уменьшение механических свойств связано с тем, что во время процесса СЛС зерна растут от более холодной стороны к более тёплой. Зёрна ориентируются в направлении теплового градиента, который лежит в плоскости, параллельной платформе построения. Следовательно, образцы с

разным направлением роста будут иметь разную ориентацию зёрен с различными механическими свойствами.

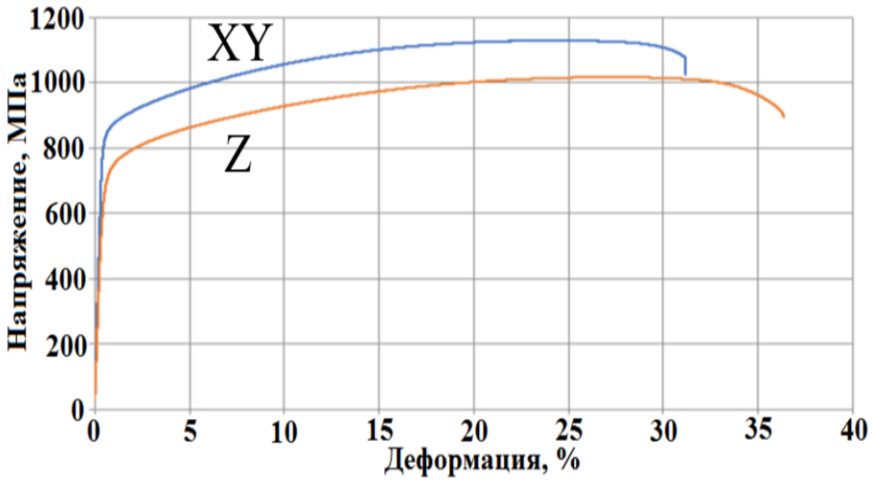


Рисунок 59. Диаграммы растяжения многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после СЛС в направлении выращивания XY и Z

Таблица 10. Результаты механических испытаний образцов из высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после селективного лазерного сплавления, выращенного в направлении XY

Температура испытания, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
20	175	835	1180	33
900	150	194	195	92
1000	100	103	105	43
1100	97	66	68	42

Предел длительной прочности на базе 100 часов при температуре 1100 ℃ составил около 30 МПа (Рисунок 60). По результату сравнительного анализа наилучшей жаропрочностью, без применения термической обработки, многокомпонентный высокоэнтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe обладает после селективного лазерного сплавления.

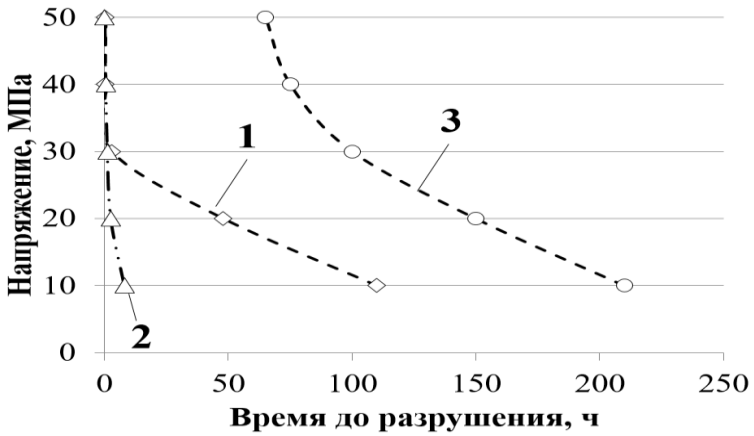


Рисунок 60. Сравнение показателей длительной прочности высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe без термической обработки в различных состояниях: 1 – литое; 2 – горячая пластическая деформация; 3 – селективное лазерное сплавление

Исследование влияния термической обработки на синтезированный высокоэнтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных температурах показало (Таблица 11), что сплав показывает повышенную пластичность при понижении прочностных характеристик, что аналогично механизму в горячедеформированном полуфабрикате.

Таблица 11. Результаты механических испытаний образцов из энтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после селективного лазерного сплавления, выращенного в направлении XY с термической обработкой

Температура испытания, °С	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
20	172	590	1010	40,1
900	149	206	185	62
1000	103	90	100	52
1100	99	58	65	46

Исследования влияния горячего изостатического прессования показало, что вследствие увеличения зерна и выделение карбидов хрома из твердого

раствора с последующей сегрегаций по границам зерен в сплаве уменьшаются как прочностные, так и пластические характеристики.

Таблица 12. Механические характеристики многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после СЛС и ГИП

Состояние	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
СЛС XY	216	835	1182	33.5
СЛС Z	169	690	1016	40.7
СЛС + ГИП 4 ч XY	198	638	1066	28.2
СЛС + ГИП 4 ч Z	171	561	928	33.6
СЛС + ГИП 8 ч XY	193	610	1042	28.3
СЛС + ГИП 8 ч Z	148	536	904	27.5

4.7. Исследование влияния скорости деформации на изменение механических свойств высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

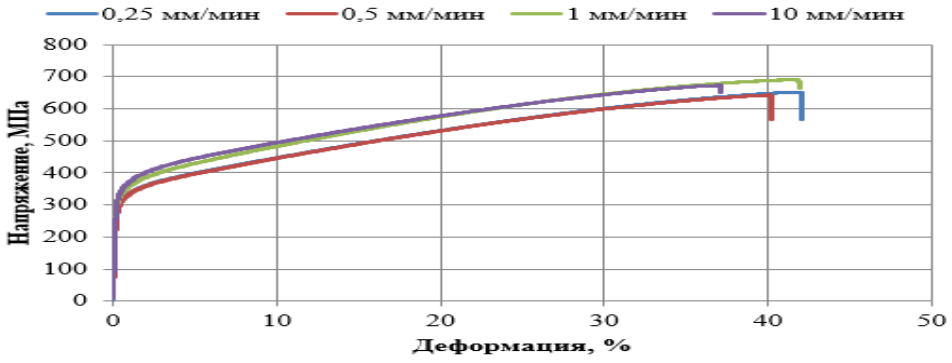
Анализ вида кривых растяжения свидетельствует, что многокомпонентный энтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe имеет склонность к деформационному упрочнению. В связи с этим были проведены дополнительные исследования влияния скорости деформации на механические свойства сплава после литья. Скорости испытаний составляли 0,25, 0,5, 1 и 10 мм/мин. После проведения испытаний результаты подвергали статистической обработке и за конечный результат принималось среднеарифметическое значение полученных значений.

По результатам испытания на растяжение с различными скоростями перемещения траверсы (Рисунок 61, Таблица 13) многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe можно сделать вывод, что с увеличением скорости движения траверсы изменяется характер диаграммы растяжения. При высоких скоростях сплав уходит в зону

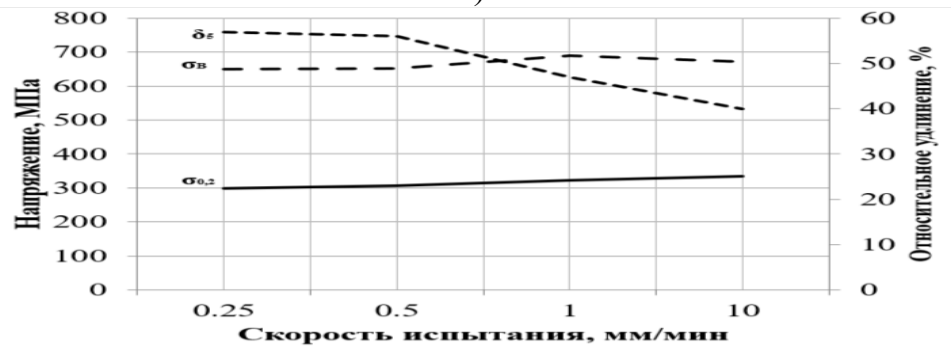
текучести немного позже, чем при малых скоростях. Стоит заметить, что характер разрушения в зависимости от скорости не изменяется. При меньших скоростях деформации сплав имеет низкие прочностные характеристики. В то же время самые высокие прочностные характеристики достигаются при скорости деформации 1 мм/мин. Стоит отметить, что при достижении скорости деформации в 10 мм/мин сплав снижается относительное удлинение на 4%. Вероятнее всего это связано с процессами, происходящими при движении дефектов в кристаллической структуре. Так же стоит отметить, что характер диаграммы полученного многокомпонентного энтропийного сплава в зависимости от скорости деформации не подвергался значительному изменению. Установлено, все полученные графики являются производными друг от друга. В зависимости от скорости деформации предел прочности σ_B сплава варьируется в интервале от 650 до 690 МПа, предел текучести $\sigma_{0,2}$ варьируется между 299 и 334 МПа, а относительное удлинение между 40 и 57 %. Стоит также отметить, что модуль упругости полученного сплава не зависит от скорости деформации. Это свидетельствует о стабильности ГЦК твердого раствора в упругой зоне многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe.

Таблица 13. Механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных скоростях деформации

Скорость движения траверсы, мм/мин	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинения δ_5, %
0,25	166	299	651	57
0,5	163	306	652	56
1	164	323	690	47
10	165	334	672	40



а)



б)

Рисунок 61. Диаграммы растяжения многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных скоростях деформации(а) и изменение механических величин (б)

Исследование механических характеристик многокомпонентного высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации в зависимости от скорости движения траверсы и диметра рабочей части образца (Таблица 14) показало, что максимальные механические свойства данный сплав имеет при скорости активного захвата в 1 мм/мин. Так же было замечено, что при увеличении диаметра рабочей части образца, при одинаковых условиях испытания повысились как прочностные, так и пластические характеристики сплава. Так при скорости движения активного захвата в 1 мм/мин при диаметре d_0 = 3 мм предел прочности равен $\sigma_в$ = 935 МПа, предел текучести равен $\sigma_{0,2}$ = 469 МПа, а при диаметра d_0 = 5 мм предел прочности равен $\sigma_в$ = 1015 МПа, предел текучести равен $\sigma_{0,2}$ = 600 МПа. Прочностные характеристики сплава с увеличением диаметра рабочей части выросли примерно на 20 %.

Таблица 14. Механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки при различных скоростях деформации и различным диаметром рабочей части

Диаметр рабочей части, d_0, мм	Скорость движения траверсы, мм/мин	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности σ_B, МПа	Относительное удлинения δ_5, %
3	0,25	229	463	931	39
	0,5	217	469	935	47
	1	229	463	931	42
	10	268	498	940	42
5	0,25	213	430	918	51
	0,5	211	600	1015	51
	1	220	750	1000	48
	10	218	607	1000	49
7	0,25	221	494	967	45
	0,5	261	524	980	42
	1	225	469	918	38
	10	237	545	966	44

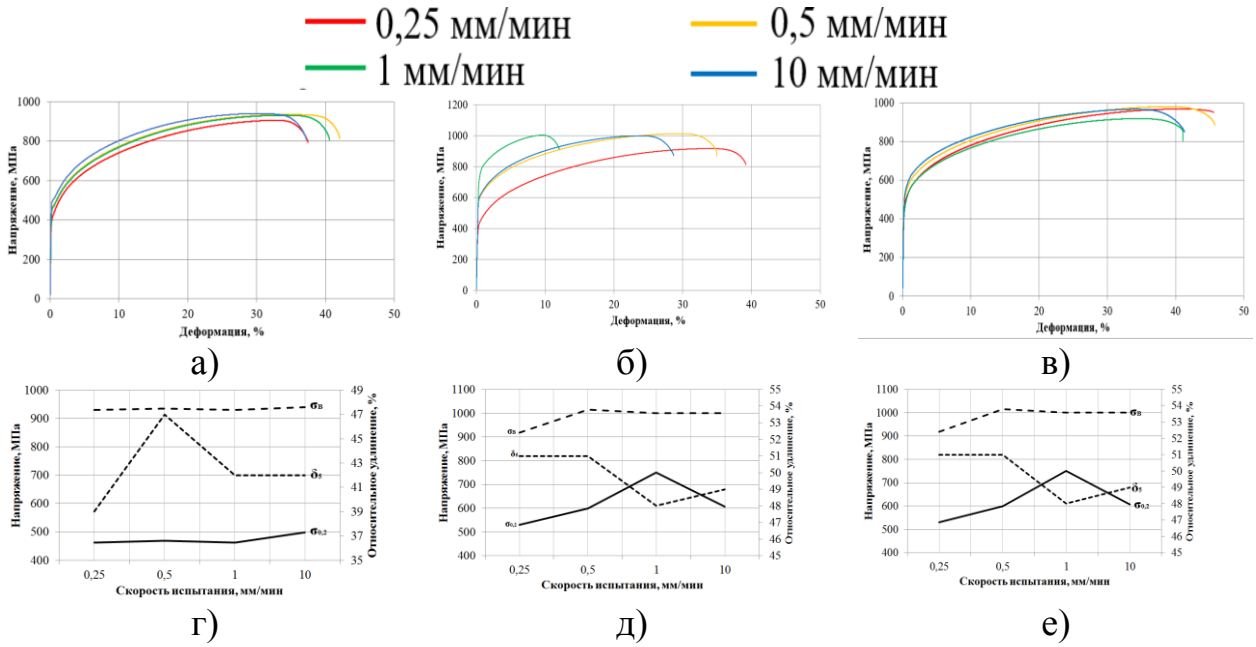


Рисунок 62. Диаграммы растяжения (а, в, д) и график изменения механических свойств (б, г, е) многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации при различных скоростях деформации. диаметр рабочей части образца: а, б) 3 мм; в, г) 5 мм; д, е) 7 мм

4.8. Проведение сравнительного анализа свойств многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья, горячей деформации и селективного лазерного сплавления

По результату сравнительного анализа механических характеристик высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья, горячей деформации и синтеза, можно сделать вывод, что самые высокие механические характеристики сплав имеет после горячей деформации и синтеза в направлении XY (Рисунок 63). Это связано с тем, что во время процесса интенсивной пластической деформации и синтеза формируется мелкозернистая структура, которая, как известно, и дает высокие прочностные характеристики. В литом состоянии сплав имеет высокое значение относительного удлинения. Это связано с тем, что сплав состоит только из гранецентрированной решетки, которая обладает высокой пластичностью. Эта структура позволяет эффективно перемещаться дислокациям, что способствует равномерной деформации. Это подтверждается визуальным исследованием образца после испытания на растяжение, на котором можно заметить, что разрушение произошло без образования шейки, а сузилась вся рабочая часть образца. Так же из-за того, что изначальный сплав Ni-Co-Cr легирован несколькими элементами, что способствует механизму деформационного двойникования, который поглощает энергию и распределяет деформацию, предотвращая хрупкое разрушение. После термической обработки литого материала произошел незначительный прирост прочностных характеристик, но упало относительное удлинение. После горячей пластической деформации произошло значительное увеличение прочностных характеристик, связанное с измельчением зерна. Небольшое уменьшение относительного удлинения связано с выделением избыточных фаз, как по границе зерна, так и в теле. Дальнейшая термическая обработка растворила избыточные фазы в матрице, привела к снижению прочностных и увеличению пластических характеристик.

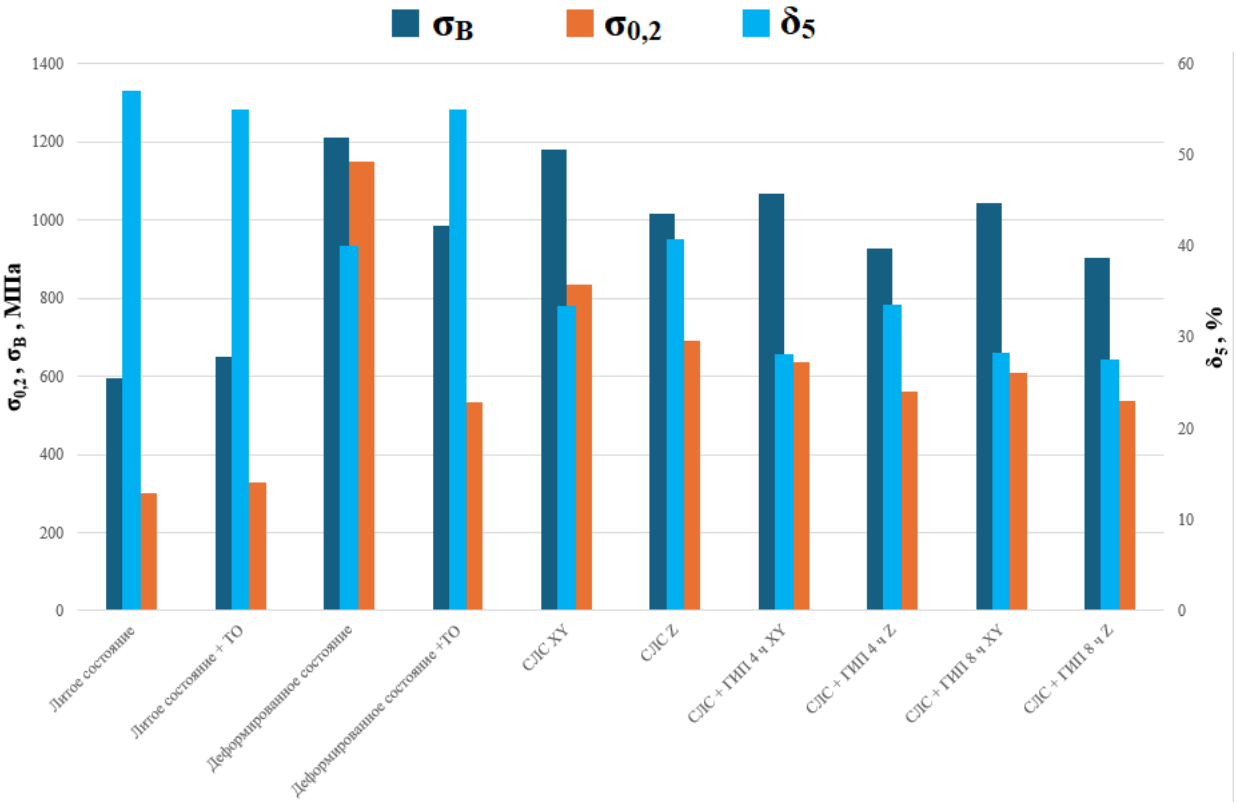
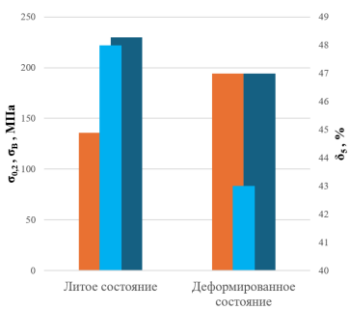
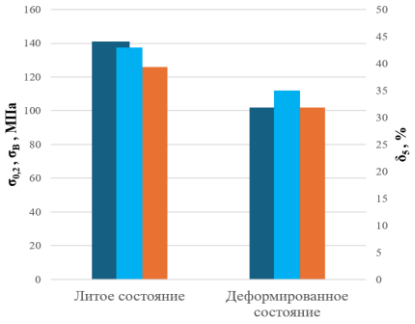


Рисунок 63. Сравнение механических характеристик энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях при комнатной температуре

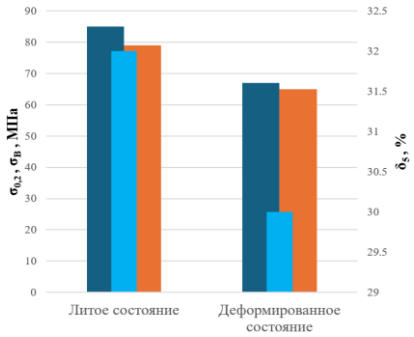
По результату исследования механических характеристик при повышенных и пониженной температурах высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe (Рисунок 64, а - г) установлено, что с повышением температуры испытания падают прочностные характеристики, что типично для металлических материалов, но при этом также падают пластические. Возможно, это связано что при повышении температуры испытания изменяется энергия дефектов упаковки, что подавляет деформационное двойникование, обеспечивающий высокое относительное удлинение при пониженных температурах (Рисунок 64, г). Вместо двойникования активируется движение дислокаций, которое при высоких температурах может приводить к локализации деформации и ускоренному разрушению.



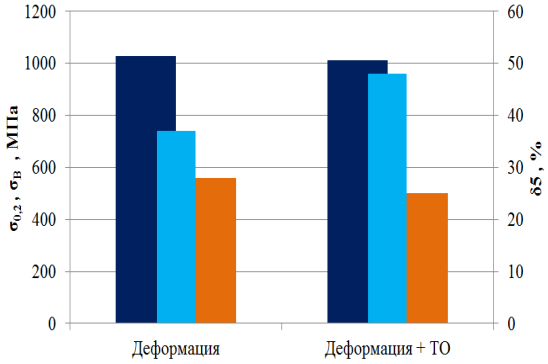
а)



б)



в)



г)

Рисунок 64. Сравнение механических характеристик энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом, деформированном состоянии при повышенных и пониженной температурах: (а) – 900 °С, (б) – 1000 °С, (в) – 1100 °С, (г) – (-70) °С

Высокий уровень относительного удлинения и гомогенность твердого раствора может обеспечивать высокий уровень ударной вязкости в широком интервале температур, начиная от криогенных заканчивая повышенными. В связи с этим были проведены исследования ударной вязкости при криогенных и повышенных температурах, а также проведен сравнительный анализ характера изменения механических свойств.

Предел прочности и предел текучести при криогенных температурах практически не изменился, ударная вязкость с U и V надрезом (Рисунок 65) претерпели незначительное снижение.

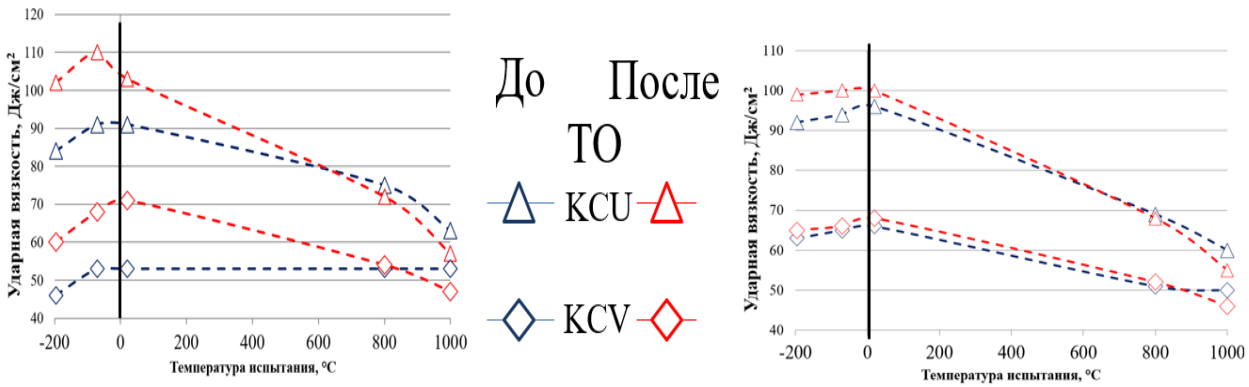


Рисунок 65. Изменение KCV и KCU высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных температурах испытаний в состоянии ГПД (треугольник) и ГПД + ТО (ромб)

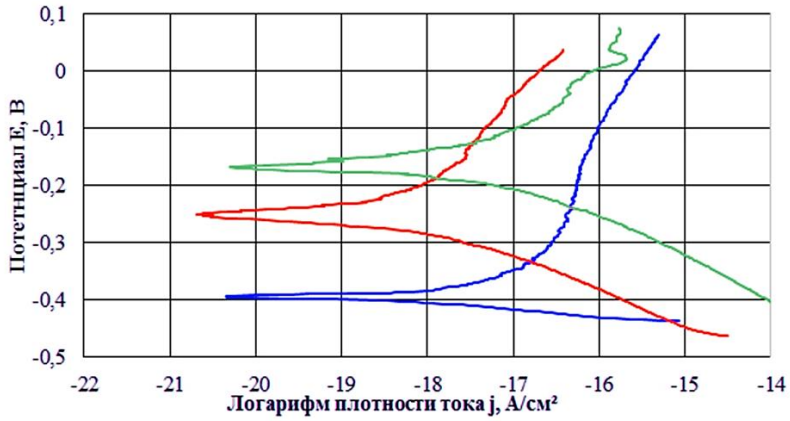
4.9. Исследование характеристик коррозионной и жаростойкости многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

Коррозионная стойкость для деталей агрегатов и узлов машин в настоящее время важный параметр. Изготовление деталей методами аддитивных технологий позволяет сократить время изготовления и трудоемкость на изготовление деталей, чем традиционными методами. Однако коррозионная стойкость сплава может снижаться из-за формирования большого количества границ зерен ввиду образования трековой структуры по объему конечной заготовки.

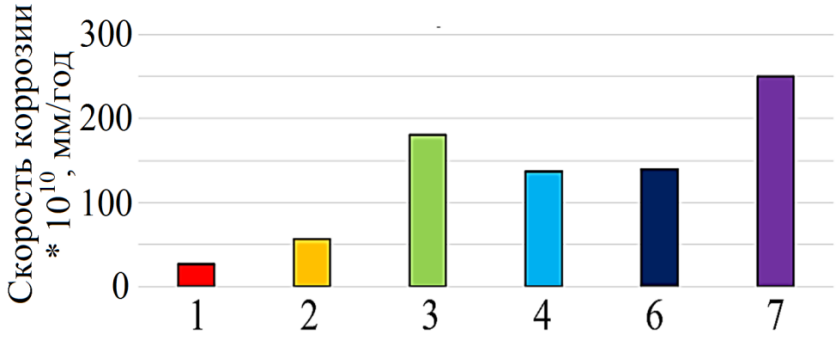
Исследование скорости коррозии проводили на образцах из высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после: синтеза. Для сравнения по анализу технической литературы были выбраны энтропийные сплавы такой же системы [126, 127].

По результату исследования было установлено, что коррозионная стойкость высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe понизилась по сравнению с литым материалом (Рисунок 66). Это может быть связано с тем, что в процессе синтеза происходит быстрое охлаждение, вследствие чего формируется мелкозернистая структура. Хотя это улучшило

его механические характеристики, увеличение плотности границ зерен создает больше активных участков для начала коррозии. Так же локальные перепады температур во время всего процесса синтеза вызывает остаточные напряжения, которые, возможно, могут ускорять процесс коррозии.



а)



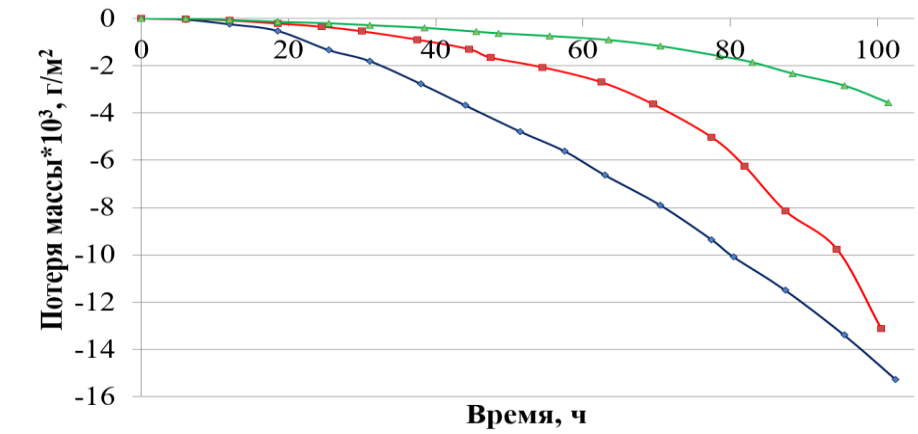
б)

Рисунок 66. Тафелевские кривые энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом (синий), горячедеформированном (красный) состояниях и после селективного лазерного сплавления (зеленый) (а) и гистограмма качественной оценки скорости коррозии высокоэнтропийного сплава в различных состояниях и других энтропийных сплавах. 1 – литое состояние 2 – деформированное состояние 3 – деформированное состояние + ТО 4 – синтез 6 – Сплав Контора [126] 7 – AlCoCrFeNi [127]

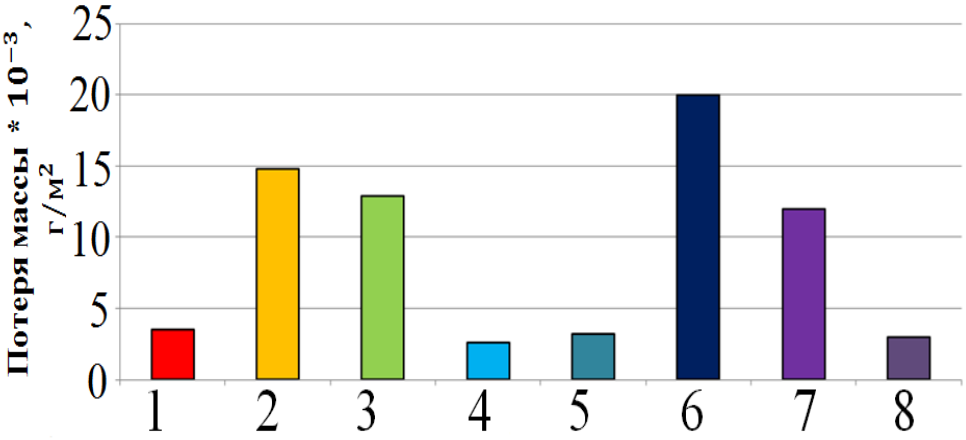
По результату сравнительного анализа качественной оценки скорости коррозии высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях (см. Рисунок 66) установлено, что самая низкая скорость коррозии составила $27 \cdot 10^{-10}$ мм/год у сплава после литья. У сплава после горячей пластической деформации скорость коррозии увеличилась на 111 % и составила $57{,}08 \cdot 10^{-10}$ мм/год. После термической обработки в виде закалки в температурном диапазоне 1150 – 1200 °C, скорость коррозии

выросла на 570 % по сравнению с литым материалом и составила $180{,}54 \cdot 10^{-10}$ мм/год. После процесса синтеза методом селективного лазерного сплавления скорость коррозии снизилась по сравнению со сплавом после горячей пластической деформации и термической обработки и составила $136{,}82 \cdot 10^{-10}$ мм/год. Увеличение скорость коррозии сплава после различных технологических процессов можно объяснить уменьшением размера зерна. Меньший размер зерна увеличивает площадь поверхности, контактирующей с коррозионной средой, и способствует формированию локальных гальванических элементов между зернами разной ориентации. По сравнению с другими энтропийными сплавами уровень скорости коррозии сопоставим со скоростью коррозии высокоэнропийного сплава марки GRX810. Остальные состояния высокоэнтропийного сплава ниже по скорости коррозии в сравнении с сплавом Контора и энтропийным сплавом системы AlCoCrFeNi.

По результату сравнительного анализа потери массы после выдержки в течении 100 часов при температуре 1100 °С высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe (Рисунок 67) установлено, что самую низкую потерю массы после испытания обладает сплав после синтеза и она составляет $2{,}57 * 10^{-3}$ г/м^2. После наложения на сплав после синтеза термической обработки потеря массы незначительно увеличилась и составила $3{,}21 * 10^{-3}$ г/м^2. Это может быть связано с выделением избыточных фаз после термической обработки. После проведения горячей пластической деформации потеря массы увеличилась и составила $14{,}83 * 10^{-3}$ г/м^2. После наложения термической обработки на сплав после горячей пластической деформации потеря массы незначительно понизилась и составила $12{,}87 \cdot 10^{-3}$ г/м^2



а)



б)

Рисунок 67. Зависимость изменения массы за время испытания на жаростойкость при 1100 ºС (а) в литом (синий), горячедеформированном (красный) состояниях и после селективного лазерного сплавления (зеленый) и других энтропийных сплавов 1 – литое состояние 2 – деформированное состояние 3 – деформированное состояние + ТО 4 – синтез 5 – синтез + ТО 6 – Сплав Контора [124] 7 – AlCoCrFeNi [125] *8* – GRX810 [130]

4.10. Исследование механических характеристик энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa при комнатной температуре

Как было сказано выше, замена в многокомпонентном энтропийном сплаве системы NiCoCrWNbAlTiCRe рения на тантал уменьшит экономические затраты на производство. Поэтому были предложены три композиции многокомпонентного энтропийного сплава с содержанием тантала в интервале от 1 до 3 процентов.

Исследование влияния легирование многокомпонентного энтропийного сплава системы Ni-Co-Cr различным массовым содержания тантала

(Рисунок 68) показало, что увеличения твердости происходит только при массовом содержании Та в 3 % и составляет 280 HV. Во всех остальных случаях, с меньшим содержанием легирующего компонента, сохраняет твердость на уровне многокомпонентного сплава с рением которая составляет 250 HV. Наблюдаемое увеличение твердости связано с увеличением количества избыточных фаз в твердом растворе. В других двух случаях, содержание избыточных фаз не изменяется, по сравнению со сплавом с рением, либо уменьшается.

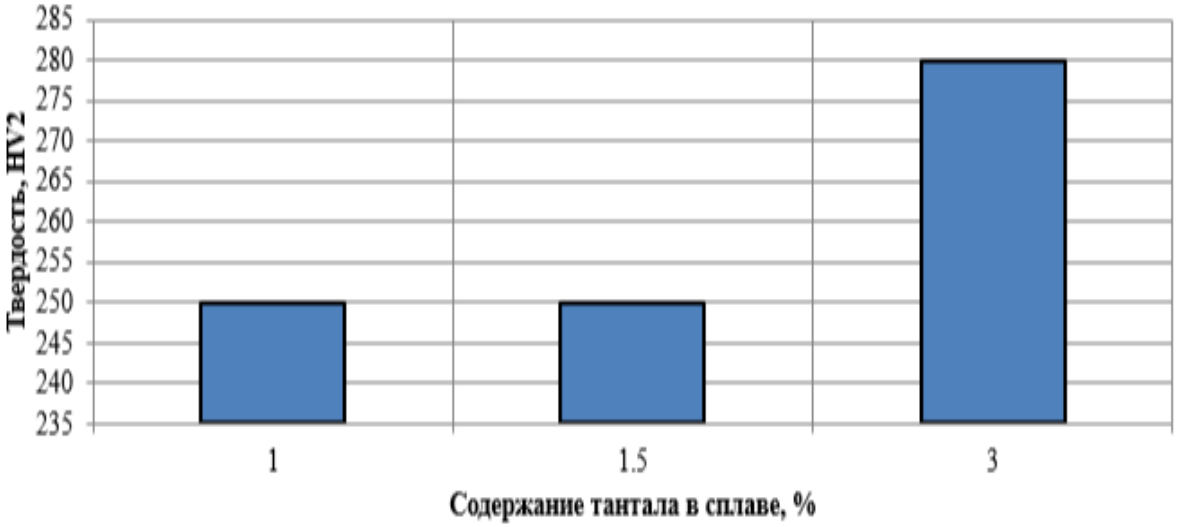


Рисунок 68. Изменение твердости многокомпонентного энтропийного сплава с различным содержанием тантала

Результаты исследования многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa с различным содержанием тантала при комнатной температуре (Рисунок 69, Таблица 15) показало, что различная степень легирования сплава танталом увеличивает механические свойства сплава по сравнению с энтропийным сплавом с рением. Предел прочности и предел текучести в исследуемых сплавах показали на 8 % выше значения, чем те же значения у сплава с рением. В ходе осмотра образцов после испытания было установлено, что образцы разрушались без образования шейки, то есть во все время испытания происходило равномерное распределение деформации. Так же, как и энтропийный сплав с рением

полученные сплавы имеют высокую пластичность. По результату механических испытаний предел прочности полученных сплавов варьируется между 630 и 655 МПа, предел текучести в свою очередь варьируется между 285–295 МПа, а относительное удлинение между 52–72 %.

По анализу результатов с испытания на растяжение многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa и анализа полученных значений со значениями энтропийного сплава с рением, можно сделать вывод, что сплав с содержанием тантала в 1 процент имеет в литом состоянии одинаковые значения по твердости. Однако прочностные характеристики полученного сплава превышают прочностные значения сплава с рением после литья. Это можно объяснить образованием избыточной фаз в структуре сплава. Возможно, наличие данной избыточной фазы в твердом растворе приводит к увеличению как прочностных, так и пластических характеристик сплава. Что дает несомненное преимущество перед многокомпонентным энтропийным сплавом с содержанием рения.

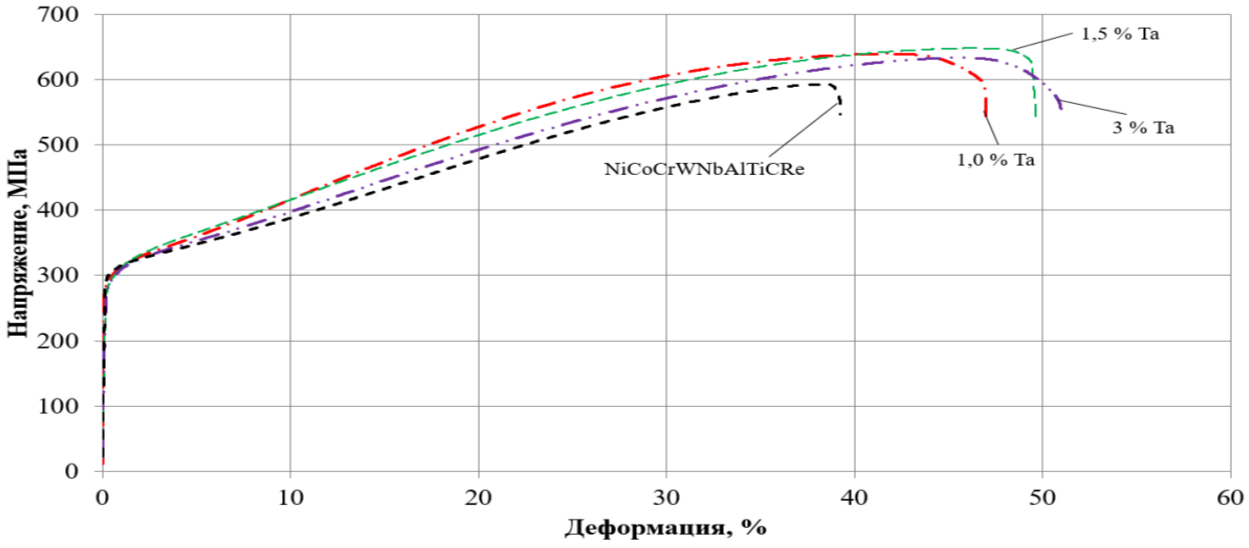


Рисунок 69. Диаграммы растяжения многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa с различным массовым содержанием тантала при комнатной температуре в литом состоянии

Таблица 15. Механические свойства многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCTa с различным массовым содержанием тантала при комнатной температуре после литья

Массовое содержание тантала, %	Модуль упругости E, ГПа	Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	Предел прочности $\sigma_В$, МПа	Относительное удлинение δ_5, %
1	173	288	650	72
1,5	168	293	655	58
3	161	286	632	58
NiCoCrWNbAlTiCRe	167	230	570	57

4.11. Выводы по главе 4

1) В литом состоянии сплав обладает следующими свойствами при +20 °C: $\sigma_в$ = 595 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 300 МПа, δ_5 = 57 %. Расчет параметров в соответствии с моделью Джонсона-Кука позволил выявить, что сплав обладает деформационным упрочнением. Испытания в температурном диапазоне 900–1100 °C приводит к снижению: $\sigma_в$ на 60–85%, $\sigma_{0,2}$ на 55–75% за счет деградации структуры и δ_5 на 15–45% за счет выделения мелкодисперсных фаз по границам зерен. Предел ползучести при 1100 °C на базе 100 ч для сплава в литом состоянии составил 10 МПа.

2) Горячая приводит к измельчению зерна и выделению карбидов $(Cr,W)_{23}C_6$, что в свою очередь приводит к увеличению $\sigma_в$ на 88% (до 1210 МПа), $\sigma_{0,2}$ в 2,8 раз (до 1150 МПа) и к снижению δ_5 до 40%. Применение термической обработки на твердый раствор позволило обеспечить гомогенную структуру с мелкодисперсными избыточными фазами, что в свою очередь привело к снижению $\sigma_в$ до 985 МПа, $\sigma_{0,2}$ до 530 МПа и увеличению δ_5 до 55 %. Также сплав обеспечивает ударную вязкость KCU не менее 100 Дж/см^2, которая не снижается при испытании в условиях отрицательных температур и KCV не менее 70 Дж/см^2 которая снижается на 15 % при испытании при – 196 °C. Испытание на статическое

растяжение при отрицательных температурах не приводит к охрупчиванию и снижению характеристик сплава.

3) Выявлено, что благодаря деформационному упрочнению уровень механических свойств в высокоэнтропийном сплаве зависит от скорости испытания во время механического нагружения. С увеличением скорости перемещения траверсы с 0,25 до 10 мм/мин во время испытания при статическом растяжении образцов из ВЭС в литом состоянии $\sigma_в$ увеличивается с 640 до 690 МПа, $\sigma_{0,2}$ увеличивается 300 до 350 МПа, а δ_5 снизилось с 57 до 40%. При этом склонность к деформационному упрочнению образцов ВЭС после горячей деформации снижается и не приводит к упрочнению.

4) Синтезированные заготовки в плоскости XY обладают $\sigma_в$ = 1180 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 835 МПа, δ_5 = 33,5 %. При этом горячее изостатическое приводит к уменьшению как прочностных, так и пластических характеристик за счет выделения карбидов хрома из твердого раствора. Применение термической обработки обеспечивает повышение пластичности за счет растворения карбидов в твердом растворе.

5) В литом состоянии высокоэнтропийный сплав NiCoCrWNbAlTiCRe обладает наилучшей коррозионной стойкостью (по качественной характеристике) – скорость коррозии в при снятии потенциала коррозии в 3% растворе NaCl в паре с AgCl электродом составляет $27 \cdot 10^{-10}$ мм/год. Горячая деформация приводит к снижению коррозионной стойкости на $30 \cdot 10^{-10}$ мм/год, а применением термической обработки после горячей деформации приводит к значительному снижению коррозионной стойкости до скорости коррозии$180 \cdot 10^{-10}$ мм/год Синтезированный образец также обладает большой скоростью коррозии и составляет $136 \cdot 10^{-10}$ мм/год. Испытания на жаростойкость образцов позволили установить, что наилучшей стойкость против газовой коррозии $3{,}57 \cdot 10^{-3}$ г/м^2 сплав NiCoCrWNbAlTiCRe обладает после синтеза. По сравнению с литым состоянием $5{,}35 \cdot 10^{-3}$ г/м^2 потеря массы за 100 часов испытания ниже на 52 %, по сравнению с

горячедеформированным состоянием (значение) ниже на 82 %, после горячей деформации и термической обработки (значение) ниже на 80%.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ NiCoCrWNbAlTiCRe И ВЫЯВЛЕНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

В рамках главы 4 было установлено, что характер формирования кривой растяжения высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe характерен для сплавов, обладающих интенсивным деформационным упрочнением в процессе механического нагружения. В научных исследованиях нередко можно встретить, что именно высокоэнтропийные сплавы различных систем обладают TRIP-эффектом, что в свою очередь позволяет формировать высокий комплекс механических характеристик. Такие сплавы могут эффективно эксплуатироваться в условиях циклических и контактно-деформационных нагрузок, в связи с чем исследование деформационного упрочнения является актуальной задачей, которая была рассмотрена в рамках данной работы.

5.1. Оценка степени деформационного упрочнения энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr после литья, горячей деформации и селективного лазерного сплавления в соответствии с моделью Джонсона-Кука

Оценка степени деформационного упрочнения сплавов играет важную роль в конструкторской деятельности, так как позволяет оптимизировать свойства материалов и процессы их обработки. В свою очередь деформационное упрочнение повышает прочность и твердость материала за счет увеличения плотности дислокаций и искажения кристаллической решетки. Оценка позволяет найти баланс между прочностью и пластичностью, что является критичным для конструкционных элементов и деталей, работающих под нагрузкой. Так же при обработке давлением следует контролировать степень упрочнения, чтобы избежать дефектов.

Как было показано выше, что образцы высокоэнтропийного сплава разрушаются без образования шейки, что может свидетельствовать о

деформационном упрочнении сплава. Для оценки степени деформационного упрочнения трехкомпонентных и многокомпонентных составов после литья были определены параметры модели Джонсона-Кука (Таблица 16) которые косвенно могут указывать на упрочнение происходящие в процессе нагружения.

Таблица 16. Полученные коэффициенты математической модели Джонсона-Кука различных составов энтропийных сплавов системы NiCoCr при комнатной температуре после литья.

Состав	A, МПа	B, МПа	n	C, МПа	m
Эквимолярный состав	236	91.7	0.46	0.01	0.89
Эквимассовый состав	218	32.03	0.64	0.04	1.05
NiCoCrWNbAlTiCRe	301	79.84	0.72	0.10	1.08
NiCoCrWNbAlTiCTa1	285	33.9	0.64	0.08	1.09
NiCoCrWNbAlTiCTa1.5	293	53.19	0.57	0.09	1.09
NiCoCrWNbAlTiCTa3	286	41.3	0.62	0.05	1.10

Анализ показал, что добавление тантала в сплав приводит к упрочнению материала, особенно это заметно при сравнении состава с рением и состава с содержанием тантала 1,5%.

Изменение значения параметра B демонстрирует сложную зависимость от состава. Эквиатомный состав имеет высокое значение параметра, что показывает на значительное упрочнение при пластической деформации. Значение этого параметра у эквимассового состава падает, что указывает на более медленное упрочнение под действием пластической деформации. Вероятно, это связано с содержанием интерметаллидов в структуре сплава и меньшей подвижностью дислокаций в кристаллической решетке. Анализ коэффициента «B» у сплавов с различным содержанием тантала, показал, что тантал существенно влияет на механизм упрочнения при пластической деформации. При небольшом содержании тантала (1 %) наблюдается максимальное упрочнение, а при увеличении до 3% эффект упрочнения снижается.

Сравнивая показатель степени скорости деформации (m), было замечено, что данный показатель повышается в зависимости от содержания

избыточных фаз в сплаве, что можно оценить их влияние на скорость потери прочности с ростом температуры. Эта зависимость обусловлена структурными особенностями, влияющих на термоактивационные процессы, подвижность дислокаций и устойчивость микроструктуры к нагреву. Так как в ГЦК структуре перемещение дислокаций ничем не затруднено, даже при низких температурах, температурное разупрочнение менее выражено, тем ниже сам параметр.

Самым большим из показателей степени упругости материала (n), показал многокомпонентный сплав с рением. Так как данный показатель характеризует поведение материала при больших деформациях, то можно сделать вывод, что данный состав легче поддаётся холодной или горячей пластической деформации. Это связано с наличием препятствий для движения дислокаций в виде избыточных карбидных фаз, которые образуют барьеры вследствие чего и происходит рост сопротивления деформации.

Анализ показателя вязкости материала (C), характеризующий поведения материала при высоких скоростях деформации, то есть чем выше параметр C тем быстрее растет напряжение в материале, показал, что на всех исследуемых сплавах наблюдается низкие значения показателя. Это связано с тем, что структура всех исследуемых сплавов является ГЦК, у которой высокая подвижность дислокаций. Атомы примесей создают локальные поля напряжений, тормозящие дислокации. При высоких скоростях деформации дислокации не успевают преодолевать эти барьеры, что наблюдается в многокомпонентных составах.

Анализ показателей, зависящих от скорости и степени деформации, в соответствии с моделью Джонсона-Кука многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после литья при повышенных температурах (Рисунок 70, Таблица 17) было установлено следующее:

1) Скорость упрочнения материала (B) растет с увеличением температуры до 900°C, а далее снижается, что может свидетельствовать о

протекании структурно-фазовых превращений в данном температурном интервале 900–1000 °С;

2) Степень упрочнения с ростом температуры снижается, что является типичным механизмом для многих сплавов;

3) Зависимость и степень зависимости предела текучести от скорости деформации также косвенно подтверждают наличие структурно-фазовых превращений, что требует дальнейших исследований.

В связи с тем, что при температуре 900°С скорость упрочнения материала максимальна, можно предположить, что термоактивационные процессы в сплаве подавлены и дислокации не могут обойти препятствия. Дальнейшее понижение параметра может свидетельствовать о протекании диффузионных процессов и растворению избыточных фаз.

Анализ полученных результатов показывает, что литой многокомпонентный энтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe обладает достаточно высоким комплексом характеристик и при этом имеет эффекты деформационного упрочнения при комнатной температуре, а также в температурном диапазоне 900–1100 °С реализуются структурно-фазовые превращения. Также сплав имеет потенциал по увеличению комплекса свойств путем горячей деформации и термической обработки.

Таблица 17. Полученные коэффициенты математической модели Джонсона-Кука высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe при повышенных температурах испытаний

Температура испытания T, °C	$\sigma_{0,2}$, МПа	B, МПа	n	C, МПа	m
20	301	80	0,72	0,10	1,08
900	129	911	0,12	0,13	0,95
1000	110	710	0,08	0,009	0,04

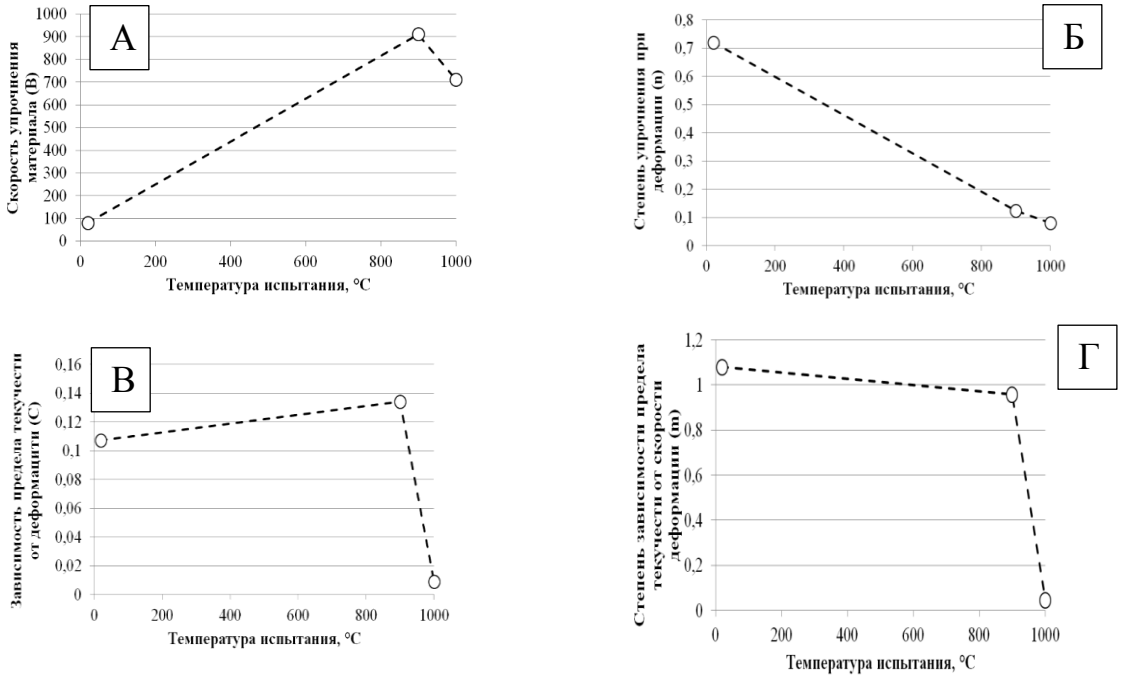


Рисунок 70. Рассчитанные коэффициенты по модели Джонсона-Кука для образцов из высокоэнтропйиного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после литья при различных температурах испытаний: а) B; б) n; В) C; Г) m

Анализ коэффициентов Джонсона-Кука для многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки (Таблица 18) показал:

1) Сплав, подвергшийся горячей пластической деформации и термической обработки, имеет высокое значение коэффициента сопротивления деформации (B);

2) После проведения термической обработки сплава после горячей пластической деформации все параметры сплава изменились, что может свидетельствовать об активном протекании структурно-фазовых превращений.

После горячей деформации значение A увеличивается до 820 МПа, что указывает на значительное упрочнение материала за счет динамического упрочнения при деформации. При добавлении термической обработки на сплав после горячей пластической деформации значение параметра A

снижается до 414 МПа, что может быть связано с растворением избыточных фаз и рекристаллизацией сплава.

После горячей деформации значение параметра B увеличивается на 273 МПа, что свидетельствует о более интенсивном упрочнении при дальнейшем пластической деформации. После термической обработки значение параметра B значительно возрастает до 683 МПа. Это связано с формированием гомогенного твердого раствора с высокой энтропией смешивания, которая усиливает эффект упрочнения при пластической деформации.

После горячей деформации значение параметра n увеличивается до 0,90, что указывает на увеличение скорости упрочнения при дальнейшей пластической деформации. После проведения термической обработки значения параметра снова снизилось и составило 0,25. Это указывает на то, что материал становится менее чувствительным к пластической деформации, возможно, из-за изменения микроструктуры и уменьшения эффективности механизмов упрочнения.

После горячей деформации значение параметра m снижается и составляет 0,87, что указывает на изменение тенденции к снижению текучести с ростом температуры, но с небольшим изменением скорости этого процесса. После термической обработки это значение незначительно снижается до 0,86, что говорит о более медленном снижении текучести с ростом температуры. Это может быть связано с изменением структуры материала, который становиться менее чувствительным к температурному воздействию.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что горячая деформация приводит к значительному упрочнению материала (увеличение A и B), но снижению скорости упрочнения (n) и уменьшению температурной чувствительности (C и m). Термическая обработка после горячей деформации вызывает дополнительные изменения в структуре материала. Увеличение параметра B свидетельствует об усилении упрочняющих механизмов.

Снижение n и m говорит о снижении чувствительности материала к пластической деформации и температурному воздействию. Рост параметра C после термической обработки указывает на небольшое восстановление температурной чувствительности материала.

Таблица 18. Полученные коэффициенты математической модели Джонсона-Кука многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации, селективного лазерного сплавления и термической обработки

Состояние	A, МПа	B, МПа	n	C, МПа	m
После горячей деформации	820	353	0.90	0.019	0.87
Горячая деформация + термическая обработка	535	683	0.25	0.096	0.86
СЛС XY	216	905	0.11	0.03	1.95
СЛС Z	169	905	0.08	0.03	1.94
СЛС + ГИП 4 ч XY	198	905	0.15	0.04	1.21
СЛС + ГИП 4 ч Z	171	905	0.14	0.06	1.15
СЛС + ГИП 8 ч XY	193	905	0.15	0.06	1.15
СЛС + ГИП 8 ч Z	148	904	0.15	0.06	1.15

По анализу показателей модели Джонсона-Кука высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза и термической обработки (Таблица 18) было установлено следующее:

- показатель скорости деформации (B) сплава в зависимости от направления синтеза и термической обработки не претерпевает изменений;

- показатель степени упрочнения (n) самый низкий у высокоэнтропийного сплава после синтеза в направлении Z и составил 0,08.

- показатель степени скорости деформации (m) после применения термической обработки снизился с 1,95 до 1,15. Это может быть связано, что после применения термической обработки в структуре сплава сформировались избыточные фазы, которые препятствуют процессу деформационного упрочнения.

- показатель степень вязкости материала (C) с применением термической обработки незначительно увеличился с 0,03 до 0,06 МПа. Это

может свидетельствовать о том, что высокоэнтропийный сплав при высоких скоростях деформации не претерпевает структурных превращений.

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что высокоэнтропийный у сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe после синтеза и термической обработки отсутствует деформационное упрочнение.

Исследование влияния скорости деформации на поведенческие характеристики многокомпонентного энтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe через модель Джонсона-Кука (

Таблица 19), позволила установить, что с увеличением скорости деформации значение A. постепенно возрастает. Это указывает на явление ускоренного упрочнения, которое наблюдается при высоких скоростях деформации. При более быстрой деформации материал становится менее податливым к пластической деформации, что проявляется в увеличении начального напряжения текучести.

Значения параметра «B» демонстрирует нелинейную зависимость от скорости деформации. Такое поведение может быть связано с различными механизмами упрочнения, протекающих при разных скоростях деформации. Например, при низких скоростях деформации доминируют процессы дислокационного упрочнения, а при высоких скоростях могут активироваться другие процессы, такие как динамическое упрочнение или эффекты, связанные с внутренним трением.

Изменение параметра n так же демонстрирует сложную зависимость изменения от скорости деформации. Увеличение значение этого параметра при переходе от 0,25 к 0,5 мм/мин указывает на увеличение упрочнения при пластической деформации. Однако при дальнейшем увеличении скорости до 10 мм/мин происходит значительное снижение параметра, что может быть связано с исчерпанием механизмом упрочнения или перераспределения деформации.

Значение параметра C изменяется не значительно от скорости деформации. Однако, при скоростях деформации 0,5 и 1 мм/мин материал

становится более чувствительным к температурному воздействию, но при скорости испытания равной 10 мм/мин чувствительность снова снижается. Это может быть связано с различными процессами теплового накопления и рассеивания при различных скоростях деформации.

Низкое значение параметра m при скорости испытания 0,5 мм/мин указывает на то, что при этой скорости деформации материал становится менее чувствительным к снижению текучести с ростом температуры. При дальнейшем увеличении скорости параметр m возрастает, что говорит о восстановлении температурной чувствительности.

При скоростях деформации 0,25 и 0,5 мм/мин материал показывает относительно низкое напряжение текучести и умеренную чувствительность к пластической деформации под действием пластической деформации. Показатель степени упрочнения невысок, что указывает на медленное упрочнение. Температурная чувствительность так же низкая. При увеличении скорости испытания до 1 мм/мин показатель степени упрочнения достигает своего максимального значения, что указывает на интенсивное упрочнение. Температурная чувствительность остается высокой. При увеличении скорости до 10 мм/мин происходит исчерпание механизмов упрочнения.

Таблица 19. Полученные коэффициенты математической модели Джонсона-Кука многокомпонентного энтропийного сплава после литья системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных скоростях деформации

Скорость деформации, мм/мин	A, МПа	B, МПа	n	C, МПа	m
0,25	298	97	0.42	0.03	1.96
0,5	305	47	0.58	0.06	0.64
1	320	46	0.6	0.06	0.89
10	334	124	0.38	0.03	1.52

Исследование влияния скорости деформации и диаметра образцов на поведенческие характеристики многокомпонентного энтропийного сплава после горячей пластической деформации системы NiCoCrWNbAlTiCRe через

модель Джонсона-Кука (Таблица 20) установлено, что с увеличением скорости деформации значение параметра A возрастает для всех диаметров образцов. Это указывает на эффект ускоренного упрочнения, который наблюдается при высоких скоростях деформации. С увеличением диаметра образца значение коэффициента также возрастает при одинаковой скорости деформации. Это может быть связано с различными механизмами деформации, активными при разных размерах образцов, или с эффектом масштабного фактора.

Значение параметр «B» для диаметра 3 мм меняется существенно при изменении скорости деформации, однако при диаметрах образцов 5 и 7 мм параметр остается практически неизменным. Это указывает на то, что при больших диаметрах образцов механизмы упрочнения становятся менее чувствительными к изменениям скорости деформации.

С увеличением скорости деформации значение n снижается для всех диаметров образцов. Это указывает на то, что при высоких скоростях деформации сплав становится менее чувствительным к пластической деформации, возможно, из-за исчерпания механизмов упрочнения или перераспределения деформации. С увеличением диаметра образца значение этого параметра также снижается при одинаковой скорости деформации. Это может быть связано с изменением структуры материала.

Таблица 20. Полученные коэффициенты математической модели Джонсона-Кука многокомпонентного энтропийного сплава после горячей пластической деформации и термической обработки системы NiCoCrWNbAlTiCRe при различных скоростях деформации и диаметра образца

Скорость деформации, мм/мин	A, МПа	B, МПа	n	C, МПа	m
Образец Ø3 мм					
0,25	417	989	0.21	0.10	1.28
0,5	469	793	0.20	0.10	1.11
1	463	989	0.19	0.10	1.28
10	498	887	0.15	0.04	0.93

Продолжение таблицы 20

Скорость деформации, мм/мин	A, МПа	B, МПа	n	C, МПа	m
Образец Ø5 мм					
0,25	430	887	0.19	0.07	1.11
0,5	599	584	0.20	0.09	1.12
1	750	584	0.14	0.03	1.09
10	606	584	0.19	0.05	1.05
Образец Ø7 мм					
0,25	494	782	0.20	0.07	0.75
0,5	524	782	0.19	0.07	0.69
1	469	782	0.17	0.07	0.74
10	545	782	0.14	0.05	1.00

По результату анализа изменения параметра C в зависимости от скорости деформации и диаметра образцов был сделан вывод, что с увеличением скорости деформации значение параметра снижается, особенно это заметно при скорости деформации в 10 мм/мин. Это указывает на то, что сплав становится менее чувствительным к температурным воздействиям. С увеличением диаметра образца значение параметра снижается, что указывает на меньшую чувствительность материала к температурному воздействию при больших размерах образцов.

С увеличением скорости деформации значение параметра m снижается, особенно это заметно при скорости деформации в 10 мм/мин. Это указывает на то, что материал становится менее чувствительным к температуре. С увеличением диаметра образца значение так же снижается, что указывает на более медленное снижение текучести с ростом температуры.

Для оценки степени деформационного упрочнения использовали математическую модель Джонсона-Кука, в соответствии с которой определяли параметры A, B, m, n высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях (Рисунок 71). По результатам расчетов было установлено, что сплав обладает деформационным упрочнением, а наиболее интенсивно протекает процесс в состояниях: горячая пластическая деформация (ГПД) с последующей термической

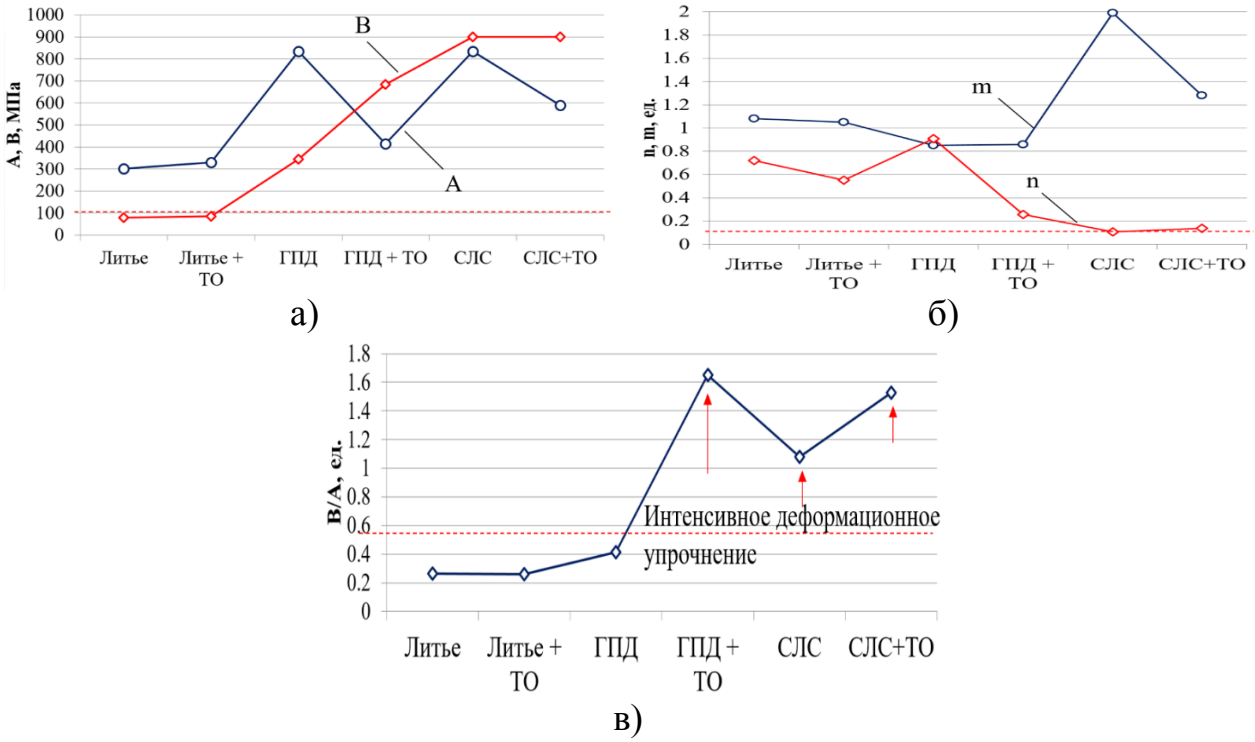
обработкой (ТО), селективное лазерное сплавление (СЛС) в состояниях до и после термической обработки. На основании полученных результатов были сделаны следующие выводы:

1) Для обеспечения эффективного деформационного упрочнения n ≥ 0,1, B/A ≥ 0,5, B > 100 МПа. По данным параметрам ВЭС в литом состоянии обладает малой эффективностью деформационного упрочнения;

2) Наиболее существенным упрочнением после обработки СЛС + ТО, демонстрируют наиболее высокие характеристики деформационного упрочнения с относительным вкладом до 91,8% при пластической деформации 50%

3) Образцы после ГПД + ТО демонстрируют высокую степень деформационного упрочнения на начальных стадиях за счет гомогенности твердого раствора.

4) Интенсивное деформационное упрочнение позволяет использовать материал при динамическом нагружении: триботехнические и усталостные нагрузки.



а) б)

в)

Рисунок 71. Рассчитанные параметры по модели Джонсона-Кука высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях

5.2. Исследование трибологических и усталостных характеристик высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях

В связи с тем, что ВЭС системы Ni-Co-Cr склонен к деформационному упрочнению, была проработана возможность использования сплава в качестве пары трения и исследованы триботехнические характеристики сплава в условиях контактно-фрикционного взаимодействия.

В качестве контртела для проведения испытаний на изнашивание использовали шарик из Al_2O_3 с целью более качественной оценки контактно-деформационного воздействия и исключения адгезии образца и контртела в процессе фрикционного взаимодействия. Кинетика изменения коэффициента трения при фрикционном взаимодействии образца и контртела и полученные результаты по формируемой интенсивности изнашивания в процессе сухого трения скольжения представлены на Рисунок 72.

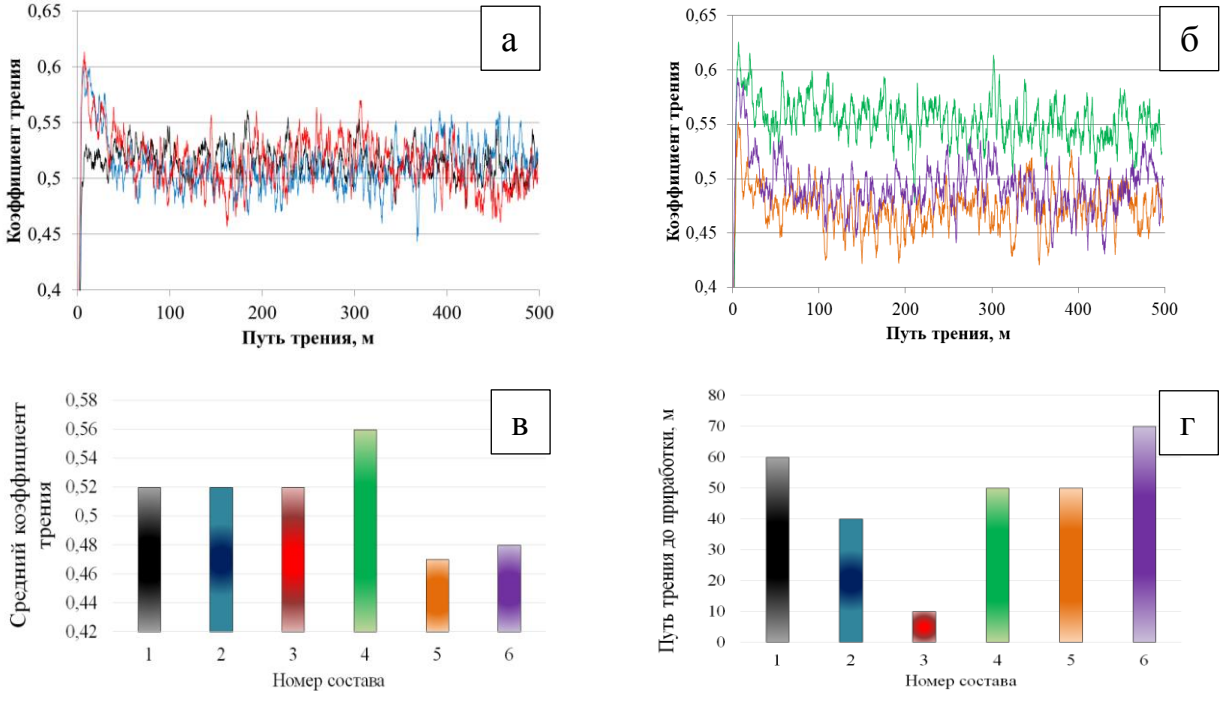


Рисунок 72. Кинетика изменения коэффициента трения трёхкомпонентных энтропийных сплавов системы Ni-Co-Cr и многокомпонентной системы NiCoCrWNbAlTiCRe (а) и многокомпонентных энтропийных сплавов с различным содержанием тантала (б), средний

коэффициент трения (в) и путь трения до приработки (г) при испытании на изнашивании в условиях сухого трения скольжения

По результатам анализа изменения коэффициента трения в процессе испытаний (Рисунок 72, а и б) было установлено, что все составы обладают достаточно стабильными средними коэффициентами трения, которые колеблются от 0,47 до 0,56 (Рисунок 72, в). Перераспределение компонентов и формирование эквиатомного сплава приводит к снижению пути трения до приработки на 33% относительного эквимассового состава, а увеличение легирующих компонентов в составе приводит к увеличению. При этом наименьший путь трения до приработки формируется у сплава NiCoCrWNbAlTiCRe.

Фрактографический анализ дорожек скольжения после испытаний на изнашивание (Рисунок 73) позволил установить следующее:

1) Для образца из эквимассового сплава наблюдаются множественные деформации, микротрещины и локальные выкрашивания поверхности;
2) Формирование эквиатомного состояния привело к увеличению повреждаемости, микротрещин и выркашиваний с поверхности дорожки скольжения в процессе фрикционного взаимодействия;
3) Упрочнение за счет легирующих элементов эквиатомного состава в энтропийных сплавах с рением и танталом привело к упрочнению матрицы, снижению податливости пластической деформации и повреждаемости дорожки скольжения и формированию микротрещин вдоль линий скольжения;
4) Для многокомпонентного энтропийного сплава с содержанием тантала 3% увеличено количество выкрашиваний поверхности, частицы из которой попадают из зоны контакта и формируют абразив, что приводит к увеличению интенсивности изнашивания.

Высокая стойкость поверхности к контактной деформации может являться следствием более высокой скорости приработки и формирование наименьшего пути трения до приработки.

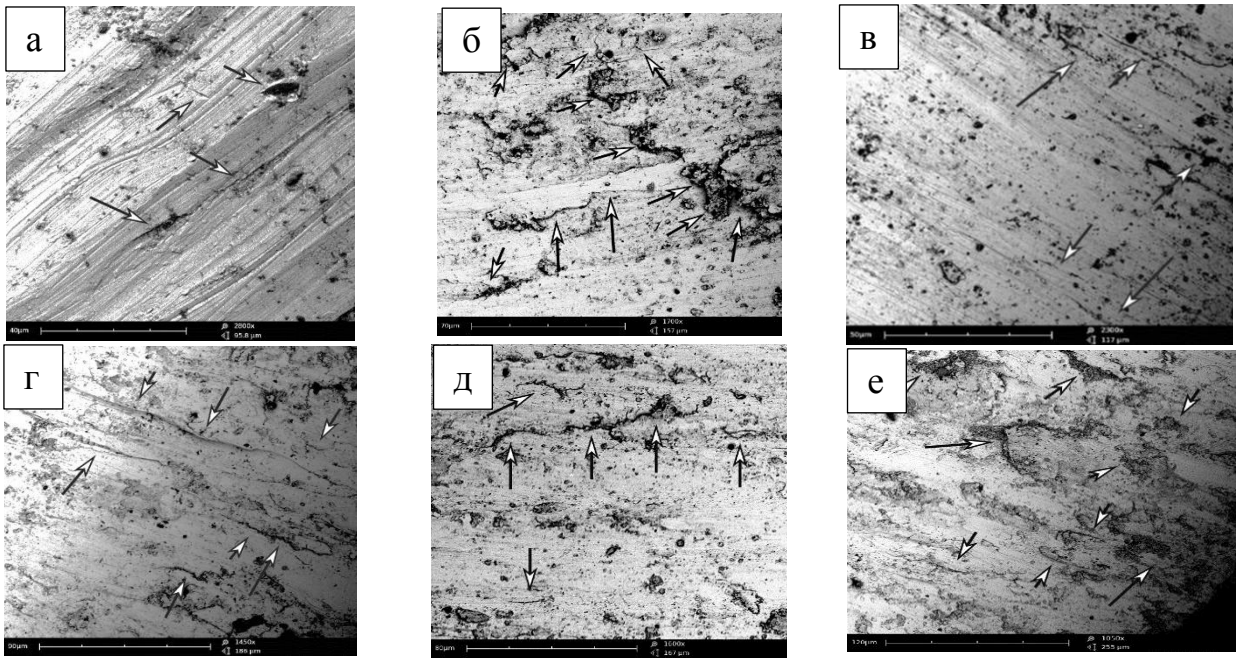


Рисунок 73. Фрактография поверхности (белыми стрелками указаны дефекты) после испытаний на изнашивание в условиях сухого трения скольжения энтропийных сплавов

По полученным результатам интенсивности изнашивания (Рисунок 74, а) образца видно, что основной вклад в формирование износостойкости вносит изначальная твёрдость образцов, однако отсутствует полная корреляция – многокомпонентные составы имеют одинаковую твёрдость, но разную интенсивность изнашивания, а образец состава с содержанием тантала в 3% с увеличением твёрдости снижает свою износостойкость.

Ранее в работах [131] было получено, что износостойкость сплавов на основе железа с гомогенной ГЦК структурой может зависеть от степени упрочнения при пластической деформации во время фрикционного взаимодействия образца и контртела. В связи с этим проведены исследования степени упрочнения после испытаний изнашивания путем измерения твёрдости дорожки скольжения HV_1' и соотношения с твёрдостью образца до испытания HV_1. По результатам исследований (Рисунок 74, б) было установлено, что наибольшей степенью упрочнения обладает эквиатомный сплав вследствие равномерного расположения компонентов в

кристаллической решетке и высокой степени энтропии. В эквимассовом составе сформирована меньшая степень податливости пластической деформации, вследствие чего степень упрочнения и увеличение твёрдости ниже на 52%. Данный эффект может быть связан с образованием барьеров в виде интерметаллидных частиц и искажений кристаллической решетки для передвижения дислокаций. Введение легирующих элементов в эквиатомный состав также привело к значительному снижению податливости контактной деформации и степени упрочнения практически в 2 раза, при этом легирование состава танталом около 3% в большей степени привело к упрочнению твёрдого раствора. При анализе полученных данных методом регрессионного анализа и выявление соотношения формируемой интенсивности изнашивания от степени упрочнения наблюдается практически линейная зависимость с высоким коэффициентом детерминации R=0,972 (Рисунок 74, в).

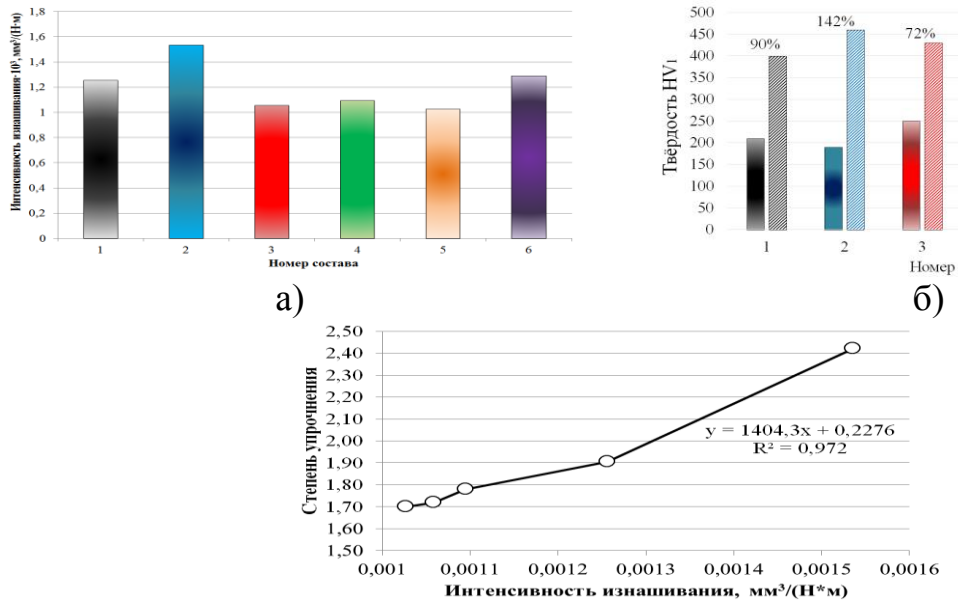


Рисунок 74. Интенсивность изнашивания (а), изменение твёрдости (б) до (заливка) и после (штриховка) испытания на изнашивание и зависимость интенсивности изнашивания от степени упрочнения (в)

Исходя из этого, можно сделать вывод, что интенсивность изнашивания энтропийных сплавов данной выборки зависит от степени упрочнения, из-за

чего происходит подповерхностное накопление дефектов вследствие пластической деформации, образование микротрещин и выркашивание поверхности. Однако сплав, содержащий 3% тантала, не подчиняется данной зависимости, что вероятнее всего связано с охрупчиванием за счет упрочнения твёрдого раствора, переносов продуктов износа в зону фрикционного контакта и активным изнашиванием поверхности.

Помимо литья испытанию на изнашивание подвергали образцы многокомпонентного высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей пластической деформации (ГПД), горячей пластической деформации с последующей термической обработкой (ТО), после селективного лазерного сплавления (СЛС) и последующей термической обработки. Результаты испытаний представлены на Рисунок 75.

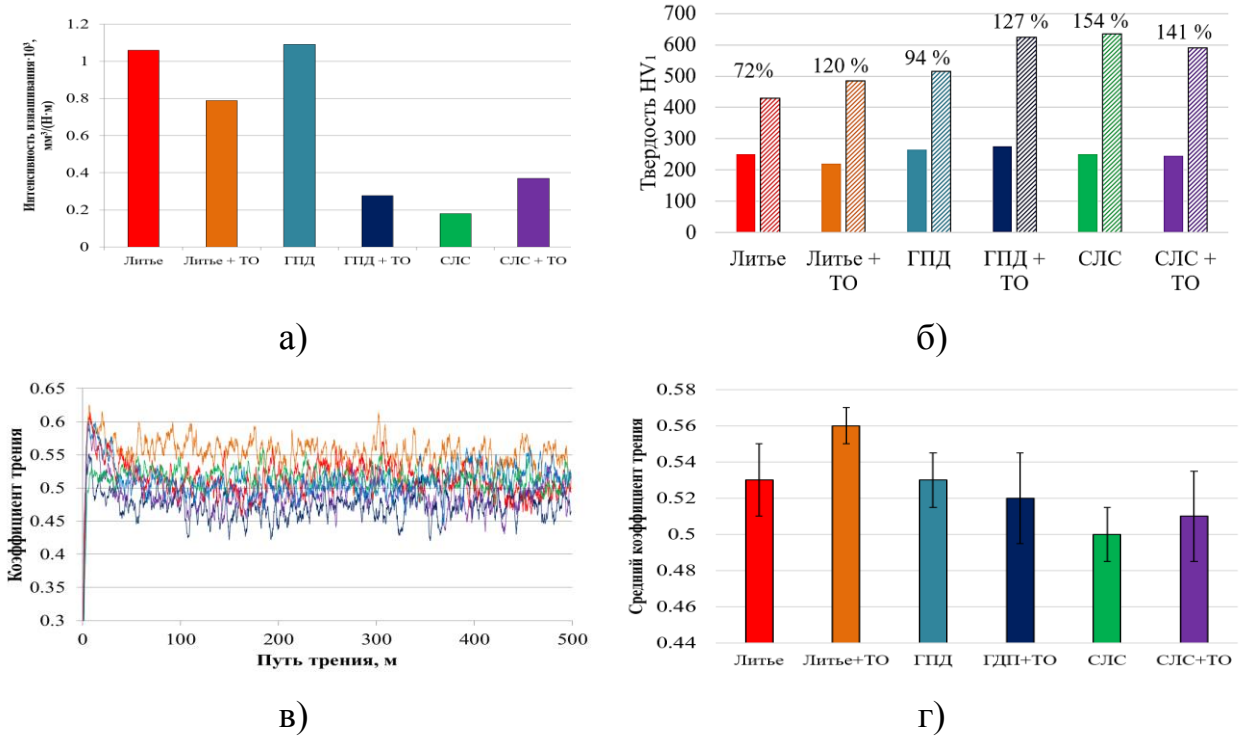


Рисунок 75. Интенсивность изнашивания (а), изменение твёрдости (б) до (заливка) и после (штриховка), кинетика изменения коэффициента трения (в) и средний коэффициент трения (г) после испытания на изнашивание в условиях сухого трения многокомпонентного высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe в различных состояниях

Значение коэффициента трения сплава в состояниях ГПД, ГПД+ТО, СЛС и СЛС+ТО выросло в среднем с 0,5 до 0,63. Установлено, что измельчение размера зерна и выделение карбидов $Cr_{23}C_6$ при горячей деформации не приводит к росту износостойкости сплава NiCoCrWNbAlTiCRe (в литом состоянии $1{,}05 \cdot 10^{-3}$ мм^3/(Н·м), после горячей деформации $1{,}09 \cdot 10^{-3}$ мм^3/(Н·м)). Однако проведение термической обработки для обеспечения гомогенного твердого раствора и повышения энтропии смешения приводит к снижению интенсивности изнашивания образцов на 74% (до $0{,}27 \cdot 10^{-3}$ мм^3/(Н·м)), что связано с более интенсивным деформационным упрочнением во время контактно-деформационного воздействия. Формирование гомогенной структуры с высокой энтропией смешения позволяет также обеспечить интенсивное деформационное упрочнение, причем степень после СЛС наибольшая и составляет 154 %. При этом формируется минимальная интенсивность изнашивания, которая составляет $0{,}19 \cdot 10^{-3}$ мм^3/(Н·м). Применение термической обработки увеличивает размер зерна, что снижает степень упрочнения и приводит к увеличению интенсивности изнашивания.

Деформационное упрочнение оказывает положительное воздействие при эксплуатации в условиях циклических нагрузок. При испытании образцов из высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки в условиях жесткого цикла позволило установить, что при $\Delta\varepsilon$ =0,9 % сплав обеспечивает работоспособность на базе 10^4 циклов испытаний (Рисунок 76).

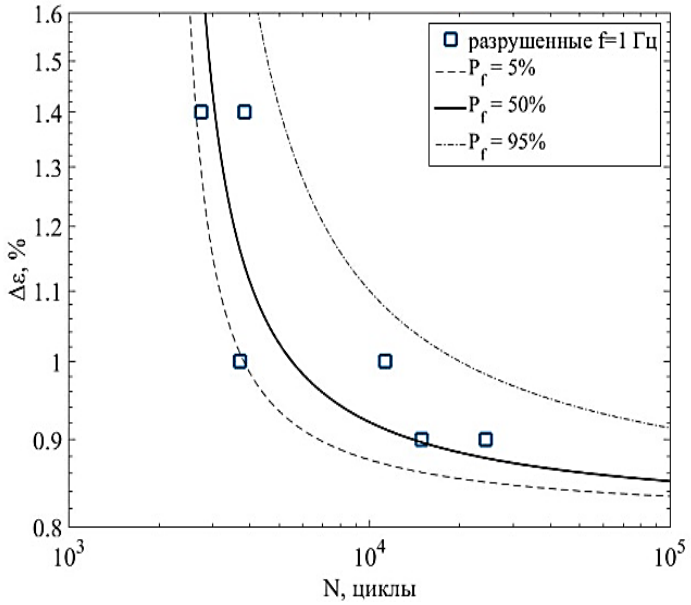
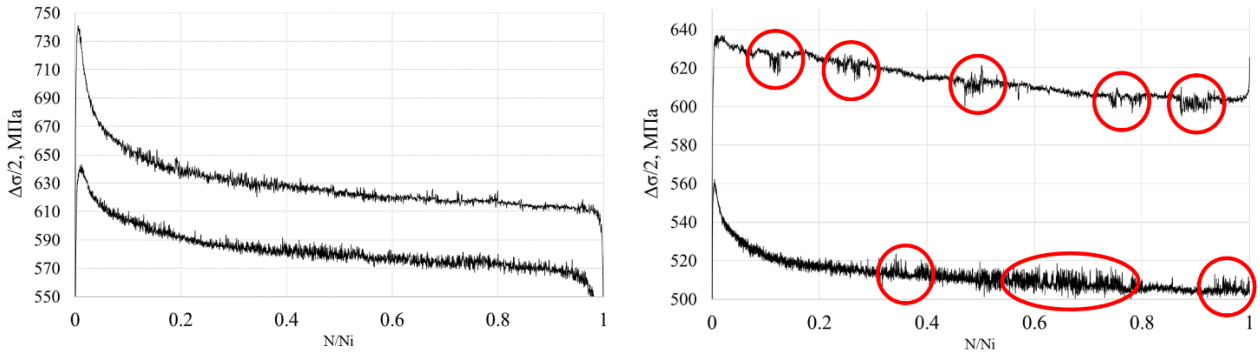
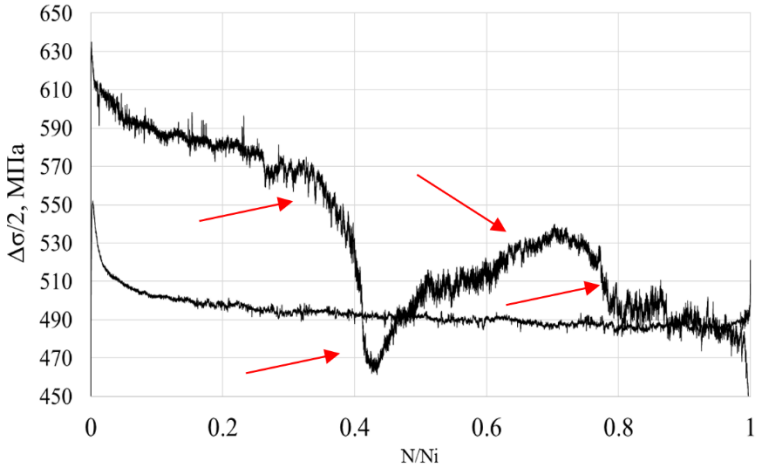


Рисунок 76. Усталостная кривая образцов из высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки при испытании в условиях жесткого цикла

Анализ кинетики изменения напряжения при испытании на усталость в условиях «жесткого цикла» (Рисунок 77) показал, что в условиях контроля деформации при Δε = 1,4 % не происходит значительных изменений в структуре материала. Количество циклов в данном случае составило от 2780 до 3840. Снижение деформации при испытании до Δε = 1,0 % начало приводить к активным дислокационным перемещения, однако при такой высокой деформации реализовывался высокий разброс по значениям – от 3710 до 11250. Дальнейшее снижение деформации при испытании до Δε = 0,9 % привело к протеканию активных структурны изменение и привело к значительному повышению количества циклов до 14880-24340. Для повышения эффективности использования сплава требуются дальнейшие исследования в данном направлении, однако на данный момент получено, что за счет деформационного упрочнения сплав может эффективно повышать уровень своих характеристик.



а) б)



в)

Рисунок 77. Кинетика изменения напряжения при жестком цикле испытания при испытании на усталость в условиях жесткого цикла образцов из высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe: а) Δε = 1,4 %; б) Δε = 1,0 %; в) а) Δε = 0,9 %;

5.3 Исследование электросопротивления и магнитных характеристик высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe

Сплавы на основе системы Ni-Cr широко используются для изготовления резистивных элементов, а наиболее актуальным направлением является изготовление тонкопленочных резисторов. Для резистивных материалов используются сплавы, обладающие удельным электросопротивлением свыше 0,3 мкОм*м. Высокоэнтропийный сплав NiCoCrWNbAlTiCRe обладает уровнем сопротивления около 1 мкОм*м при температуре испытания 20 ºС, а также высоким относительным удлинением

(более 50%), что позволяет использовать его для изготовления резистивных элементов с малой площадью поперечного сечения. При этом при различных температурах обработки (от 200 до 1100 ºС с выдержкой в течение 4 часов) сплав показывает высокую стабильность по структуре – удельное электросопротивление практические не изменяется (Рисунок 78).

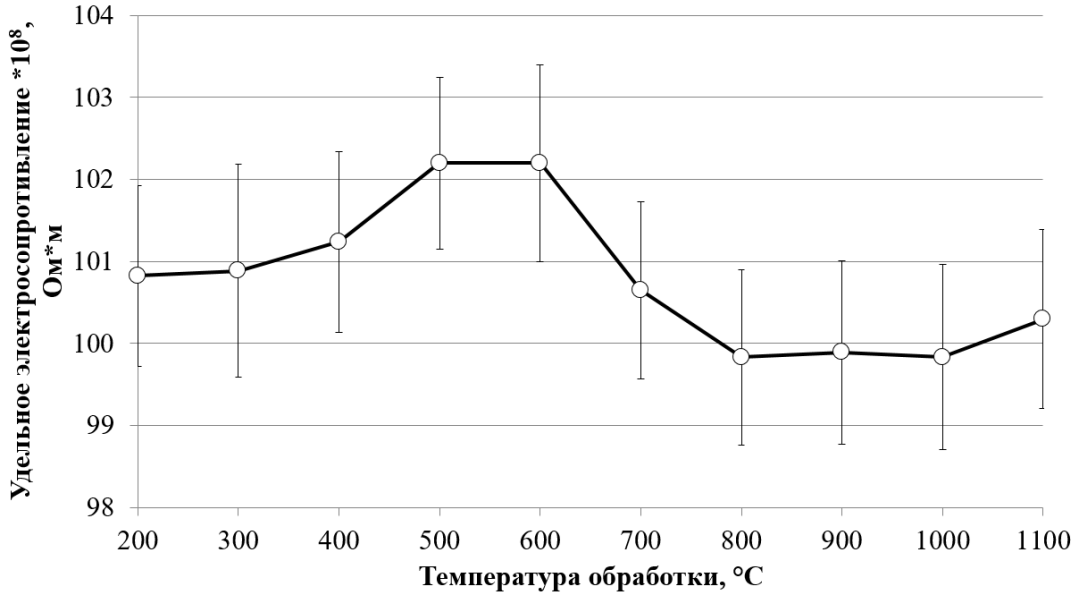


Рисунок 78. Изменение удельного электросопротивления высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки в зависимости от температуры обработки

Помимо удельного электросопротивления были проведены исследования магнитных характеристик сплава при напряженности магнитного поля 240 кА/м. Результаты исследования показали, что при такой напряженности магнитного поля сплав является парамагнитным и малой магнитной проницаемостью (Рисунок 79).

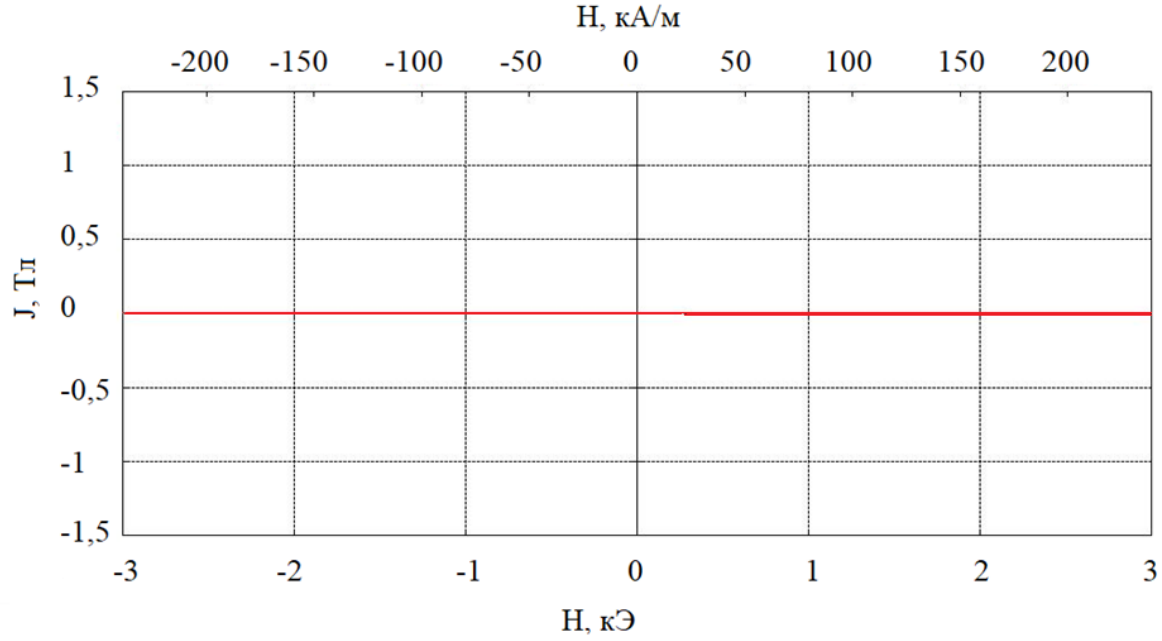


Рисунок 79. Изменение удельного электросопротивления высокоэнтропийного сплава NiCoCrWNbAlTiCRe после горячей деформации и термической обработки в зависимости от температуры обработки

5.4. Выводы по главе 5

1. Для обеспечения эффективного деформационного упрочнения $n \geq 0,1$, $B/A \geq 0,5$, $B > 100$ МПа. По данным параметрам ВЭС в литом состоянии обладает малой эффективностью деформационного упрочнения. Наиболее существенным упрочнением после обработки СЛС + ТО, демонстрируют наиболее высокие характеристики деформационного упрочнения с относительным вкладом до 91,8% при пластической деформации 50%.

2. За счет интенсивного деформационного упрочнения при механическом воздействии многокомпонентный высокоэнтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe можно эксплуатировать при динамическом воздействии: триботехническом и усталостном нагружении. Формирование гомогенного твердого раствора и мелкозернистой микроструктуры при селективном лазерном сплавлении обеспечивает наибольшую степень упрочнения (154%) при контактно-деформационном воздействии, а снижение $\Delta\varepsilon$ с 1,4 до 0,9 % при жестком цикле нагружения приводит к активному

перестроению дислокационной структуры сплава. Повышение свойств сплава можно обеспечить с применением пластической деформации.

3. Гомогенность структуры и реализация соотношения параметров по модели Джонсона-Кука B/A > 1 приводит к повышению износостойкости сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe. Соотношение B/A ≥ 1,4 приводит к увеличению интенсивности изнашивания за счет более интенсивного накопления подповерхностных дефектов.

4. За счет высокой пластичности сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe (δ_5 более 40 %) и удельного электросопротивления $\rho > 100 * 10^{-8}$ Ом*м одним из направления применений сплава может являться изготовление тонких резистивных элементов, что подтверждается актом о внедрении.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполнены новые научно-обоснованные технологические разработки в области создания и исследования высокоэнтропийных сплавов на базе системы NiCoCr:

1. На основе расчетов и экспериментальных исследований разработан состав многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe с высокой конфигурационной энтропией смешения (ΔS_{conf} = 18,3 Дж/К), который обеспечивает наилучший комплекс свойств (механических в широком диапазоне температур, триботехнических и жаростойкости) после селективного лазерного сплавления за счет формирования гомогенного многоэлементного ГЦК-твердого раствора.

2. Гомогенность твердого раствора и высокая энтропия смешения после селективного лазерного сплавления высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe обеспечивает σв ≥ 1180 МПа, $\sigma_{0,2} \geq 835$ МПа, $\delta_5 \geq 33,5$ %, $\sigma_{100}^{1100} \geq 30$ МПа, потерю массы за 100 ч нагрева при 1100 ºС не более 0,004 г/м^2. Он уступает по жаропрочности современным жаропрочным никелевым сплавам, но при этом за счет однородности структуры может эксплуатироваться в условиях динамических нагрузок и пониженных температур без охрупчивания.

3. Термическая обработка многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe в литом состоянии и после СЛС снижает уровень свойств за счет увеличения размера зерна, для образцов после горячей пластической деформации приводит к увеличению уровня свойств за счет растворения карбидов в твердом растворе и повышения упрочнения твердого раствора.

4. За счет интенсивного деформационного упрочнения при механическом воздействии многокомпонентный высокоэнтропийный сплав системы NiCoCrWNbAlTiCRe возможно применять при динамическом воздействии: триботехническом и усталостном нагружении. Формирование гомогенного твердого раствора и мелкозернистой микроструктуры при

селективном лазерном сплавлении обеспечивает наименьшую интенсивность изнашивания ($0{,}19 \cdot 10^{-3}$ мм^3/(Н·м)) по сравнению с другими состояниями за счет наибольшей степени упрочнения (154%) при контактно-деформационном воздействии, что обеспечивает достаточно высокую износостойкость, а снижение $\Delta\varepsilon$ с 1,4 до 0,9 % при жестком цикле нагружения приводит к активному перестроению дислокационной структуры сплава. Повышение свойств сплава можно обеспечить с применением пластической деформации.

5. Гомогенность структуры и реализация соотношения параметров по модели Джонсона-Кука B/A > 1 приводит к повышению износостойкости сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe. Соотношение B/A ≥ 1,4 приводит к увеличению интенсивности изнашивания за счет более интенсивного накопления подповерхностных дефектов.

6. За счет высокой пластичности сплава системы NiCoCrWNbAlTiCRe (δ_5 более 40 %) и удельного электросопротивления $\rho > 100 * 10^{-8}$ Ом*м одним из направления применений сплава может являться изготовление тонких резистивных элементов, что подтверждается актом о внедрении.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6. pp. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.

2. Wang Y., Liu C., Zhang W. et al. Additive manufacturing of refractory high-entropy alloys // Nature Communications. 2024. Vol. 15. P. 123. DOI: [10.1038/s41467-023-44576-2] (https://doi.org/10.1038/s41467-023-44576-2).

3. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.

4. Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Salishchev G.A. Oxidation behavior of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 707. P. 172–178. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.11.247.

5. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B. et al. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. 2010. Vol. 18, no. 9. P. 1758–1765. DOI: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.

6. Qin Y., Zhang J., Liu C. et al. Thermoelectric performance of BiSbTeSe high-entropy alloys // Nano Energy. 2023. Vol. 105. P. 108045. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.108045.

7. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 61. P. 1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

8. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. Vol. 345, no. 6201. P. 1153–1158. DOI: 10.1126/science.1254581.

9. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes

// Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.

10. Miracle, D.B., Senkov, O.N. (2017). A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts. Acta Materialia, 122, 448-511.

11. Yeh J.W. Alloy design strategies and future trends in high entropy alloys/ JOM 65:1759-1771.

12. Zhang Y., Liu C.T., Guo S., Chen G.L. Modified δ parameter incorporating valence electron concentration for phase prediction in high-entropy alloys // Acta Materialia. 2022. Vol. 235. P. 118065. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118065.

13. Wang Y., Liu C., Zhang W. et al. Additive manufacturing of refractory high-entropy alloys // Nature Communications. 2024. Vol. 15. P. 123. DOI: 10.1038/s41467-023-44576-2.

14. Chen X., Wang Y., Li Z. et al. High-temperature oxidation of AlCoCrFeNi alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 896. P. 163102. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.163102.

15. Shi Y., Yang B., Chen Y. et al. Recent advances in high-entropy alloys for biomedical applications // Materials Today. 2023. Vol. 62. P. 123–135. DOI: 10.1016/j.mattod.2022.11.006.

16. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

17. Yang, X., Zhang, Y. (2012). Prediction of High-Entropy Stabilized Solid-Solution in Multi-Component Alloys. Materials Chemistry and Physics, 132(2-3), 233-238.

18. Guo S., Hu Q., Ng C. et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase // Intermetallics. 2013. Vol. 41. P. 96–103. DOI: 10.1016/j.intermet.2013.05.002.

19. Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T., Tsau, C.H., Chang, S.Y. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. Advanced Engineering Materials, 6(5), 299-303.

20. Singh, P., Sharma, A., Waghmare, U.V. (2018). Thermodynamic Stability and Phase Transitions in High-Entropy Alloys. Journal of Materials Research

21. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 103505.

22. Zhou Y., Zhang W., Wang D., Chen Y., Lu S. Laser additive manufacturing of Ti-Zr-Nb refractory high-entropy alloys: Microstructure, mechanical properties, and residual stress control // Materials & Design. 2022. Vol. 223. P. 111234. DOI: 10.1016/j.matdes.2022.111234.

23. Li et al. (2023). Machine learning-driven design of high-entropy alloys with enhanced hardness // Advanced Science. DOI: 10.1002/advs.202206872.

24. Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys // Acta Materialia. 2014. Vol. 61. P. 4887–4897. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.12.029.

25. Li Z., Zhao S., Ritchie R.O. et al. Machine learning predicts high-entropy alloy diffusion barriers // Nature Computational Science. 2023. Vol. 3. P. 45–52. DOI: 10.1038/s43588-022-00378-y.

26. Ding Q., Zhang Y., Chen X. et al. Lattice distortion effects in multi-component systems // Materials Research Letters. 2014. Vol. 2, no. 3. P. 115–121. DOI: [10.1080/21663831.2014.912690] (https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690).

27. Otto F., Dlouhý A., Somsen C. et al. The influence of lattice distortion on strength and ductility // Acta Materialia. 2016. Vol. 112. P. 40–52. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.04.012.

28. Liu H., Chen Y., Tang S. et al. Radiation resistance of FeCoNiCrMn alloys // Journal of Nuclear Materials. 2024. Vol. 588. P. 154787. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2023.154787.

29. Youssef K.M., Zaddach A.J., Koch C.C. et al. Lightweight high-entropy alloys: A critical review // Scripta Materialia. 2020. Vol. 178. P. 329–333. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.12.013.

30. Sarker P., Harrington T., Toher C. et al. Magnetic properties of rare-earth high-entropy alloys // Physical Review B. 2023. Vol. 107, no. 5. P. 054406. DOI: 10.1103/PhysRevB.107.054406.

31. Chen L., Zhang Q., Wei N. et al. Tungsten-based high-entropy alloys for fusion reactors // Fusion Engineering and Design. 2024. Vol. 198. P. 114231. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2023.114231

32. Li Z., Pradeep K.G., Deng Y. et al. Corrosion resistance of FeCoNiCrMo alloys // Corrosion Science. 2021. Vol. 190. P. 109645. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109645.

33. Yeh J.W. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements // Ann. Chim. Sci. Mat. 2004. Vol. 29. No. 6. P. 345–357.

34. Miracle D.B. et al. Microstructural Development in Equiatomic CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2017. Vol. 713. P. 130–138.

35. Tsai M.H. et al. Precipitation of Ni_3Ti in Ti-Containing HEAs // Intermetallics. 2017. Vol. 89. P. 105–112.

36. Zhang Y. et al. Carbide Formation in Ti-Modified HEAs // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 825. P. 154112.

37. Senkov O.N. et al. Laves Phases in Nb-Alloyed HEAs // Mater. Sci. Eng. A. 2019. Vol. 760. P. 98–107.

38. He J.Y. et al. Strengthening via Ti Addition in NiCoCr Alloys // Mater. Res. Lett. 2018. Vol. 6. P. 634–640.

39. Gwalani B. et al. Nb-Induced Grain Boundary Strengthening // Acta Mater. 2020. Vol. 193. P. 60–70.

40. Stepanov N.D. et al. Creep Resistance of Nb/Ti-Modified HEAs // JOM. 2022. Vol. 74. P. 120–129.

41. Shi Y. et al. Corrosion Behavior of Ti/Nb-HEAs // Corrosion Science. 2021. Vol. 178. P. 109065.

42. Senkov O.N. et al. Mechanical Properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 Refractory High-Entropy Alloys // Intermetallics. 2011. Vol. 19. No. 5. P. 698–706.

43. Li Z. et al. Lattice Distortion in High-Entropy Alloys // Phys. Rev. Materials. 2018. Vol. 2. P. 093801

44. Chandran M. et al. Nb Clustering in NiCoCr-Based Alloys // Scripta Mater. 2019. Vol. 162. P. 223–227.

45. He J.Y. et al. Mechanical Properties of NiCoCr-Mo Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2021. Vol. 812. P. 141056.

46. Stepanov N.D. et al. Hardness Enhancement in Mo-Containing HEAs // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 899. P. 163302.

47. Gwalani B. et al. Ductility Optimization in Mo-Alloyed HEAs // Acta Mater. 2021. Vol. 215. P. 117044.

48. Senkov O.N. et al. Creep Behavior of NiCoCr-Mo Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2023. Vol. 864. P. 144567.

49. Shi Y. et al. High-Temperature Oxidation of Mo-HEAs // Corros. Sci. 2022. Vol. 195. P. 109956.

50. Lu Y. et al. Corrosion Resistance of Mo-Modified HEAs // Electrochim. Acta. 2021. Vol. 389. P. 138648.

51. Miracle D.B. et al. Lattice Distortion in W-Containing HEAs // Acta Mater. 2020. Vol. 195. P. 414–425.

52. Gwalani B. et al. Grain Boundary Engineering in W-Alloyed HEAs // Scripta Mater. 2021. Vol. 200. P. 113919.

53. Senkov O.N. et al. TCP Phases in W-Rich HEAs // Intermetallics. 2019. Vol. 115. P. 106612.

54. Zhang Y. et al. Carbide Formation in W-Modified HEAs // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 901. P. 163502.

55. Li Z. et al. Phase Stability in NiCoCr-W Alloys // Phys. Rev. Materials. 2020. Vol. 4. P. 023601.

56. He J.Y. et al. Mechanical Performance of NiCoCr-W Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2022. Vol. 832. P. 142467.

57. Stepanov N.D. et al. Hardness of W-Containing HEAs // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 934. P. 167803.

58. Chandran M. et al. Ductility of W-Alloyed HEAs // Acta Mater. 2021. Vol. 207. P. 116702

59. Senkov O.N. et al. Creep Resistance of W-Modified HEAs // Mater. Sci. Eng. A. 2023. Vol. 872. P. 144998.

60. Shi Y. et al. High-Temperature Oxidation of W-HEAs // Corros. Sci. 2023. Vol. 210. P. 110823.

61. Lu Y. et al. Corrosion Behavior of W-Containing HEAs // Electrochim. Acta. 2022. Vol. 425. P. 140691

62. Tsai M.H. et al. Pitting Resistance in W-Alloyed HEAs // Corros. Sci. 2021. Vol. 185. P. 109432.

63. Yeh J.W. et al. Dual-Phase NiCoCr-W Alloys // Entropy. 2023. Vol. 25. P. 456.

64. Senkov O.N. et al. Wear Performance of WC-Containing HEAs // Wear. 2023. Vol. 522. P. 204930.

65. Miracle D.B. et al. Lattice Distortion in Re/Ta-Modified HEAs // Acta Mater. 2021. Vol. 215. P. 117045.

66. Gwalani B. et al. Grain Boundary Segregation in Re/Ta-HEAs // Scripta Mater. 2022. Vol. 210. P. 114567.

67. Senkov O.N. et al. TCP Phases in Re-Alloyed HEAs // Intermetallics. 2023. Vol. 145. P. 107301.

68. Zhang Y. et al. TaC Formation in NiCoCr-Ta Alloys // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 934. P. 167890

69. Li Z. et al. Intermetallic Phases in Re-Containing HEAs // Phys. Rev. Materials. 2022. Vol. 6. P. 023405.

70. Yeh J.W. et al. Phase Evolution in NiCoCr-Re-Ta Alloys // Entropy. 2023. Vol. 25. P. 789.

71. He J.Y. et al. Mechanical Properties of Ta-Modified HEAs // Mater. Sci. Eng. A. 2023. Vol. 845. P. 143210.

72. Stepanov N.D. et al. Hardness Enhancement in Re/Ta-HEAs // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 901. P. 163502.

73. Shi Y. et al. Oxidation Resistance of Ta-HEAs // Corros. Sci. 2023. Vol. 212. P. 110934.

74. Lu Y. et al. Sulfidation Resistance of Re-HEAs // Oxid. Met. 2022. Vol. 98. P. 345–360.

75. Tsai M.H. et al. Corrosion Performance of Ta-HEAs // Electrochim. Acta. 2023. Vol. 450. P. 142307.

76. Yeh J.W. et al. Molten Salt Corrosion in Re-HEAs // J. Nucl. Mater. 2023. Vol. 567. P. 153845.

77. Stepanov N.D. et al. TaC-Strengthened HEAs // Wear. 2023. Vol. 530. P. 205012.

78. Senkov O.N. et al. High-Temperature Creep in Re-HEAs // Mater. Today. 2023. Vol. 65. P. 120–135.

79. Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2014). High-entropy alloys. Butterworth-Heinemann.

80. Tsai, M. H., & Yeh, J. W. (2014). High-entropy alloys: a critical review. Materials Research Letters, 2(3), 107-123.

81. Kaufmann, H., Ma, D., Clemens, H., & Mayer, S. (2012). Microstructure and phase formation in equiatomic AlCrFeMn high entropy alloy prepared by arc melting and casting. Journal of Alloys and Compounds, 536, S249-S252.

82. Senkov, O. N., Wilks, G. B., Miracle, D. B., Chuang, C. P., & Liaw, P. K. (2010). Refractory high-entropy alloys. Intermetallics, 18(9), 1758-1765.

83. Sharma, V. K., Zhang, M., Stocks, G. M., & Choudhury, A. (2016). Phase stability and properties of high-entropy alloys. MRS Bulletin, 41(02), 108-117.

84. Toda, H., Ishii, K., Sato, A., & Inoue, A. (2005). Effect of casting process on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. Materials Transactions, 46(2), 376-381.

85. Chen, S. H., Chang, L. C., Wu, Y. W., Yeh, J. W., & Tsai, K. H. (2015). Microstructure and Mechanical Properties of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Fabricated by Arc Melting. Journal of Materials Engineering and Performance, 24(1), 138-143.

86. Li, Y., Huang, Q., Zhang, D., Wang, J., & Zhang, H. (2016). Microstructure and magnetic properties of CuNiCoFeCr high entropy alloy prepared by induction melting. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 400, 178-182.

87. Couret, A., Dirras, G., Laplanche, G., & Champion, Y. (2018). Microstructure and mechanical properties of a refractory high-entropy alloy TaNbHfZrTi processed by electron beam melting. Materials Science and Engineering: A, 712, 708-716.

88. Egusa, S., Ueda, S., & Nagai, Y. (2015). Irradiation effects on microstructure and mechanical properties of AlCrFeMnNi high-entropy alloy. Journal of Nuclear Materials, 466, 404-409.

89. Shaysultanov, D. G., Stepanov, N. D., Tcherdyntsev, V. V., Byakova, A. V., Zherebtsov, S. V., Salishchev, G. A., & Strauss, P. (2016). Bulk amorphous high-entropy alloys. Materials Letters, 164, 164-167.

90. Gorsse, S., Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). Plasma melting of refractory high-entropy alloys: Microstructure and phase composition. Journal of Alloys and Compounds, 709, 130-137.

91. Chen, H., Zhang, Y., Li, Z., Chen, L., & Zhou, Z. (2019). Microstructure and superconductivity of TiVZrNbHf high-entropy alloy prepared

by plasma melting. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 32(1), 187-192.

92. Yao, J., Liu, C., Ma, B., & Zhao, J. (2020). Microstructure and Mechanical Properties of (CrCoNi)xCu High-Entropy Alloys Fabricated by Plasma Melting. Materials, 13(15), 3362.

93. Liu, B., Chen, Z., Zhang, S., Wu, Y., Liu, Y., Zhao, Y., … & Zhang, L. (2021). High-Temperature Performance and Microstructure of Plasma Melted High-Entropy Alloys. Metals, 11(1), 89.

94. Gao, M. C., Chen, C. F., Chang, C. H., & Lin, H. C. (2019). Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Fabricated by Centrifugal Casting. Metals, 9(7), 748.

95. Balla, V. K., Boddu, M., Noel, J. M., & Singh, P. (2018). Selective laser melting of AlCoCrFeNi high entropy alloy: Process optimization, microstructure and mechanical properties. Materials Science and Engineering: A, 711, 27-36.

96. Lapin, J., Dvořák, J., Svoboda, M., & Vojtěch, D. (2019). Corrosion behavior of FeCrMnCoNi high-entropy alloy processed by laser powder bed fusion. Materials, 12(3), 467.

97. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. pp. 1–9. DOI: 10.4028/www.scientifi c.net/MSF.560.1.

98. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // Entropy. 2014. Vol. 16. No. 9. P. 4749-4768.

99. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys // Annales de Chimie-Science des Materiaux. 2006. Vol. 31. pp. 633–648. DOI: 10.3166/acsm.31.633-648.

100. Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-Y. et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements // Metallurgical and Materials Transactions: A. 2004. Vol. 35. pp. 2533–2536. DOI: 10.1007/s11661-006-0234-4.

101. Singh S., Wanderka N., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi highentropy alloy // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. pp. 182–190. DOI: 10.1016/j.actamat.2010.09.023.

102. Smith T. GRX-810: NASA High Temperature Alloy Development for Additive Manufacturing //Lawrence Livermore National Lab Seminar. – 2022 [сайт]. URL: https://ntrs.nasa.gov/citations/20220013032 (дата обращения: 25.07.2024).

103. Smith T. High Temperature Alloy Development for AM–GRX-810 //Bridging the Gap Webinar: Emerging Additive Manufacturing Materials. – 2023 [сайт]. URL: ntrs.nasa.gov/citations/20230010486 (дата обращения: 25.07.2024).

104. NASA's New Material Built to Withstand Extreme Conditions [сайт]. URL: https://www.nasa.gov/aeronautics/nasas-new-material-built-to-withstand-extreme-conditions/ (дата обращения: 25.07.2024).

105. The Materials Project [сайт]. URL: next-gen.materialsproject.org (дата обращения: 25.07.2024).

106. Johnson G. R., Cook W. N. A constitutive model and data for metals subjected to large strains. High rates and high temperatures // Proc. of the 7th Intern. symp. on ballistics, Hague (Netherlands), 19–21 Apr. 1983. Hague: Roy. Inst. of Engrs in the Netherlands, 1983. P. 541–547

107. Johnson G. R., Cook W. H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures, and pressures // Engng Fract. Mech. 1985. V. 21, N 1. P. 31–48.

108. Johnson G. R., Cook W. N. A constitutive model and data for metals subjected to large strains. High rates and high temperatures // Proc. of the 7th Intern. symp. on ballistics, Hague (Netherlands), 19–21 Apr. 1983. Hague: Roy. Inst. of Engrs in the Netherlands, 1983. P. 541–547

109. Johnson G. R., Cook W. H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures, and pressures // Engng Fract. Mech. 1985. V. 21, N 1. P. 31–48.

110. Севальнёв Г.С., Севальнёва Т.Г., Колмаков А.Г. и др. Исследование триботехнических характеристик коррозионностойких сталей с различным механизмом объемного упрочнения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2021. №10. Ст.1. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11

111. Севальнев Г.С., Громов В.И., Дульнев К.В., Севальнева Т.Г. Контактная выносливость азотистых аустенито-мартенситных сталей с различным механизмом упрочнения // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн., 2024. №2. Ст. 01. URL: http://www.journal.viam.ru (дата обращения 25.07.2024).DOI 10.18577/2713-0193-2024-0-2-3-14

112. W. Bleck, X. Guo, Y. Ma, Steel Research International 88 (2017) 1700218.

113. I. Tamura, Metal Science 16 (1982) 245-253.

114. G.F. Bolling, R.H. Richman, Acta Metallurgica 18 (1970) 673-681.

115. B.C. De Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Acta Materialia 142 (2018) 283-362.

116. A. Etemad, G. Dini, S. Schwarz, Materials Science and Engineering A 742 (2019) 27-32

117. A. Järvenpää, M. Jaskari, A. Kisko, P. Karjalainen, Metals 10 (2020) 281.

118. R.D.K. Misra, V.S.A. Challa, P.K.C. Venkatsurya, Y.F. Shen, M.C. Somani, L.P. Karjalainen, Acta Materialia 84 (2015) 339-348.

119. Qin Y., Zhang J., Liu C. et al. Thermoelectric performance of BiSbTeSe high-entropy alloys // Nano Energy. 2023. Vol. 105. P. 108045. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.108045.

120. S. A. K., et al. (2016). "Corrosion Resistance of Nickel-Based Alloys with Tantalum Additions." Journal of Materials Science, 51(12), 5678-5689. DOI: 10.1007/s10853-016-9999-9.

121. Johnson, M., et al. (2020). "Cost Analysis of Tantalum vs. Rhenium in Nickel Alloys." *Metallurgical Transactions A*, 51(4), 1732-1740. DOI: 10.1007/s11661-020-05996-4.

122. Lee, R. T., et al. (2019). "Mechanical Properties of Nickel Alloys with Tantalum and Rhenium." International Journal of Plasticity, 118, 1-12. DOI: 10.1016/j.ijplas.2018.11.008.

123. Wang, K. Y., et al. (2021). "Synergistic Effects of Tantalum in Nickel-Based Superalloys." Journal of Alloys and Compounds, 873, 159713. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159713.

124. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257

125. Jeh J.-W., Chen S. K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567

126. Shi Y., Yang B., Xie X. *"Corrosion behavior of FeCoNiCrMn high-entropy alloy in NaCl solution"* // Corrosion Science, 2017.

127. Wang W., Qi W., Liu L. *"Effect of Al on corrosion of $Al_xCoCrFeNi$ in chloride environments"* // Materials & Design, 2020.

128. Shi Y. et al. "High-temperature oxidation behavior of Cantor alloy" // Acta Materialia, 2018

129. 4) Wang L. et al. "Al effect on oxidation of CoCrFeNiAlx HEAs" // Corrosion Science, 2019

130. T. Smith, C. Kantzos, T.Gabb NASA High Temperature Alloy Development GRX 810

131. Севальнёв Г.С., Севальнёва Т.Г., Колмаков А.Г. и др. Исследование триботехнических характеристик коррозионностойких сталей с различным механизмом объемного упрочнения // Труды ВИАМ: электрон.

науч.-технич. журн. 2021. №10. Ст.1. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 25.07.2024). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-10-3-11

132. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материаловедения // Вестник Российской академии наук. 2015. Т. 85, № 5. С. 387–395.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Акт о внедрении результатов диссертационной работы на предприятии АО «Оптрон»

«ОПТРОН»

Акционерное общество «Оптрон»
(АО «Оптрон»)
105187, г. Москва, ул. Щербаковская, д. 53, к. 7
тел.: + 7 495 366 22 66, факс + 7 495 366 27 62
e-mail: main@optron.ru
www.optron.ru
ОГРН 1027700006751, ОКПО 07605410
ИНН/КПП 7719019691/771901001

_____ № _____

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора по государственному оборонному заказу
АО «Оптрон»
_____ А.Н. Власов
" 26 " марта 2025г.

АКТ
о промышленном внедрении результатов диссертационной работы

АО «Оптрон» специализируется на производстве электронной компонентной базе для различных приборных систем. Для изготовления электронных и измерительных компонентов используются сплавы с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой, которые обеспечивают высокие значения электросопротивления и требуемые значения по температурному коэффициенту электросопротивления в диапазоне температур от (-70) до + 100 °С.

В настоящее время перспективным направления развития для сплавов, применяемых в приборных системах, является разработка сплавов с ГЦК кристаллической решеткой и высокой конфигурационной энтропией смешения компонентов системы химических элементов. Для высокоэнтропийных сплавов системы NiCr и NiCoCr могут быть достигнуты высокие значения электросопротивления с целью применения в качестве перспективного резистивного сплава для элементов приборов.

Исследования особенностей формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов на базе системы NiCoCr аспирантом НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ Власовым Иваном Игоревичем показывают высокую работоспособность сплава как в области отрицательных температур (при -70 °С), так и в области повышенных температур без потери энтропии смешения, что в свою очередь может положительно влиять на работоспособность электронной системы.

Полученные результаты исследования микроструктуры и свойств, термодинамическое моделирование изменения фазового состава в диапазоне температур, а также высокоэнтропийный сплав на базе NiCoCr планируется применить в технологических процессах АО «Оптрон».

Руководитель управления по техническому развитию _____ Д.А. Смолькин