

## *Структура та механічні властивості покриттів з AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi високоентропійних сплавів, отриманих електронно-променевою методом*

О. І. Юркова, доктор технічних наук, професор

В. В. Чернявський

М. О. Сисоєв, кандидат технічних наук

М. О. Курасова

Національний технічний університет України «КПІ» ім. Ігоря Сікорського, Київ

*Методами рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та мікромеханічних випробувань встановлено, що в результаті електронно-променевого наплавлення на сталеву підкладку багатокомпонентних еквіатомних порошкових сумішей систем Al-Cu-Ni-Fe-Cr та Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti відбувається утворення покриттів з високоентропійних сплавів, які складаються з твердих розчинів заміщення з ОЦК і ГЦК структурою та мають значно вищу твердість порівняно з вихідними компонентами.*

Підвищення надійності та довговічності деталей машин та механізмів шляхом цілеспрямованої зміни структури та властивостей поверхні є актуальним напрямком сучасного матеріалознавства. Помітне місце у вирішенні вказаної проблеми належить методам та технологіям зміни властивостей поверхневого шару шляхом нанесення захисних зміцнювальних покриттів з нових перспективних матеріалів. До таких матеріалів відносяться високоентропійні сплави (ВЕС), перші відомості про які появились в зарубіжних публікаціях у 2004 році [1, 2]. Висока ентропія змішування різних металевих елементів з концентрацією, близькою до еквіатомної, може значно зменшити вільну енергію Гіббса і стабілізувати тверді розчини з простою кристалічною структурою і хорошою комбінацією властивостей [1 – 4]. Таким чином, в ВЕС, з одного боку, появляється можливість формування і збереження багатоеlementного твердого розчину заміщення як безпосередньо після його кристалізації, так і при подальшій термічній обробці, а з іншого – в твердому стані сплав набуває унікального поєднання фізико-механічних характеристик. ВЕС можуть застосовуватися в умовах підвищених температур, ударних, динамічних навантажень, тертя, та інших екстремальних експлуатаційних умовах [4, 5].

Виходячи з цього метою роботи є дослідження структури, фазового складу та механічних властивостей високоентропійних багатокомпонентних AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів, отриманих електронно-променевою наплавленням.

## Структура і фізико-механічні властивості

В якості вихідної сировини для покриттів обрано порошки Cu, Ni, Al, Fe, Cr та Ti з чистотою > 99,8 % і розміром частинок приблизно 50 мкм в рівних мольних долях. Компоненти покриттів обирали виходячи з умов формування стабільних твердих розчинів у багатокомпонентних ВЕС у відповідності з [6, 7]: висока ентропія змішування ( $\Delta S_{\text{mix}} > 11$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>), яка є домінуючим фактором, що контролює їх формування; ентальпія змішування  $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7$  кДж/моль; незначна різниця атомних радіусів д складових елементів ( $\delta < 8,5$  %). Дані розрахунків вказаних параметрів, а також значення концентрації валентних електронів (КВЕ) для AlCuNiFeCr і AlCuNiFeCrTi покриттів зведено в табл. 1. Значення КВЕ знаходяться в діапазоні від 6,87 до 8, що вказує на формування в покриттях твердих розчинів як з ОЦК, так і ГЦК структурою.

Таблиця 1

Ентропія змішування,  $\Delta S_{\text{mix}}$ , ентальпія змішування,  $\Delta H_{\text{mix}}$ , різниця атомних радіусів,  $\delta$ , та концентрація валентних електронів, КВЕ, для AlCuNiFeCr і AlCuNiFeCrTi покриттів

Покриття	$\Delta S_{\text{mix}}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta H_{\text{mix}}$ , кДж/моль	$\delta$ , %	КВЕ, ел/ат
AlCuNiFeCr	13,37	-4,00	4,99	7,6
AlCuNiFeCrTi	14,89	-14,65	6,48	7,0

Змішування порошоків вихідних компонентів проводилось протягом 5 хв в планетарному млині. Пресування шихти на сталеву підкладку проводилось на гідравлічному пресі при тиску 200 МПа/см<sup>2</sup>. Електронно-променеве наплавлення проводили в електронно-променевої установці ЕЛА-6 з наступними параметрами наплавлення: струм зварювання – 16 мА; струм фокусування – 500 мА; форма електронно-променевого пучка – лінія; швидкість переміщення – 5 мм/хв. Покриття досліджували методами мікроструктурного, мікрорентгеноспектрального та рентгеноструктурного аналізу за стандартними методиками за допомогою скануючого електронного мікроскопу-мікроаналізатора РЕММА-101А та рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku. Параметри кристалічних ґраток  $a$  ОЦК- і ГЦК-твердих розчинів розраховували за положенням центрів тяжіння дифракційних максимумів (211) $\beta$  та (311) $\alpha$ , відповідно (рис. 1). Мікротвердість покриттів за Віккерсом, HV, визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні  $F = 1,5$  Н за стандартною методикою.

Дифракційна картина вихідних Al-Cu-Ni-Fe-Cr та Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti порошоків сумішей представляє суперпозицію рефлексів чистих компонентів (рис. 1 а). На рис. 1 б наведено спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів. Необхідне відмітити, що дифракційні максимуми від покриттів (рис. 1 б), особливо для AlCuNiFeCrTi сплаву, мають низьку інтенсивність відносно фону, також вони сильно розширені. Це є наслідком значного викривлення кристалічної решітки твердих розчинів, викликане різними розмірами атомних радіусів складових елементів [8].

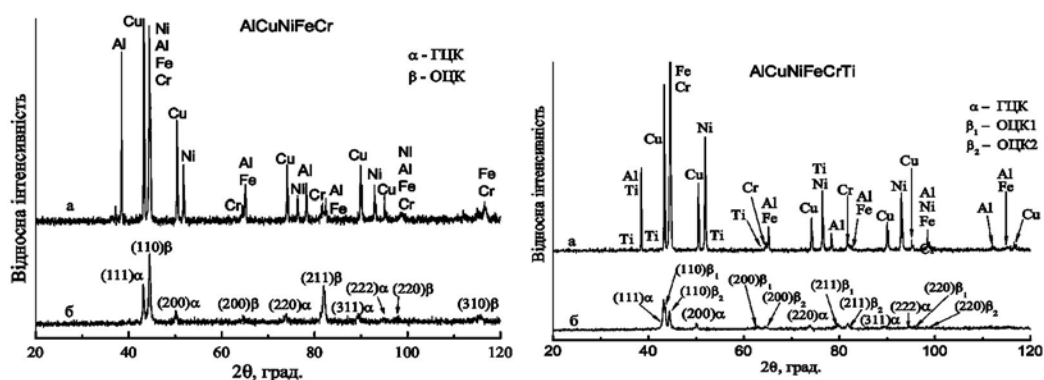


Рис. 1. Дифракційні спектри вихідної суміші порошків (а) і високоцентропійних AlNiCuFeCr та AlNiCuFeCrTi покриттів (б), отриманих електронно-променевим наплавленням.

Дані про фазовий склад та періоди решіток утворених фаз представлено в табл. 2. AlCuNiFeCr покриття складається переважно з OCC твердого розчину та меншої кількості GCC твердого розчину, тоді як AlCuNiFeCrTi покриття містить три фази (тверді розчини) – дві з OCC структурою, які відрізняються періодом решітки, та GCC твердий розчин. Збільшення періодів решітки як OCC, так і GCC твердих розчинів при додаванні до сплаву покриття титану пов'язано з тим, що титан має найбільший атомний радіус з поміж інших компонентів.

Таблиця 2

Фазовий склад та період решітки фаз AlNiCuFeCr і AlNiCuFeCrTi покриттів

Покриття	Фазовий склад		Період решітки, <i>a</i> , нм
	Структура	% мас.	
AlCuNiFeCr	OCC	68	0,2882
	GCC	32	0,3634
AlCuNiFeCrTi	OCC <sub>1</sub>	59	0,2949
	GCC	10	0,3641

AlCuNiFeCr і AlCuNiFeCrTi покриття характеризуються дендритним характером кристалізації, причому на мікроструктурі (рис. 2) спостерігаються первинні (темно-сіра фаза) та вторинні (світло-сіра фаза) дендрити. При порівнянні результатів кількісного рентгеноструктурного аналізу (рис. 1, табл. 2) з мікроструктурою (рис. 2), приходимо до висновку, що дендрити (первинні та вторинні) – це тверді розчини на основі фаз зі структурами OCC і GCC в AlCuNiFeCr покритті та OCC<sub>1</sub> і OCC<sub>2</sub> в AlCuNiFeCrTi покритті, відповідно. В просторі між первинними і вторинними дендритами кристалізується найбільш легкоплавка фаза, яка має білий колір.

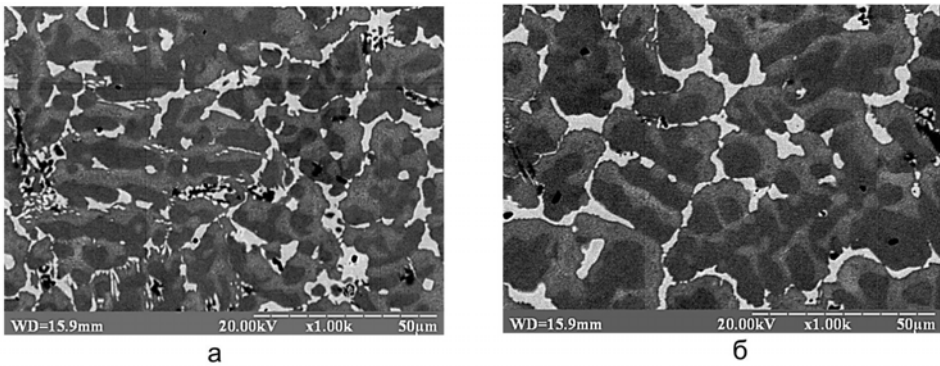


Рис 2. Мікроструктура високоентропійних AlNiCuFeCr (а) та AlNiCuFeCrTi (б) покриттів, отриманих електронно-променевим наплавленням.

Аналіз покриттів в рентгенівському випромінюванні показав, що первинні дендрити збагачені хромом та залізом і збіднені нікелем та міддю (табл. 2). В міждендритній області сплавів спостерігається зворотня картина: вона збіднена більш тугоплавкими металами (хромом, залізом) і збагачена менш тугоплавкими (нікелем, міддю). Алюміній, незважаючи на його великий атомний радіус та низьку температуру плавлення, відносно рівномірно входить як в дендрити, так і в міждендритну область (табл. 3). Підвищений вміст найбільш тугоплавких компонентів сплаву в тілі дендриту, а менш тугоплавких в міждендритній області, є свідченням того, що при кристалізації сплавів в першу чергу кристалізується твердий розчин, збагачений більш тугоплавкими елементами.

Таблиця 3

Хімічний склад та концентрація валентних електронів (КВЕ) AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів

Сплав	Область	Вміст елементів, (% по масі)						КВЕ, ел/ат
		Al	Cu	Ni	Fe	Cr	Ti	
AlCuNiFeCr	Номінальний	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	–	7,60
	Темно-сіра	18,31	7,75	9,30	32,95	31,69	–	6,78
	Світло-сіра	17,12	29,74	28,07	8,96	16,11	–	8,28
	Біла	11,22	66,28	17,90	3,47	1,13	–	9,76
AlCuNiFeCrTi	Номінальний	16,67	16,67	16,67	16,67	16,66	16,66	7,00
	Темно-сіра	12,68	7,13	13,78	21,52	23,69	21,21	6,63
	Світло-сіра	10,64	6,97	13,10	23,96	21,21	24,12	6,55
	Біла	5,66	70,68	6,87	5,52	5,36	5,92	9,63

Решта розплаву поступово насичується менш тугоплавкими елементами і їх підвищений вміст спостерігається в міждендритному просторі, який кристалізується при більш низькій температурі. Міждендритна фаза білого кольору сильно збагачена міддю (66,28 % та 70,68 %) і збіднена іншими елементами.

Розбіжність результатів дослідження мікроструктури (рис. 2 а) та хімічного складу (табл. 3) AlNiCuFeCr покриття, які вказують на формування в покриттях трьох фаз, з результатами рентгенівського фазового аналізу (рис. 1, табл. 2), котрі виявили лише дві фази (ОЦК та ГЦК тверді розчини), обумовлена тим, що різниця атомних радіусів вихідних компонентів приводить до значних викривлень кристалічної решітки твердих розчинів про що свідчить аномально низька інтенсивність дифракційних максимумів відносно фону та їх розширення. При дифракційному аналізі максимума білої та світло-сірої фаз зливаються, оскільки в них переважають компоненти з близькими значеннями атомних радіусів. Особливістю високоентропійних сплавів є неможливість підтримувати строгий хімічний склад у великому об'ємі матеріалу. У зв'язку з необхідністю підтримувати тип твердого розчину відбувається постійний локальний перерозподіл елементів в кристалічній решітці. Такі коливання в хімічному складі не можуть не відображатися на викривленні кристалічної решітки, що впливає на фізико-механічні характеристики сплавів.

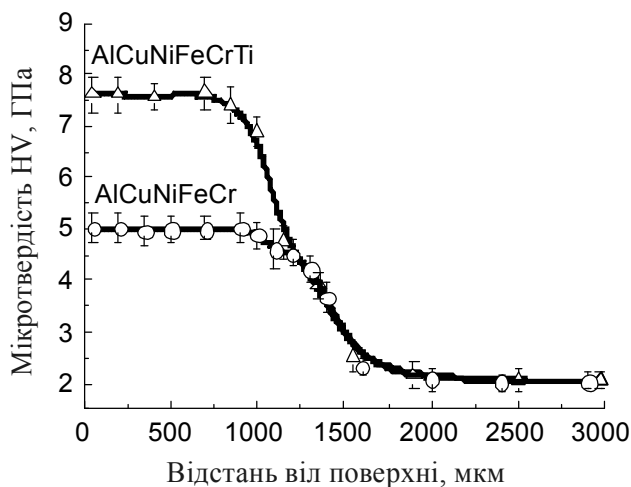


Рис. 3. Зміна мікротвердості HV за товщиною AlNiCuFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів.

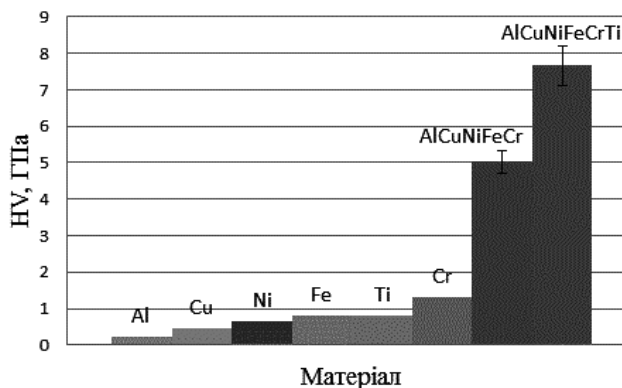


Рис. 4. Мікротвердість HV вихідних компонентів і AlNiCuFeCr та AlNiCuFeCrTi покриттів.

Вимірювання мікро-твердості за товщиною AlCuNiFeCr та AlCuNiFeCrTi покриттів (рис. 3) показали, що підвищення твердості при переході з підкладки до покриття відбувається поступово завдяки утворенню перехідної зони між підкладкою та покриттям, що підтверджується електронно-мікроскопічними дослідженнями, які виявили наявність перехідної зони, що містить в собі всі вихідні компоненти з переважаючою концентрацією хрому та заліза.

Мікротвердість AlCuNiFeCr покриття становить 5,0 ГПа, а мікротвердість AlCuNiFeCrTi покриття – 7,7 ГПа, що значно перевищує цю характеристику для вихідних компонентів порошкових сумішей (рис. 4). Більш високе значення твердості AlCuNiFeCrTi сплаву,

порівняно з AlCuNiFeCr сплавом (рис. 3, 4), пояснюється наявністю в ньому титану, який має найбільший атомний радіус серед компонентів та викликає найбільше викривлення кристалічної решітки твердих розчинів, що сприяє зміцненню сплаву.

Таким чином на прикладі багатокомпонентних порошкових сумішей Al-Cu-Ni-Fe-Cr і Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti систем показана можливість формування методом електронно-променевого наплавлення покриттів з високоентропійних сплавів, які складаються з твердих розчинів заміщення з ОЦК та ГЦК структурою та містять всі вихідні компоненти. Встановлено, що в багатокомпонентних покриттях спостерігається дендритний характер кристалізації, а розподіл хімічних елементів в об'ємі покриттів відрізняється від номінального та є істотно неоднорідним. Високі значення мікротвердості покриттів обумовлені переважним формуванням ОЦК твердих розчинів заміщення з сильним спотворенням кристалічної решітки завдяки різниці атомних радіусів елементів (композиційний фактор зміцнення на рівні кристалічної решітки).

## Література

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., and et. al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes // *J. Adv. Eng. Mater.* - 2004. V. 6, No 5. - P. 299-303.
2. J.W. Yeh, S.K. Chen, J.Y. Gan, and et. al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements // *J. Metall. Mater. Trans. A.* - 2004. - V. 35A, No 8. - P. 2533-2536.
3. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl<sub>x</sub> High Entropy Alloys // *Procedia Engineering.* - 2012. - V. 36. - P. 292-298.
4. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // *Materials Science Forum.* - 2007. - V. 560. - P. 1 – 9.
5. Pi J.H., Pan Y., Zhang L., Zhang H. Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy // *Alloys and Compounds.* - 2011. - V. 18, No 509. - P. 5641-5645.
6. Guo S., Liu C.T. Phase stability in HEAs: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress in Material Science: Materials International.* - 2011. - V. 21. - P. 433-446.
7. А.И. Юркова, В.В. Чернявський, Ю.М. Романенко. Структура та фазовий склад високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву, отриманого методом механічного легування // *Металознавство та обробка металів.* - 2014. - № 4. - С. 11-18.
8. Yeh J.-W., Chang S.-Y., Hong Y.-D., Chen S.-K., Lin S.-J. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements // *J. Mater. Chem. Phys.* - 2007. - V. 103, No 41. - P. 41 - 46.

## References

1. Yeh J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., and et. al. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes. *J. Adv. Eng. Mater.*, 6, No 5, p. 299-303. [in English].

2. Yeh J.W., Chen S.K., Gan J.Y., and et. al. (2004). Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multi principal metallic elements. *J. Metall. Mater. Trans. A*, 35A, No 8, p. 2533-2536. [in English].
3. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. (2012). Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl<sub>x</sub> High Entropy Alloys. *Procedia Engineering*. 36, p. 292-298. [in English].
4. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J. (2007). High-Entropy Alloys – A New Era of Explotation. *Materials Science Forum*, 560, p. 1 – 9. [in English].
5. Pi J.H., Pan Y., Zhang L., Zhang H. (2011). Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy. *J. of Alloys and Compounds*, 18, No 509, p. 5641-5645. [in English].
6. Guo S., Liu C.T. (2011). Phase stability in HEAs: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Material Science: Materials International*, 21, p. 433-446. [in English].
7. Yurkova A.I., Chernyavskiy V.V., Romanenko Y.M. (2014). Структура та фазовий склад високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву [Structure and phase composition of high-entropy AlCuNiFeTi alloy resulted from mechanical alloying] *Металознавство та обробка металів – Metal Science & Treatment of Metals*, 4, p. 11-18. [in Ukraine].
8. Yeh J.-W., Chang S.-Y., Hong Y.-D., Chen S.-K., Lin S.-J. (2007). Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements. *J. Mater. Chem. Phys.*, 103, No 41, p. 41 - 46. [in English].

Одержано 13.10.16

**А. И. Юркова, В. В. Чернявский, М. А. Сисоев, М. О. Курасова**

### **Структура и механические свойства покрытий из AlCuNiFeCr и AlCuNiFeCrTi высокоэнтропийных сплавов, полученных электронно-лучевой наплавкой**

#### **Резюме**

Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и микромеханических испытаний установлено, что в результате электронно-лучевой наплавки на стальную подложку эквивалентных порошковых смесей систем Al-Cu-Ni-Fe-Cr та Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti формуються багатокомпонентні високоентропійні покриття, состоящие из твердых растворов замещения с ОЦК и ГЦК структурой, микротвердость которых значительно превосходит микротвердость исходных компонентов.

**A. I. Yurkova, V. V. Cherniavskiy, M. A. Sysoev, M. O. Kurasova**

### **Structure and mechanical properties of high-entropy AlCuNiFeCr and AlCuNiFeCrTi coatings obtained by electron beam surfacing**

#### **Summery**

AlCuNiFeCr and AlCuNiFeCrTi high entropy alloy coatings have been deposited by electron beam surfacing on steel. The microstructure, chemical composition, and constituent phases of the synthesized coatings were characterized by SEM, energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffraction analyses, respectively. Microhardness was also evaluated. Experimental results demonstrate that the AlCuNiFeCr and AlCuNiFeCrTi coatings are composed of only substitutional solid solutions with BCC and FCC structure. The hardness of high entropy AlCuNiFeCr and AlCuNiFeCrTi coatings is much higher than that of the initial components and than the one of the substrate. For the coating with Ti the microhardness increases to HV=7.5 GPa.