

УДК 621. 887

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**Влияние содержания Ni на износостойкость литого высокоэнтروпийного сплава VCrMnFeCoNi_x****The influence of Ni content on the wear resistance of cast high-entropy alloy VCrMnFeCoNi_x**

М.В. Карпец¹, В.Ф. Горбань¹, А.Н. Мысливченко¹, С.В. Марченко², Н.А. Крапивка¹
M.V. Karpets¹, V.F. Horban¹, O.M. Myslyvchenko¹, S.V. Marchenko², M.O. Krapivka¹

¹Институт проблем материаловедения, НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина, E-mail: karp@ipms.kiev.ua.

²Сумский государственный университет (СумГУ), ул. Римского-Корсакова, 2, г. Сумы, 40007, Украина, E-mail: info@pmtkm.sumdu.edu.ua

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Krzhyzhanovs'ky str.,3, Kyiv, 03680, Ukraine, E-mail: karp@ipms.kiev.ua.

²Sumy State University (SumSU), Rimskoho-Korsakova str., 2, Sumy, 40007, Ukraine, E-mail: info@pmtkm.sumdu.edu.ua

Целью данной работы является исследование характеристик износостойкости системы высокоэнтропийных сплавов VCrMnFeCoNi_x, при трении о не жестко закрепленные абразивные частицы. В эксперименте использовались литые сплавы системы VCrMnFeCoNi_x (где x = 1,0; 1,5; 2,0 в молярном соотношении), полученные методом аргонно-дуговой плавки. Исследованы фазовый состав, микроструктура, микротвердость и износостойкость данной системы сплавов. В сплавах образуется твердый раствор с структурой ГЦК и σ-фаза, кристаллическая структура которой аналогична тетрагональной σ-фазе бинарной системы Fe-Cr. По мере увеличения в системе количества Ni, количество σ-фазы уменьшается. При рентгеноструктурном анализе сплавов системы VCrMnFeCoNi_x наблюдается аномально низкая интенсивность дифракционных спектров относительно фона, линии сильно уширены и ассиметричны, что свидетельствует об искажении кристаллической решетки за счёт наличия в ней атомов с различными атомными радиусами. Сплав VCrMnFeCoNi₁, который содержит наибольшее количество σ-фазы, имеет близкий коэффициент износостойкости при трении с наплавочным покрытием Т-590. С помощью оптической и растровой электронной микроскопии исследованы микроструктуры сплавов данной системы. Распределение элементов между фазами изучалось с помощью энергодисперсионного анализа и характеристического излучения. По данным энергодисперсионного анализа, в сплаве

$\text{VCrMnFeCoNi}_{1.5}$, σ -фаза обогащена Cr, в то время как твердый раствор – Ni. В сплаве VCrMnFeCoNi_1 σ -фаза и твердый раствор близки по химическому составу. Микротвердость испытанных материалов в зоне трения на 30-65% выше, чем вне зоны трения.

Ключевые слова: высокоэнтروпийный сплав, зона трения, абразив, σ -фаза, микротвердость.

Развитие различных областей современной техники требует новых антифрикционных материалов, способных работать при больших значениях нагрузки и при этом обладать заданным значением упругих свойств. Для достижения этих целей в 2004 г была предложена концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Идея получения высокопрочного и термодинамически устойчивого многокомпонентного литого сплава за счет снижения его свободной энергии не только в расплавленном состоянии, но и после затвердевания, достаточно перспективна [1-2]. Для достижения столь высокой энтропии смешения сплав, как правило, должен состоять из пяти и более основных элементов с концентрацией от 5 до 35 ат.%. Полученные таким образом высокоэнтропийные сплавы обладают повышенной твердостью, прочностью и термостабильностью [3-5]. Особенно важны эти характеристики для материалов подверженных трению, что и определяет актуальность данной работы.

Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) VCrMnFeCoNi_x с разным содержанием никеля ($x=1,0; 1,5; 2,0$ в молярном соотношении, далее по тексту будем называть их $\text{Ni}_1, \text{Ni}_{1.5}, \text{Ni}_2$), получен путем аргонно-дуговой плавки в печи МИФИ-9. Исходным материалом были гранулы металлов с чистотой 99,9 %. Плавка рассчитанных навесок массой 100 г проводилась нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине. Полученные слитки переплавлялись 6-7 раз для гомогенизации состава. Охлаждение слитков проводили со скоростью порядка 80 К/с.

Микроструктуру и химический состав сплавов исследовали с помощью растровых электронных микроскопов Superprobe-733 (JEOL) и РЭМ-106И „Selmi”, последний оснащен системой энергодисперсионного анализа (EDS), дополнительно использовался оптический микроскоп Neophot 21. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV (Rigaku) в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ излучении. Монохроматизация излучения обеспечивалась монокристаллом графита на дифрагированном пучке. Обработка результатов осуществлялась методом полнопрофильного анализа с помощью программы *PowderCell 2.4*.

Измерение микротвердости проводили на установке "Микрон-гамма" при нагрузке F-0,3 Н алмазной пирамидкой Берковича с углом заточки 65°, нагружение и разгружение осуществлялась автоматически на протяжении 30с. Диагональ отпечатка имела размер около 30 мкм. Данный прибор автоматически вычисляет такие характеристики материала как микротвердость (Н) и приведенный модуль упругости (модуль Юнга) (E_T) в соответствии с международным стандартом *ISO 14577-1:2002(E)*.

Измерение износостойкости проводилось согласно ГОСТ 23.208-79; схема установки приведена на рис. 1. Образцы для определения износостойкости имели вид пластин 30x40x4 мм. Эталонные образцы были изготовлены из стали 45 в отожженном состоянии. При определении износостойкости использовался резиновый ролик диаметром 50, шириной 15 мм. В качестве абразивного материала – электрокорунд зернистостью 16-П по ГОСТ 3647-80. Для всех экспериментов количество оборотов ролика составляло 600, при скорости 60 об/мин., расход электрокорунда 650 г на образец при нагрузке 44 Н.

Проведенными исследованиями установлено, что сплав VCrMnFeCo однофазный со структурой σ -фазы типа *FeCr*. Из литературы известно, что σ -фаза в бинарных системах на основе металлов (соединения $AlTa_2$ и Co_2W_3) образуется при средней электронной концентрации в пределах 4,33-7,2 эл/ат ($VEC = \sum_{i=1}^n c_i \cdot N_i$, где n – число

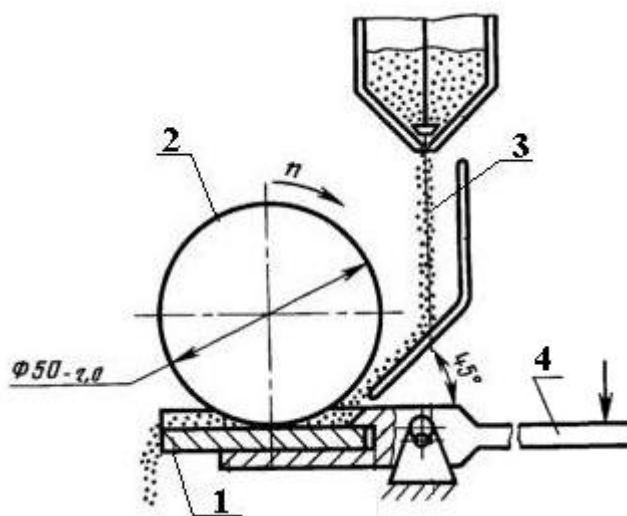


Рис. 1 Схема установки для испытания на износостойкость: 1 – образец; 2 – резиновый ролик; 3 – электрокорунд, 4 – нагрузка.

компонентов сплава, c_i – концентрация i -того элемента в ат. %, N_i – количество валентных электронов i -того элемента), а твердый раствор с структурой ГЦК начинает образовываться в ВЭСах, которые имеют $VEC \geq 7,2$ эл/ат. [6-7] Средняя электронная концентрация сплава VCrMnFeCo равна 7,0 эл/ат. Следовательно, для повышения средней электронной концентрации (и, соответственно, получения совместного образования σ и ГЦК фаз) было решено вводить элемент, который содержит большее количество

валентных электронов на внешней оболочке. Таким элементом является Ni , у которого $N=10$ эл/ат. на внешнем уровне. Это позволило нам получить естественный композиционный материал с пластической матрицей в виде твердого раствора с ГЦК структурой, упрочненной частицами твердой σ -фазы.

На рис. 2 представлены рентгенограммы литых сплавов $VCrMnFeCoNi_x$. Во всем исследованном концентрационном интервале содержания Ni количество фаз изменяется от двух (твердый раствор с ГЦК структурой + σ -фаза) до одной (твердый раствор с ГЦК структурой). То есть по мере увеличения количества Ni в сплаве увеличивается количество твердого раствора с ГЦК структурой. σ -фаза сплавов $VCrMnFeCoNi_x$ изоструктурная тетрагональной σ -фазе бинарной системы $Cr-Fe$.

Рассматривая особенности ВЭСов, необходимо отметить, что на дифрактограммах, приведенных на рис.2, дифракционные максимумы имеют низкую интенсивность относительно фона, также они сильно уширены и ассиметричны (по сравнению с бинарными σ -фазами и твердыми растворами), а на больших углах дифракции ($2\theta > 70^\circ$) не фиксируется разделение K_α – дублета. В совокупности это свидетельствует о сильном искажении кристаллической решетки за счёт наличия в ней атомов с различными атомными радиусами [8].

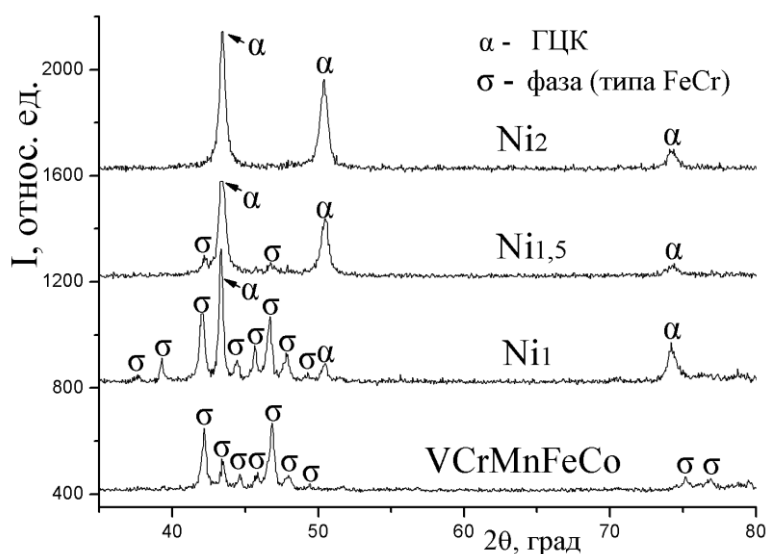


Рис. 2 Дифрактограммы системы $VCrMnFeCoNi_x$ с разным содержанием Ni .

Согласно данным рентгеноструктурного анализа сплав Ni_1 содержит две фазовые составляющие. Для определения характера распределения элементов между фазами была исследована его микроструктура в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении (рис. 3). Однако ни на одной из микроструктур эти фазы не

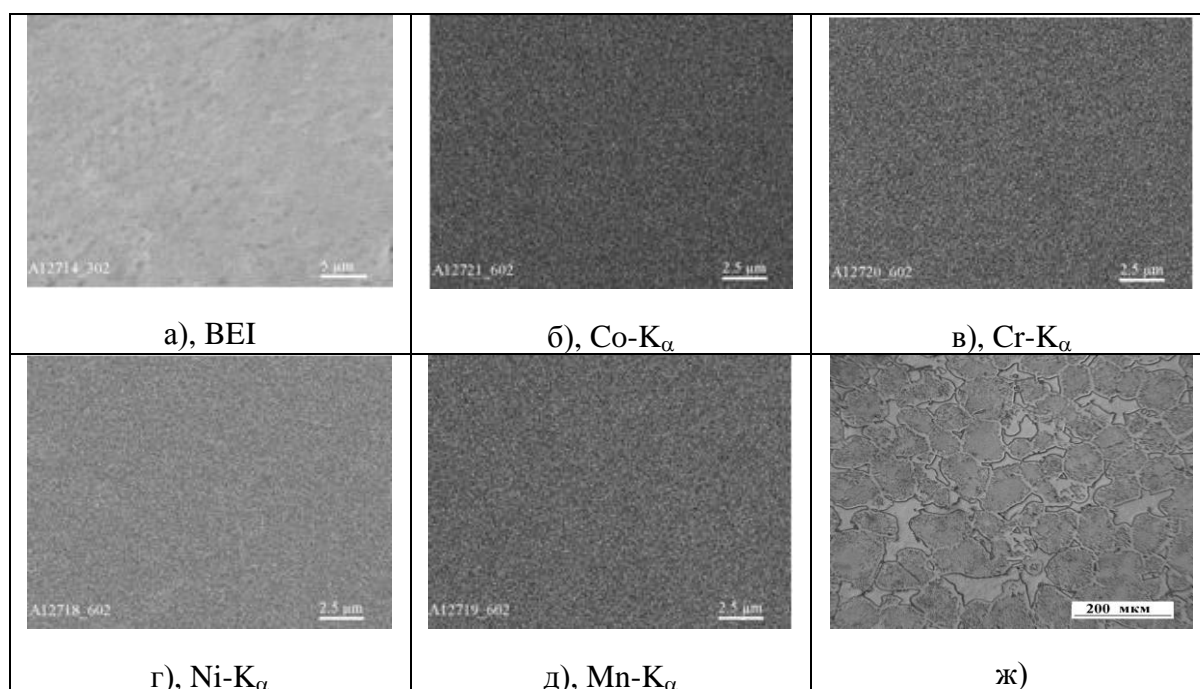


Рис. 3 Структура литого сплава VCrMnFeCoNi₁: в отраженных электронах (а), в характеристическом излучении Co (б); Cr (в); Ni (г); Mn (д), и с помощью оптического микроскопа (ж)

различаются. И только комплексное исследование с применением метода оптической микроскопии позволило четко определить морфологию зарегистрированных фаз (рис. 3ж). Микроструктура сплава в рентгеновском излучении показала, что все элементы входящие в сплав, равномерно распределены в плоскости шлифа. Дополнительный энергодисперсионный анализ (EDS), который осуществлялся в разных местах наблюдаемой области микроструктуры с помощью энергоанализатора микроскопа РЭМ-106И, подтвердил вышеизложенное – образец однороден по всей плоскости шлифа и его химический состав отвечает шихтовому. Твердый раствор с ГЦК структурой и σ -фаза имеют различное кристаллическое строение, при этом, все элементы в литом состоянии равномерно распределились между объёмами этих структур.

Исследование микроструктуры сплава Ni_{1,5} выявило слабый контраст между σ -фазой и матрицей, которая ассоциируется с твердым раствором (рис. 4а-б). Выделения σ -фазы равномерно распределены в матрице сплава и имеют средний диаметр около 5 мкм. EDS анализ показал, что σ -фаза слегка обогащена Cr, а твердый раствор – Ni (табл. 1). Это подтверждает наши предположения о том, что именно Ni, вследствие повышения электронной концентрации, способствует образованию в данной системе твердого раствора с ГЦК структурой. В данном сплаве по границам зерен наблюдаются включения в виде черных точек. Поскольку EDS анализ не обнаружил разницу в химическом составе

между этими включениями и матрицей, то, вероятно, это поры. Сплав Ni_2 имеет нормальный характер кристаллизации без следов вторичных фаз (рис 4в).

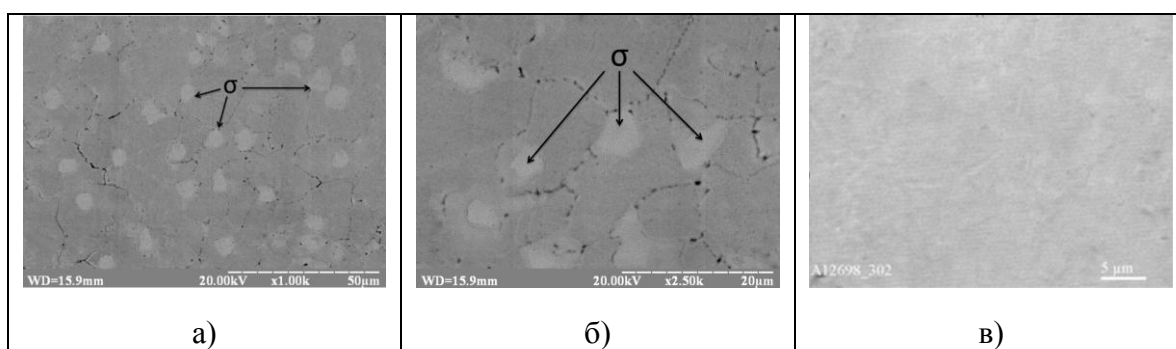


Рис. 4. Микроструктура (*BEI*) сплавов $Ni_{1,5}$ (а-б), и Ni_2 (в) в литом состоянии.

Таблица 1. Шихтовый состав $VCrMnFeCoNi_{1,5}$ и EDS анализ его фаз.

Элемент	Содержание элемента, % ат.		
	Состав шихты	ГЦК фаза	σ фаза
V	15,4	14,1	14,0
Cr	15,4	15,0	21,0
Mn	15,4	15,0	15,8
Fe	15,4	15,0	15,0
Co	15,4	15,9	15,2
Ni	23,0	25,0	19,0

Из литых сплавов были вырезаны образцы для исследования износостойкости при трении о не жестко закрепленные абразивные частицы. Результаты по износостойкости ВЭС $VCrMnFeCoNi_x$ были сравнены с данными по износостойкости металла, наплавленного штучными электродами Т-590 (состав: С–3,2%; Cr–25%; В–1%; Si–2,3%; Mn–1.25% мас., остальное Fe). Данная марка электродов предназначена для наплавки металла, стойкого в условиях абразивного изнашивания и широко применяется на практике. Толщина наплавленного слоя из Т-590 составила 10 мм (3 слоя), для исключения перемешивания наплавленного металла и металла основы (сталь 20). Относительная износостойкость сплавов вычислялась по формуле:

$$K = \frac{g_{\text{Э}} \times \rho_{\text{И}}}{g_{\text{И}} \times \rho_{\text{Э}}}$$

где $g_{\text{Э}}$, $g_{\text{И}}$ – значение потерь массы при испытаниях эталонных образцов и образцов исследуемых материалов, г;

$\rho_{\text{Э}}$, $\rho_{\text{И}}$ – плотность эталонного и исследуемого материалов, г/см³.

Среднеарифметическая потеря массы образцов составляет: $g_3=0,063$ г; $g_{Ni1}=0,0204$ г; $g_{Ni1,5}=0,037$ г; $g_{Ni2}=0,0412$ г, относительная износостойкость составляет:

$K_{Ni1} = 3,03$; $K_{Ni1,5} = 1,69$; $K_{Ni2} = 1,54$ соответственно. Данный эксперимент показал, что сплав Ni_1 обладает самой лучшей абразивной износостойкостью. Относительная износостойкость T-590 составила $K_{T-590} = 3,09$.

По мере уменьшения количества σ -фазы в системе $VCrMnFeCoNi_x$, уменьшается микротвердость и приведенный модуль Юнга (табл. 2). Механические характеристики материала в зоне и вне зоны трения также различны (табл. 2). Как показал рентгенофазовый анализ, изменений фазового состава в зоне трения не произошло. Рост микротвердости в процессе трения на поверхности материала можно объяснить образованием вторичной мелкозернистой структуры за счет деформации сдвига. Причем прирост микротвердости в ВЭСах в зоне трения довольно большой (30-65%), по сравнению с T-590 (23%). Объяснить причину столь интенсивного образования вторичных структур в ВЭСах затруднительно, так как эти сплавы являются новыми материалами и процессы структуро- и фазообразования в них на данный момент до конца не изучены. Однако образование вторичных наноструктур в ВЭСах при трении было также зафиксировано в работе [9]. При измерении твердости методом Роквелла (HRC) различия в зоне и вне зоны трения не наблюдалось, что свидетельствует о малой толщине слоя вторичных наноструктур. Также стоит отметить, что относительная износостойкость сплава Ni_1 немного ниже наплавочного материала T-590 ($K_{Ni1} = 3,03$ и $K_{T-590} = 3,09$) при том, что его микротвердость выше на 1 ГПа. Отсюда следует что основным показателем сопротивления материала абразивному изнашиванию есть отношение микротвердости к приведенному модулю упругости (H/E_T) [10]. Из имеющихся материалов обладать большей абразивной износостойкостью будет тот, данный показатель которого выше (рис 5).

Таблица 2. Фазовый состав и механические свойства исследованных материалов в зоне и вне зоны трения.

Сплав	H, ГПа		E_T , ГПа		H/E_T		Вне зоны, H_{HRC}	Количество фазы, % мас	
	В зоне	Вне зоны	В зоне	Вне зоны	В зоне	Вне зоны		σ	ГЦК
$Ni_{1,5}$	6,5±0,3	5,0±0,3	160±8	140±7	0,041	0,035	23±1	16	84
Ni_2	5,4±0,3	3,6±0,2	148±7	131±6	0,036	0,028	14±2	0	100
T-590	14,0±0,7	11,4±2,2	175±9	165±33	0,08	0,069	64±1	-	-

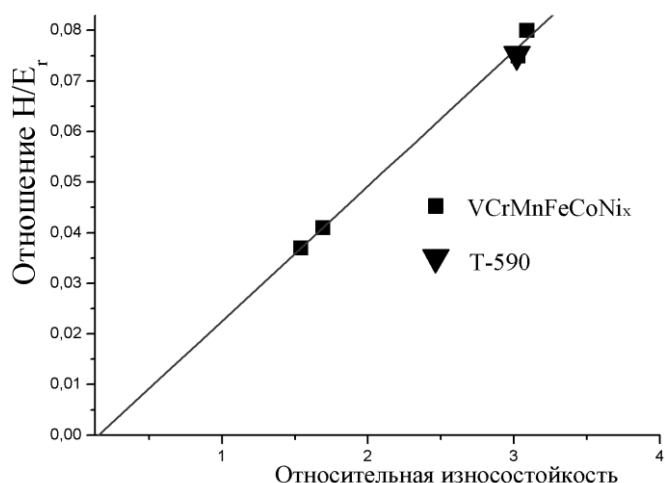


Рис. 5 Зависимость относительной износостойкости от отношения H/E_t в зоне трения.

Выводы

На основе сплава VCrMnFeCo разработана новая система ВЭСов VCrMnFeCoNi_x, стойких к абразивному износу. Строение этих сплавов подобно естественному композиционному материалу с пластичной металлической матрицей (твердый раствор с ГЦК структурой), которая армирована твердой σ -фазой. Изменяя, довольно в узком диапазоне, содержание Ni, можно достичь любого соотношения между матрицей и армирующей фазой, что позволит подобрать для конкретно заданных видов нагрузок оптимальное сочетание пластических свойств и износостойкости полученного материала. При этом в системе VCrMnFeCoNi_x не наблюдается существенной ликвации между фазовыми составляющими, каждый элемент входит в состав матрицы и армирующей фазы. Установлен уровень микротвердости, приведенного модуля упругости в зоне трения и показано, что износостойкость исследованных материалов пропорциональна соотношению H/E_t .

Литература

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering A. – 2004. – 375-377. – P. 213–218.
2. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов-высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18, № 4. – С.1938-1940.

3. Карпець М.В., Мисливченко О.М., Макаренко О.С., Крапівка М.О., Горбань В.Ф., Самелюк А.В. Властивості багатоконпонентного високоентропійного сплаву AlCrFeCoNi легованного міддю // Проблеми тертя та зношування. – 2014. №2. – С. 103–111.
4. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis // *Acta Materialia*. – 2013. V. 61, № 5. – P. 1545-1557.
5. Zhou Y.J., Zhang Y., Wang F.J., Wang Y.L., Chen G.L. Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid-solution alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. V. 466. – P. 201–204.
6. Guo Sheng, Chun Ng, Jian Lu, Liu C. T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *Journal of Applied Physics*. – 2011. V. 109, №10 – P. 103505.
7. Guo Sheng, Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress in Science: Materials International*. – 2011. V. 21. – P. 433–446.
8. Yeh Jien-Wei, Chang Shou-Yi, Hong Yu-Der, Chen Swe-Kai, Lin Su-Jien. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. V. 103. – P. 41–46.
9. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Даниленко Н.И., Карпець М.В., Костенко А.Д. Триботехнічні характеристики високоентропійних сплавів // *Наноструктурне матеріалознавство*. – 2010. – №2. – С. 63-70.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Роль упругої деформації в визначенні механічних властивостей матеріалів методом автоматичного ідентифікування // *Металлофізика, новіші технології*. – 2010. –Т.32, №5. – С. 673-684.

Влияние содержания никеля на износостойкость литого высокоэнтропийного сплава VCrMnFeCoNi_x / М. В.Карпець, В. Ф. Горбань, О. М. Мисливченко, С. В. Марченко. // *Современная электрометаллургия*. – 2015. – №1. – С. 56–60.