

ВПЛИВ МІДІ НА ЖАРОСТІЙКІСТЬ ТОНКИХ ФОЛЬГ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cr–Fe–Co–Ni–Cu, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

А.І. Устінов, С.О. Демченков, Т.В. Мельниченко, О.Ю. Клепко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Досліджено жаростійкість тонколистових матеріалів на основі системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu в залежності від вмісту міді в сплаві. Показано, що вміст міді у складі високоентропійних сплавів суттєво позначається на жаростійкості матеріалу. У випадку фольг сплаву CrFeCoNiCu наростання питомої маси при температурі 900 °C відбувається у 8 разів інтенсивніше, ніж у фольгах CrFeCoNi, внаслідок активізації дифузії атомів міді, її виходу на поверхню фольги і формування окалини на основі оксидів CuO та NiO зі значною кількістю дефектів в структурі. Фольги сплаву CrFeCoNi характеризуються більш високими показниками жаростійкості завдяки формуванню на поверхні окалини на основі оксиду Cr₂O₃ з меншою дефектністю та більшою суцільністю. Середня швидкість приросту маси зразка сплаву CrFeCoNi становить близько 0,041 мг/(см²·год). Бібліогр. 16, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: високоентропійні сплави; електронно-променево осадження; зливки; тонкі фольги; жаростійкість; мікроструктура

Вступ. Тонколистові матеріали необхідні для створення на їх основі конструкцій з низькою питомою вагою. Серед них особлива увага приділяється теплозахисним тришаровим стільниковим панелям, які розглядаються як ефективний спосіб захисту конструкційних елементів аерокосмічної техніки від розігріву при їх взаємодії з атмосферою на високих швидкостях. Враховуючи це, тонколистові матеріали для їх виготовлення повинні мати комплекс властивостей, таких як жаростійкість, міцність та низька питома вага. Традиційно в якості таких матеріалів розглядають сплави на основі системи Ti–Al [1], Ni–Cr [2] та інші, з яких тонкі фольги отримують, зазвичай, шляхом прокатки об'ємних литих заготовок або формують методами порошкової металургії. Проте такий підхід значно ускладнює технологію отримання тонколистових матеріалів та робить його енергетично неефективним. В зв'язку з цим отримання тонкої фольги з необхідним комплексом властивостей і методів її з'єднання залишаються актуальними до теперішнього часу.

В останні роки значна увага приділяється так званим високоентропійним сплавам (ВЕС) [3], які характеризуються високими міцністю і термостабільністю, зносостійкістю та корозійною стійкістю, а також гідрофобністю і здатністю до зварювання [4–6]. Завдяки таким особливостям ВЕС розглядаються як перспективні матеріали для створення функціональних покриттів, фольг

та інших компонентів для авіації та автомобілебудування [7, 8]. На сьогодні тонкі плівки і покриття ВЕС отримують методами магнетронного напилення [9], катодно-вакуумно-дугового осадження з парової фази [10], термічного напилення [11] та лазерного наплавлення [12]. У той же час ці методи характеризуються відносно невеликою продуктивністю виробництва.

У попередніх роботах [13–16] авторами на прикладі ВЕС CrFeCoNiCu було показано, що метод високошвидкісного електронно-променевого осадження дозволяє отримувати вакуумні фольги із досить широким діапазоном мікромеханічних характеристик, високими демпфуючими властивостями та хорошою здатністю до зварювання. Поєднання таких властивостей в отримуваних фольгах дозволяє розглядати такі матеріали як перспективні для виготовлення елементів конструкції теплозахисних стільникових панелей. Разом з тим практичне застосування таких теплозахисних панелей передбачає можливість їх використання протягом тривалого часу в умовах підвищених температур. Зважаючи на це, в даній роботі було досліджено жаростійкість фольг ВЕС систем Cr–Fe–Co–Ni–Cu та Cr–Fe–Co–Ni, виготовлених методом електронно-променевого осадження.

Експериментальна частина. Фольги сплавів системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu з різним вмістом міді отримували шляхом електронно-променевого випаровування відповідного зливка-мішені з на-

А.І. Устінов — <https://orcid.org/0000-0002-8855-3499>, С.О. Демченков — <https://orcid.org/0000-0002-2412-4214>,
Т.В. Мельниченко — <https://orcid.org/0000-0002-1460-5532>, О.Ю. Клепко — <https://orcid.org/0000-0003-2014-1938>

ступним осадженням парової фази на підкладку з нержавіючої сталі (AISI 302), нагрітої до заданої температури. Фольги товщиною 40...100 мкм осаджували зі швидкістю приблизно 100 нм/с при температурах підкладки в діапазоні 550...750 °С. Для забезпечення відділення фольги від підкладки на неї попередньо осаджували тонкий шар CaF_2 . Вихідні зливки-мішені діаметром 50 мм були виплавлені в індукційній печі.

Мікроструктурні дослідження фольг та їх локальний хімічний аналіз проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) CamScan4, оснащеного мікроаналізатором ENERGY 200. Загальна товщина фольги була оцінена за її поперечним перерізом на зображеннях СЕМ. Рентгенівський дифрактометр ДРОН-4М (Cu-K α -випромінювання) використовували для проведення фазового аналізу.

Жаростійкість виготовлених фольг досліджували за зміною питомої маси зразків в процесі відпалу при температурі 900 °С в електропечі шахтного типу СШОЛ-2,4/12,5 в середовищі атмосферного повітря.

Результати експериментів та їх обговорення. Попередніми дослідженнями було показано, що фольги сплаву CrFeCoNiCu характеризуються поєднанням достатньо високих значень мікротвердості та пластичності, а також демпфуючою здатністю на рівні високодемпфуючих матеріалів [15, 16].

При дослідженні жаростійкості фольг CrFeCoNiCu встановлено (рис. 1, крива 1), що протягом перших 6-ти годин термообробки при температурі 900 °С відбувається інтенсивне наростання питомої маси, досягаючи значень близько 8 мг/см². Подальша витримка протягом 30-ти годин не призводить до суттєвого приросту маси зразка фольги.

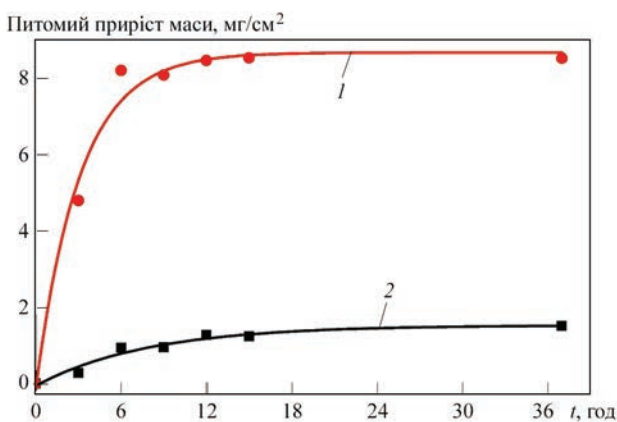


Рис. 1. Кінетика окислення фольги сплавів CrFeCoNiCu (крива 1) і CrFeCoNi (крива 2) при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря

Відповідно до результатів скануючої електронної мікроскопії у вихідному стані фольга CrFeCoNiCu має товщину близько 60 мкм і характеризується достатньо бездефектною структурою та рівномірним розподілом компонент по товщині (рис. 2, а). Усереднений по товщині фольги хімічний склад наведено в табл. 1. У вихідному стані структура фольги складається з двох ГЦК-фаз: одна з них збагачена міддю, а інша збіднена по міді (рис. 2, б) [16]. Варто відмітити, що двофазний склад є характерним для фольг ВЕС даної системи, осаджених при температурі підкладки вище за 750 °С, проте хімічний склад фаз для ВЕС, отриманих з парової фази та металургійним шляхом, дещо відрізняється: в литих сплавах вміст міді в збагаченій міддю фазі становить більше 80 мас. %, тоді як в вакуумних фольгах її вміст не перевищує 40 мас. % [15, 16]. За даними електронної мікроскопії після витримки фольги CrFeCoNiCu в печі при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 6-ти годин загальна товщина фольги збільшується до 90...95 мкм, а на поверхнях фольги формується шарувата окалина завтовшки 15...20 мкм зі значною кількістю дефектів типу пор, розшарування, тріщин (рис. 2, в). Хімічний аналіз різних ділянок окалини (рис. 2, г, табл. 1) виявив, що поверхневі шари окалини представлені оксидами на основі заліза, тоді як більш глибокі шари окалини є комплексним оксидом, до складу якого входять всі компоненти фольги з переважаючим вмістом міді. Подібний хімічний склад мають і поверхневі шари фольги, що свідчить про низьку здатність сформованої окалини перешкоджати проникненню атомів кисню вглиб матеріалу фольги. Подальший відпал зразків фольги сплаву CrFeCoNiCu при температурі 900 °С протягом наступних 30-ти годин веде до «випотівання» міді на зовнішні поверхні фольги, суттєвого зростання розміру зерен і формування прошарків на основі оксидів міді та значної кількості пор розміром 5...8 мкм (рис. 2, д).

Також можна помітити, що на поверхні окалини присутні оксиди на основі нікелю, які мають рихлу пористу структуру та вкрай низьку суцільність (рис. 2, д). Відповідно до даних рентгеноструктурного аналізу окалина на поверхні фольги складається з оксиду міді (CuO) та оксиду нікелю (NiO) (рис. 2, е). Відмічається подальше «розбухання» фольги в процесі високотемпературного окислення (товщина збільшується до 100...115 мкм) та формування шаруватої структури в фользі, що складається з прошарків фази CrFeCoNiCu зі зниженим вмістом міді, розділених прошарками фази на основі міді (рис. 2, д). Окрім того встановлено,

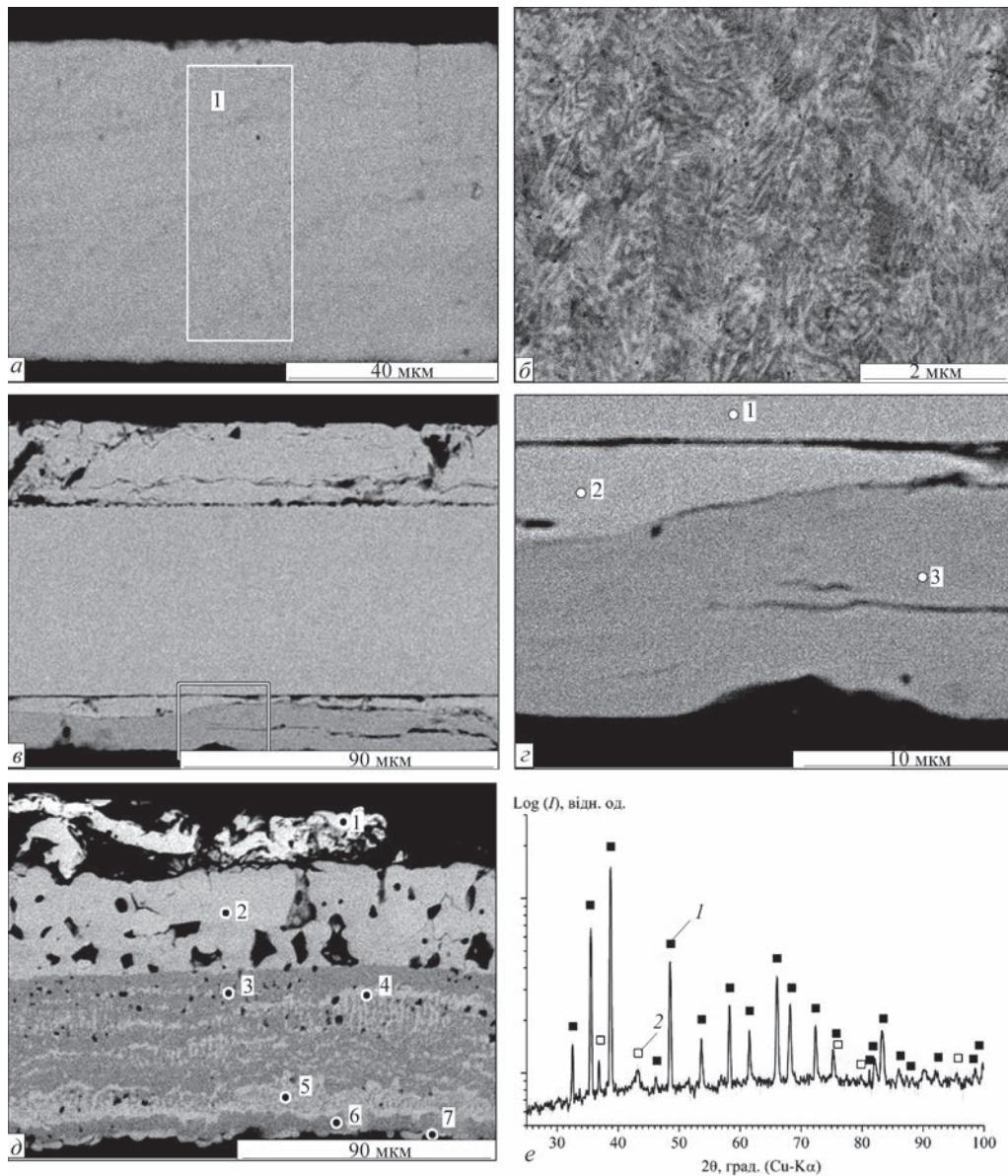


Рис. 2. СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу фольги сплаву CrFeCoNiCu у вихідному стані (а, б), після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 6-ти годин (в, з) та 37-ми годин (д); дифрактограма, отримана з поверхні фольги після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 37-ми годин (е): 1 — CuO; 2 — NiO. Цифрами вказані ділянки, з яких робився локальний хімічний аналіз (табл. 1)

Таблиця 1. Хімічний склад (мас. %) ділянок фольги CrFeCoNiCu у вихідному стані і після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря (рис. 2)

Стан фольги	Ділянка	O	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Вихідний (рис. 2, а)	1	–	14,12	20,38	23,05	22,53	19,92
Після 6-ти годин відпалу (рис. 2, з)	1	1,14	11,85	16,01	17,17	17,60	36,22
	2	1,44	8,97	16,87	17,11	18,34	37,26
	3	0,85	0,37	98,78	–	–	–
Після 37-ми годин відпалу (рис. 2, д)	1	1,97	–	0,63	–	97,41	–
	2	19,57	–	0,46	2,39	2,31	75,27
	3	25,44	11,36	18,79	15,7	15,63	13,08
	4	25,99	14,56	18,24	16,37	12,80	12,03
	5	22,76	11,08	11,54	18,08	20,00	16,54
	6	26,10	23,68	18,61	17,49	8,91	5,20
	7	14,43	0,58	1,83	1,83	1,20	80,13

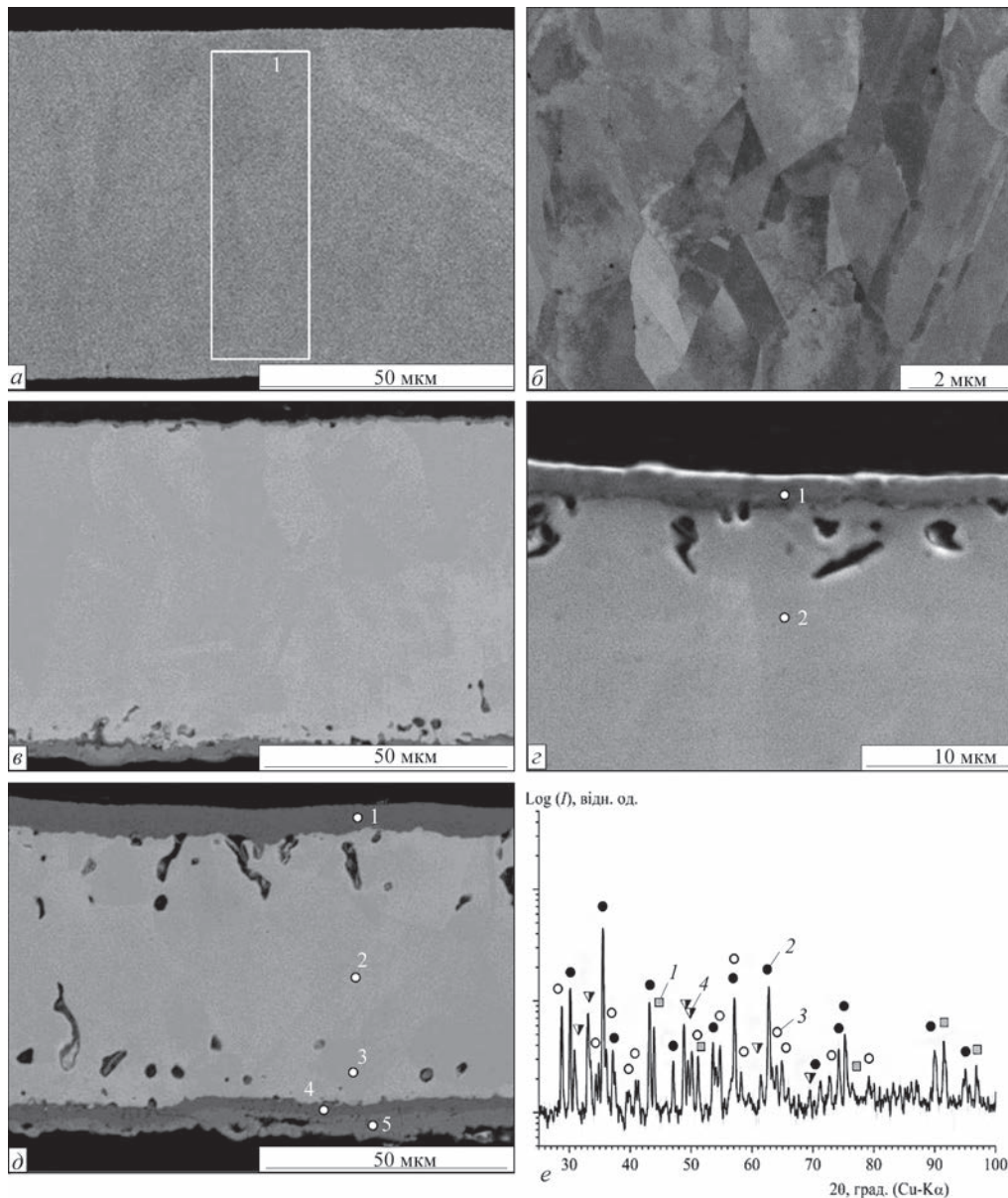


Рис. 3. СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу фольги сплаву CrFeCoNi у вихідному стані (а, б), після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 6-ти годин (в, з) та 37-ми годин (д); дифрактограма, отримана з поверхні фольги після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря протягом 37-ми годин (е): 1 — ГЦК (CrFeCoNi); 2 — Fe₃O₄; 3 — Cr₂O₃; 4 — (FeCoNi)O. Цифрами вказані ділянки, з яких робився локальний хімічний аналіз (табл. 2)

що кисень присутній в значній кількості не тільки в поверхневих шарах, а і по всій товщині фольги.

Можна припустити, що на початкових стадіях термообробки відбувається зміна початкового хімічного складу фаз: зі збагаченої міддю фази витісняються атоми інших елементів, в першу чергу, нерозчинних з нею в твердій фазі, таких як залізо і хром. Внаслідок цього атоми заліза виходять на поверхню і формують окалину, що призводить до досить інтенсивного нарощування питомої маси зразка і збільшення його загальної товщини (рис. 2, в). Оскільки ця окалина є нестійкою і характеризується рихлою структурою, то при подальшій термообробці вона руйнується (від-

шарується). Цим можна пояснити зменшення інтенсивності приросту питомої ваги зразка. Паралельно в даних умовах значно активізується дифузія атомів міді, відбувається коалесценція зерен фази, збагаченою міддю, і її подальша рафінація, внаслідок чого вміст міді досягає 93 мас. %.

Таким чином, структурні зміни, що відбуваються в фольгах CrFeCoNiCu за 37 годин перебування при температурі 900 °С в середовищі повітря, призводять, фактично, до деструкції матеріалу, суттєво обмежуючи потенційний ресурс високотемпературного використання даного ВЕС. Аналіз отриманих результатів свідчить, що відносно низькі показники жаростійкості сплавів

Таблиця 2. Хімічний склад (мас. %) ділянок фольги CrFeCoNi у вихідному стані і після відпалу при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря (рис. 3)

Стант фольги	Ділянка	O	Cr	Fe	Co	Ni
Вихідний (рис. 3, а)	1	–	20,49	24,73	18,80	35,99
Після 3-х годин відпалу (рис. 3, в)	1	33,82	58,25	3,01	1,27	3,65
	2	–	20,43	25,35	19,62	34,60
Після 37-ми годин відпалу (рис. 3, д)	1	33,23	13,37	27,61	11,23	14,56
	2	–	17,05	25,05	20,47	37,43
	3	–	14,87	23,21	20,92	41,00
	4	34,77	62,08	1,70	0,57	0,89
	5	30,38	13,75	32,07	11,83	11,96

системи Cr–Fe–Co–Ni–Cu можуть бути пов'язані, головним чином, із вмістом міді в складі фольги. Для перевірки даного припущення в ідентичних умовах проводили випробування на жаростійкість фольг ВЕС системи Cr–Fe–Co–Ni. Дослідження виконували на фользі завтовшки 67 мкм, СЕМ зображення поперечного перерізу мікроструктури фольги до термообробки наведено на рис. 3, а, б, хімічний склад приведено в табл. 2. Встановлено, що в перші 6 годин відпалу наростання питомої маси фольг CrFeCoNi відбувалося майже у 8 разів повільніше порівняно з фольгами сплавів CrFeCoNiCu (рис. 1, крива 2). При подальшій витримці фольг сплавів CrFeCoNi при температурі 900 °С наростання питомої маси зразків суттєво сповільнювалося. Максимальне значення приросту питомої маси для фольг сплавів CrFeCoNi, після випробувань на жаростійкість було на рівні 1,5 мг/см².

СЕМ дослідженнями встановлено, що після 6-ти годин термообробки на поверхнях фольги формується окалина завтовшки 3...7 мкм з високим ступенем суцільності та низькою дефектністю структури (рис. 3, в, г). Хімічний аналіз окалини виявив, що вона представлена оксидом на основі хрому з незначним вмістом інших компонент фольги (табл. 2). В поверхневих шарах фольги присутність кисню не встановлено, однак спостерігаються пори розміром до 5 мкм, що формуються по границям зерен сплаву. Після 37-ми годин відпалу при температурі 900 °С в середовищі повітря товщина окалини на зовнішніх поверхнях фольги сплаву CrFeCoNi зростає до 10 мкм. При цьому встановлено, що окалина має шарувату структуру з незначною кількістю дефектів: зовнішній шар представлений оксидом на основі заліза, а внутрішній — на основі хрому (рис. 3, д, табл. 2).

За допомогою рентгеноструктурного аналізу встановлено (рис. 3, е), що окалина сформована на основі оксидів хрому Cr₂O₃ та заліза Fe₃O₄. Також на дифрактограмі присутні піки від комплекс-

ного оксиду (FeCoNi)O. Кисню в масиві фольги і поверхневих ділянках не виявлено. Окрім того помітне значне зростання кількості та розміру помітне значне зростання кількості та розміру міжкристалітних пор в приповерхневих шарах фольги, яке є наслідком дії ефекту Френкеля. Розбухання фольги практично відсутнє, загальна товщина фольги дещо зросла і становила 70...72 мкм. В цілому отримані результати свідчать, що така термообробка не вплинула суттєвим чином на мікроструктуру та фазовий склад матеріалу фольги, а наявність кисню виявлена лише в поверхневих шарах в складі утвореного оксиду.

Отже, встановлено, що вміст міді у складі високоентропійних сплавів негативно позначається на жаростійкості матеріалу внаслідок формування окалини на основі оксидів міді та нікелю з великою кількістю дефектів та малим ступенем суцільності. Відсутність міді у складі ВЕС сприяє зниженню швидкості високотемпературного окислення при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря більш ніж у 8 разів.

Висновки

При випробуванні на жаростійкість при температурі 900 °С в середовищі атмосферного повітря наростання питомої маси фольги сплаву CrFeCoNiCu відбувається у 8 разів інтенсивніше, ніж у фольгах CrFeCoNi. Більш інтенсивне високотемпературне окислення фольги CrFeCoNiCu пов'язане зі значною активізацією дифузії атомів міді, їх виходом на поверхню фольги і формуванням окалини з низькою суцільністю на основі оксидів CuO та NiO зі значною кількістю дефектів в структурі. Фольги сплаву CrFeCoNi характеризуються більш високими показниками жаростійкості завдяки формуванню на поверхні окалини на основі оксиду Cr₂O₃ з меншою дефектністю та більшою суцільністю.

Список літератури/References

1. Ivanov, I.I., Yasinsky, K.K. (1996) Efficiency of application of heat-resistant alloys based on Ti₃Al and TiAl intermetallics for operation at 600–800 °C temperatures in aerospace en-

- gineering. *Tekhnologiya Lyogkikh Splavov*, **3**, 7–12 [in Russian].
2. Frolov, G.A., Sontsev, V.P., Tikhij, V.G., Gusarova, I.A. (2011) Advanced materials for multilayer thermal protection structures of reusable space vehicles. *Space engineering. Rocket arming*. Dnepropetrovsk, 133–145 [in Russian].
 3. Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S. (2014) Chapter 2. High-entropy alloys: Basic concepts. High entropy alloys. *Butterworth-Heinemann*, 13–35. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800251-3.00002-X>
 4. Tong, C.J., Chen, M.R., Chen, S.K. et al. (2005) Mechanical performance of the Al₃CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurg. and Mater. Transact. A*, **36**, 1263–1271. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
 5. Chuang, M.H., Tsai, M.H., Wang, W.R. et al. (2011) Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}y high-entropy alloys. *Acta Materialia*, **59**, 6308–6317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.041>.
 6. Wu, Z., David, S.A., Feng, Z., Bei, H. (2016) Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy. *Scripta Materialia*, **124**, 81–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.046>
 7. Dafang, W., Liming, Z., Bing, P. et al. (2016) Thermal protection performance of metallic honeycomb core panel structures in non-steady thermal environments. *Experimental Heat Transfer*, **29**(1), 53–77. DOI: <https://doi.org/10.1080/08916152.2014.940433>
 8. Gusarova, I.A., Parko, M., Potapov, A.M. et al. (2016) Evaluation of high temperature resistance of three-layer honeycomb panel produced from YuIPM-1200 alloy by vacuum diffusion welding. *The Paton Welding J.*, **12**, 31–35. DOI: <https://doi.org/10.15407/tpwj2016.12.05>
 9. Braeckman, B.R., Boydens, F., Hidalgo, H. et al. (2015) High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. *Thin Solid Films*, **580**, 71–76. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.070>
 10. Sobol', O.V., Andreev, A.A., Gorban, V.F. (2012) Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Nb–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. *Technical Physics Letters*, **38**(7), 616–619. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063785012070127>
 11. Huang, P.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Chen, S.K. (2004) Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 74–78. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
 12. Zhang, H., Pan, Y., He, Y. et al. (2010) Synthesis and characterization of NiCoFeCrAl₃ high entropy alloy coating by laser cladding. *Advanced Materials Research*, **97**(101), 1408–1411. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.97-101.1408>
 13. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S., Demchenkov, S.A., Melnichenko, T.V. (2019) Producing of thick vacuum condensates of high-entropic alloys CrFeCoNiCu and AlCrFeCoNiCu by the method of electron beam deposition. *Suchasna Elektrometal.*, **2**, 13–21 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.15407/sem2019.02.03>
 14. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S., Demchenkov, S.A. et al. (2020) Formation of thin foils of high-entropy CrFeCoNiCu alloys by EB-PVD process. *Surf. and Coat. Technol.*, **403**, 126440. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126440>
 15. Ustinov, A.I., Skorodzievskii, V.S., Demchenkov, S.A. et al. (2020) Effect of the structure of vacuum condensates of high entropy alloys of Cr–Fe–Co–Ni–Cu system on their mechanical properties. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 16–22 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.04.03>
 16. Ustinov, A.I., Demchenkov, S.A., Melnychenko, T.V. et al. (2021) Effect of structure of high entropy alloys CrFeCoNiCu produced by EB PVD on their strength and dissipative properties. *J. of Alloys and Compounds*, **887**, 161408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161408>

THE INFLUENCE OF COPPER ON THE HEAT RESISTANCE OF THIN FOILS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS OF THE Cr–Fe–Co–Ni–Cu SYSTEM OBTAINED BY THE ELECTRON BEAM DEPOSITION METHOD

A.I. Ustinov, S.O. Demchenkov, T.V. Melnychenko, O.Yu. Klepko
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

High-entropy alloys are characterized by a complex of mechanical properties, which allows them to be considered promising structural materials. Given that the phase composition of high-entropy alloys remains stable with increasing temperature, it is assumed that they can be used to manufacture structural elements of aerospace equipment operated at elevated temperatures. Electron beam technology makes it possible to obtain thin-sheet material based on these alloys, which greatly simplifies the technology of manufacturing thin-walled elements, such as light heat-shielding honeycomb panels for thermal protection of aircraft. In this regard, the paper investigated the heat resistance of thin-sheet materials based on the Cr–Fe–Co–Ni–Cu system, depending on the copper content in the alloy. It is shown that the content of copper in the composition of high-entropy alloys significantly affects the heat resistance of the material: in the case of CrFeCoNiCu alloy foils, the increase in specific mass at a temperature of 900 °C occurs 8 times more intensively than in CrFeCoNi foils, due to the activation of the diffusion of copper atoms, its release to the surface of the foil and scale formation based on CuO and NiO oxides with a significant number of defects in the structure. CrFeCoNi alloy foils are characterized by higher heat resistance due to the formation of scale on the surface based on Cr₂O₃ oxide with fewer defects and greater integrity. The average mass growth rate of the CrFeCoNi alloy sample is about 0.041 mg/(cm²·h). Ref. 16, Tabl. 2, Fig. 3.

Key words: high-entropy alloys; electron beam deposition; ingot; thin foils; heat resistance; microstructure

Надійшла до редакції 15.07.2022