

Г.А. Баглюк, М.В. Марич, Ю.О. Шишкіна, А.А. Мамонова, О.М. Грипачевський,
С.Ф. Кирилюк

Особливості фазо- та структуроутворення при отриманні високоентропійного сплаву системи Fe-Ti-Cr-Mn-Si-C із порошкової суміші феросплавів

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, м. Київ, gbag@ukr.net

В роботі розглянуті особливості структури та фазового складу високоентропійного сплаву системи TiCrFeMnSiC, отриманого із порошкової суміші феросплавів феротитану, ферохрому та феросилікомарганцю. Технологічна схема виготовлення сплаву включала спільне розмелювання суміші в планетарному млині, пресування вихідних заготовок, їх нагрів до 1100 °С, гаряче штампування на дугостаторному пресі та наступний відпал гарячештапованих зразків при 1200 °С. За результатами рентгенофазового аналізу отриманого сплаву встановлено, що основною фазою сплаву є ОЦК фаза з параметром кубічної ґратки $a = 0,2868$ нм, що представляє твердий розчин на основі легуючих компонентів складу вихідної шихти. У фазовому складі композиту зафіксовані також карбід титану з ГЦК ґраткою з параметром $a = 0,4319$ нм, що відповідає стехіометричному співвідношенню TiC_{0,6}, та ГЦК фаза залізо-хромового карбїду (Cr, Fe)₂₃C₆ з параметром решітки $a = 1.0645$ нм. Матеріал відзначається підвищеною твердістю (до 60-61 НРС), що має забезпечувати високу зносостійкість даного полікомпонентного сплаву.

Ключові слова: високоентропійний сплав, порошкова металургія, гаряче штампування, феросплав, мікроструктура, кристалічна решітка, фазовий склад, карбід.

Подано до редакції 28.07.2021; прийнято до друку 25.09.2022.

Вступ

Одним з найбільш перспективних напрямків в області створення нових класів матеріалів з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями є підходи, засновані на розробці високоентропійних сплавів (ВЕСів).

Характерною особливістю таких сплавів є вміст в складі останніх не менше 5-ти основних елементів в приблизно еквіатомному співвідношенні. Наявність великої кількості різнорідних елементів, що володіють різними індивідуальними властивостями, накладає свою специфіку на формування твердого розчину високоентропійних сплавів. Висока ентропія змішування обумовлює мінімізацію вільної енергії Гіббса, що призводить до кращого утворення твердих розчинів з ОЦК, ГЦК або ГЦК + ОЦК структурою.

Сплави з такими структурами відрізняються високою твердістю і міцністю, підвищеною термічною стабільністю, високою зносостійкістю і стійкістю до окислення, в зв'язку з чим вони привертають увагу все більшої кількості дослідників, що працюють в області сучасного матеріалознавства.

Для отримання ВЕСів найбільшого поширення набули різноманітні ливарні технології [5-9]. Однак, властиві ливарним сплавам недоліки, пов'язані з сегрегацією і високим ступенем негомогенності мікроструктури, сприяли залученню для отримання високоентропійних сплавів методів порошкової металургії, що включають, зокрема, операції механічного легування з суміші елементарних порошків з подальшим гарячим статичним (ізостатичним) пресуванням або іскроплазмовим спіканням (SPS) [10, 11].

Переважає більшість високоентропійних сплавів

виготовляють із використанням таких високовартісних та дефіцитних елементів, як Co, V, Nb, Mo, Ta, W, Hf, Zr, тощо, що значно зужує економічну доцільність їх широкого практичного застосування. При цьому, в науковій літературі відзначається вкрай мало інформації щодо створення ВЕСів на основі більш дешевих та доступних сировинних складових (зокрема - безкобальтових) та практично відсутні дані про можливість отримання високоентропійних сплавів з використанням в якості вихідної сировини феросплавів.

В той же час, в традиційній металургійній практиці широко застосовують феросплави - сплави заліза з кремнієм, марганцем, хромом та іншими елементами, які є напівпродуктами металургійного виробництва. Феросплави використовуються при виплавці сталі та чавунів, для розкислювання і легування рідкого металу, зв'язування шкідливих домішок, надання металу необхідної структури та властивостей, тощо [6, 7]. Використання феросплавів як компонентів для легування розплавів має цілий ряд економічних та технічних переваг у порівнянні з металами у чистому вигляді. Зокрема, вартість легування розплаву металом у вигляді феросплаву суттєво нижча, ніж в разі використання чистих металів. Феросплави характеризуються, як правило, нижчими температурами плавлення у порівнянні з чистими металами, що полегшує їх розчинення в розплаві. Крім того, при легуванні і розкисленні сталі і сплавів використання легуючого елемента у вигляді феросплаву підвищує його засвоєння розплавом та знижає угар.

Враховуючи вищезазначене, феросплави представляють значний інтерес, як вихідні матеріали для синтезу високоентропійних сплавів.

Метою даної роботи є оцінка можливостей синтезу високоентропійних сплавів із порошкової суміші феросплавів: феротитану, ферохрому та феросилікомарганцю, дослідження їх структури, фазового складу та властивостей.

I. Матеріали та методи дослідження

У якості вихідних компонентів для виготовлення високоентропійних сплавів використовували феросплави: феротитан ФТі30, ферохром ФХ850 та феросилікомарганець МнС17. Хімічний склад та густина кожного з феросплавів наведені в табл. 1.

Кускові феросплави подрібнювались спочатку на гідравлічному пресі (до отримання гранул розміром до 2 мм) з наступним спільним розмелом їх суміші відповідного співвідношення у планетарному млині. Вихідна суміш для синтезу високоентропійного сплаву формувалася із розрахунку по 33,3 % (мас.)

кожного із феросплавів. Співвідношення маси шихти до маси розмельних тіл становило 1:10. Частота обертання барабанів млина становила близько 800 об./хв. Розмел проводився у середовищі етилового спирту протягом 30 хв.

З отриманої суміші на гідравлічному пресі під тиском 700 МПа пресували циліндричні заготовки діаметром 40 мм і висотою 20 мм, подальшу консолідацію яких здійснювали методом гарячого штампування на дугостаторному пресі ФБ1732 зусиллям 1600 кН. Нагрівання під гаряче штампування здійснювали в середовищі проточного аргону при температурі 1100 °С протягом 20 хв. Після гарячого штампування здійснювали відпал поковок у електропечі Termolab при 1200°С протягом 2-х годин. Вихідні зразки під штампування мали пористість близько 36 %, тоді як після гарячого штампування їх пористість не перевищувала 2 ÷ 3 %.

Мікроструктуру отриманого сплаву вивчали на оптичному мікроскопі ХЛ-17. Дослідження фазового складу і дефектності структурних складових досліджуваних матеріалів проводили методами рентгенографії: рентгенофазового аналізу (РФА) і рентгеноструктурного аналізу (РСА). Рентгенівська зйомка зразків здійснювалася на дифрактометрі ДРОН-3 у відфільтрованому кобальтовому випромінюванні, методом покровкового сканування в діапазоні кутів 20 ÷ 130°. Крок сканування склав 0,05 град, кутова швидкість обертання гоніометра – 0,25 град/хв. Аналіз параметрів субструктури зразків здійснювався за параметрами тонкої структури.

Твердість отриманого сплаву визначали на твердомірі ТК-14-250 згідно ГОСТ 9013-75, а мікротвердість - на мікротвердомірі ПМТ-3.

II. Аналіз результатів експериментів та їх обговорення

В результаті помолу гранул із суміші феросплавів в планетарному млині фракційний склад отриманої порошкової суміші представлений в основному дисперсними фракціями в діапазоні 5-20 мкм (рис. 1). Подрібнення гранул вихідних матеріалів супроводжувалося також і механоактивацією утворюваної шихти, що позитивно впливає на подальше формування структури при високотемпературних процесах.

Насипна щільність отриманого порошку складає 2,42 г/см³, щільність утруски – 3,53 г/см³, а розрахункова теоретична густина сплаву 6,7 г/см³.

Таблиця 1

Хімічний склад та густина вихідних феросплавів.

Феросплав	Вміст хімічних елементів (мас. %)					Густина, г/см ³
	С	Cr	Ti	Si	Mn	
Феротитан ФТі30	0,08	--	35,7	--	--	5,0
Ферохром ФХ850	8,3	69,4	--	--	--	6,8
Феросилікомарганець МнС17	2,1	--	--	15,8	62,6	5,3

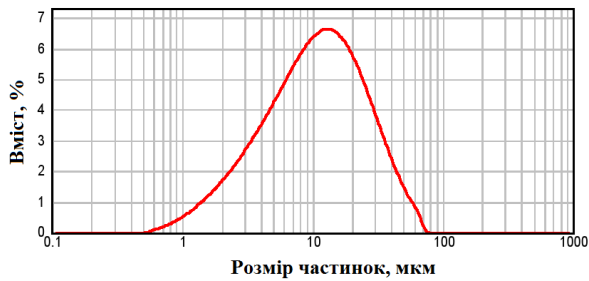


Рис. 1. Фракційний склад порошкової суміші феросплавів після розмелу на протязі 30 хв.

За допомогою рентгенофлюорисцентного аналізу на установці EXPERT 3L та хімічного аналізу було визначено атомний вміст кожного елемента у сплаві (табл. 2).

Таблиця 2

Атомна концентрація елементів у сплаві.

Елемент	Ti	Cr	Fe	Mn	Si	C
Вміст (ат. %)	9,5	16,3	39,1	15,0	6,5	13,6

Характер фазоутворення при синтезі сплавів значною мірою визначається основними кристалографічними параметрами елементів, що входять у склад сплаву, а також температурами їх плавлення, наведеними в табл. 3.

Згідно [12] при концентрації валентних електронів $KBE \geq 8$ у сплаві відбувається формування твердих розчинів з ГЦК ґраткою, а при $KBE \leq 6,8$ – формуються ОЦК тверді розчини. Значення концентрації валентних електронів сплаву визначається із залежності:

$$KBE = \sum_{i=1}^n c_i \cdot KBE_i, \quad (1)$$

де c_i – концентрація i -го елемента сплаву (ат. %), KBE_i – концентрація валентних електронів i -го елемента.

З урахуванням даних табл. 3, концентрація валентних електронів сплаву, отриманого з елементів, вміст яких наведено в табл. 2, становить згідно залежності (1) 6,34 ел./ат., що мало б призводити до утворення головним чином твердих розчинів з ОЦК структурою.

За результатами рентгеноструктурного аналізу сплаву, отриманого після горячого штампування та наступного відпалу (рис. 2), встановлено, що останній знаходиться в суттєво нерівноважному стані. Піки найбільшої інтенсивності, що формують основну фазу

сплаву, відносяться до ОЦК фази з параметром кубічної ґратки $a = 0,2868$ нм, що представляє собою твердий розчин на основі α -Fe. Це вказує на твердорозчинний механізм зміцнення матриці за рахунок розчинення компонентів складу шихти.

У фазовому складі композиту зафіксовані також чіткі піки ГЦК фази карбиду титану, з параметром ГЦК ґратки $a = 0,4319$ нм, що відповідає стехіометричному складу близько $TiC_{0,6}$, та лінії, що відповідають ГЦК фазі залізо-хромового карбиду $(Cr, Fe)_{23}C_6$ з параметром ґратки $a = 1,0645$ (рис. 2, табл. 4).

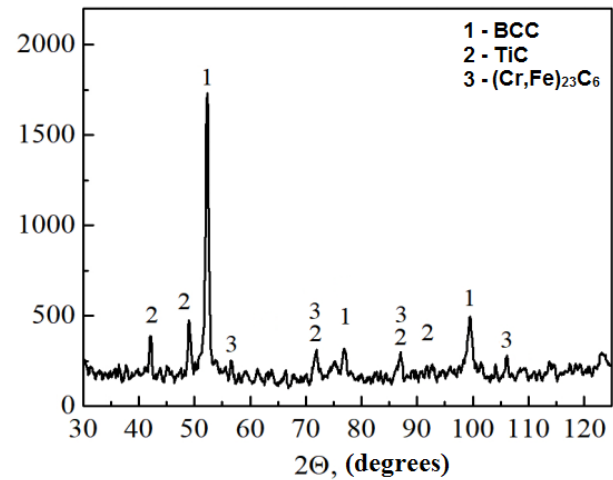


Рис. 2. Дифрактограма горячештампованого сплаву TiCrFeMnSiC.

Розрахунок вмісту вказаних фаз в структурі сплаву, виконаний з використанням програмного комплексу Match, показав, що вміст ОЦК фази – твердого розчину на основі α -Fe, складає 39,2 %, залізохромового карбиду $(Cr, Fe)_{23}C_6$ – 38,3 %, карбиду титану – 22,5 %.

Рентгеноструктурний аналіз досліджуваного зразка дозволив виявити дефектність кристалічної решітки матричної ОЦК фази і обчислити параметри елементів тонкої структури (субструктури) кристалічної ґратки матриці.

Дисперсність областей когерентного розсіювання дорівнює 26,7 нм, яка знаходиться в області нанорозмірів, мікрвикривлення ($\Delta a/a = 16,5 \cdot 10^{-2}$) і висока щільність дислокацій ($1,53 \cdot 10^{12}$ см⁻²) вказують на значну дефектність кристалічної ґратки матриці (табл. 4). Параметр ґратки ОЦК фази (0,2868 нм) близький до параметру ґратки α -Fe (0,2866 нм). Співвідношення розширення ліній β_{220} і β_{110} вказує на

Таблиця 3

Основні кристалографічні параметри елементів та їх температура плавлення.

Елемент	Атомний радіус, нм	Тип кристалічної решітки	Кількість валентних електронів	Температура плавлення, °C
Ti	0,147	Гексагональна	4	1670
Cr	0,130	ОЦК	6	1857
Fe	0,126	ОЦК	8	1539
Mn	0,127	ГЦК	7	1244
Si	0,132	ГЦК	4	1415
C	0,070	Гексагональна	4	-

суттєво хаотичний характер розподілу дислокацій, що обумовлює високу твердість сплаву.

Результати досліджень мікроструктури матеріалу після гарячого штампування та наступного відпалу (рис. 3) підтвердили дані рентгенофазового аналізу щодо наявності в структурі сплаву трьох основних фаз, які суттєво відрізняються за кольором та морфологією.

За результатами локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3,б; табл. 5) матрична фаза 1 темного кольору ідентифікується як ОЦК твердий розчин на основі α -Fe, що включає всі компоненти вихідної шихти в різних співвідношеннях.

Світла фаза 2 з зернами голкоподібної форми товщиною 1-2 мкм та довжиною 20-50 мкм, збагачена

хромом та залізом. Враховуючи високий вміст вуглецю це дозволяє ідентифікувати її як залізо-хромовий карбід типу $(Cr,Fe)_{23}C_6$.

Результати локального мікроаналізу світлосірої фази 3 з урахуванням даних рентгенофазового аналізу сплаву (рис. 2) дозволяють зробити висновок про наявність в її складі зерен карбіду титану, що *in situ* сформувалися на базі зерен феротитану в результаті екзотермічної реакції в системі Fe-Ti-C [13], яка супроводжувалася перерозподілом в сторону титану вуглецю з часток високовуглецевого ферохрому.

Як показали результати оцінки механічних характеристик отриманого сплаву шляхом мікро- та макроіндентування, матрична фаза 1 темного кольору має мікротвердість близько 9,0 ГПа. Мікротвердість голок світлої фази 2 виміряти не вдалося у зв'язку з

Таблиця 4

Параметри тонкої структури складових гарячештампованого зразка.						Параметри кристалічної ґратки фаз	
Параметри тонкої структури (субструктури)						Фаза	a, нм
β_{110} , мрад	β_{220} , мрад	β_{220}/β_{110}	ОКР, нм	$\rho \cdot 10^{12}$, см ⁻²	$(\Delta a/a)^*$ 10 ⁻²	ОЦК TiC (ГЦК) (Cr, Fe) ₂₃ C ₆ (ГЦК)	0,2868 0,4319 1,0645
5,6	21,15	3,83	26,70	9,25	16,5		

Таблиця 5

Хімічний склад фаз сплаву системи TiCrFeMnSiC (масовий (а) та атомний (б) вміст елементів).

Фаза	Вміст елементів, % (мас.)					
	Fe	Cr	Mn	Ti	Si	C
1	53,78	17,52	14,97	6,33	6,45	0,81
2	16,44	54,47	11,06	2,25	0,09	15,69
3	32,20	11,10	1,64	27,20	12,80	12,82

(a)

Фаза	Вміст елементів, % (ат.)					
	Fe	Cr	Mn	Ti	Si	C
1	47,98	16,79	13,58	6,59	11,44	3,39
2	10,15	36,13	6,94	1,62	0,15	45,05
3	20,62	7,64	8,34	20,30	4,75	38,16

(b)

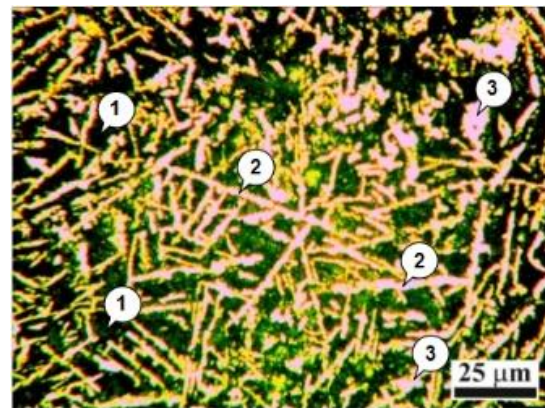


Рис. 3. Мікроструктура зразків отриманого сплаву системи TiCrFeMnSiC.

неможливістю попадання індентора у досить тонку голку, однак мікротвердість глобул (конгломератів) тієї ж фази становить близько 10,3 ГПа. Середня мікротвердість фази 2, що містить карбід титану, становить 12,4 ГПа.

Величина макротвердості сплаву складає 60,0-61,0 HRC. Достатньо високі характеристики мікро- та макротвердості обумовлені твердорозчинним зміцненням з сильним спотворенням кристалічної решітки твердих розчинів внаслідок суттєвої різниці атомних радіусів елементів заміщення, а також переважаючим вмістом ОЦК фази.

Висновки

З використанням методів порошкової металургії, що включали операції високоенергетичного розмелювання порошкової суміші, гарячого штампування пресовок та їх наступного відпалювання, з вихідної суміші трьох феросплавів: феротитану, ферохрому та феросилікомарганцю, отримано високоентропійний сплав на основі системи Ti-Cr-Fe-Mn-Si-C.

За результатами рентгеноструктурного аналізу та локального мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що після гарячого штампування та

відпалу при 1200 °С сплав складається з матричної ОЦК фази, що представляє собою твердий розчин на основі α -Fe, який включає всі компоненти вихідної шихти в різних співвідношеннях, та двох ГЦК фаз, що ідентифікуються як карбід титану зі стехіометричністю близько $TiC_{0,6}$, і залізо-хромовий карбід $(Cr, Fe)_{23}C_6$.

3. Високі значення мікротвердості окремих фаз та макротвердості гарячештампованих зразків, що суттєво переважають значення твердості вихідних складових сплаву, вказує на твердорозчинний механізм зміцнення матриці за рахунок розчинення компонентів складу шихти.

Баглюк Г.А. – доктор технічних наук, професор, член-кореспондент НАН України;
Марич М.В. – кандидат технічних наук, науковий співробітник;
Шишкіна Ю.О. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Мамонова А.А. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;
Грипачевський О.М. – науковий співробітник;
Кирилюк С.Ф. – молодший науковий співробітник.

- [1] S. Ranganathan, *Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails*, Current Science, 85(10), 1404 (2003); <https://asset-pdf.scinapse.io/prod/41078916/41078916.pdf>.
- [2] J.W. Yeh, *High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation*, Materials Science Forum, 560, 1 (2007); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>.
- [3] J.W. Yeh. *Recent progress in high entropy alloys*. European Journal of Controll, 31(6), 633 (2006); <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>.
- [4] S.A. Firstov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, E.P. Pechkovsky, *New class of materials – high-entropy alloys and coatings*, Bulletin of Tambov State University, 18(4), 1938 (2013); <https://elibrary.ru/item.asp?id=20213631>
- [5] L.A. Dreval, P.G. Agraval, M.A. Turchanin, *High-entropy alloys as materials having in basic set of basic elements*, News of Donbass State Machine-Building Academy 1(32), 58 (2014); [http://www.dgma.donetsk.ua/science_public/ddma/Herald_1\(32\)_2014/article/12.pdf](http://www.dgma.donetsk.ua/science_public/ddma/Herald_1(32)_2014/article/12.pdf).
- [6] M.I. Gasik, N.P.Lyakishev. Theory and technology of electrometallurgy of ferroalloys (SP Internet Engineering, Moscow, 1999).
- [7] O.I. Polyakov, M.I. Gasyk. *Electrometallurgy of ferroalloys, special steels and alloys* (Zhurfond, Dnipropetrovsk, 2009).
- [8] Y.H. Fan, Y.P. Zhang, H.G. Guan, H.M. Suo, L. He, *AlNiCrFe_xMo_{0.2}CoCu High Entropy Alloys Prepared by Powder Metallurgy*, Rare Metal Materials and Engineering 42(6), 1127 (2013); [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(13\)60074-0](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(13)60074-0).
- [9] X.W. Qiu, *Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy*, Journal of Alloys and Compounds 555, 246 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.071>.
- [10] G.A. Baglyuk, M.V. Marich, A.A. Mamonova, *Structure formation during the synthesis of high-entropy alloys of the Al – Cr – Fe – Ni – Cu, Al – Ti – Cr – Fe – Ni – Cu systems by powder metallurgy methods*, Metals Science and Metal Processing, 4, 30 (2015); http://nbuv.gov.ua/UJRN/MOM_2015_4_8.
- [11] M.V. Marych, G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, G.M. Molchanovska, Y.J. Yevich, *Features of structure, phase composition and properties of hot-forged high-entropy alloys of Ti-Cr-Fe-Ni-C system*, Materials science. Nonequilibrium phase transformations, 5(4), 123 (2019); <https://stumejournals.com/journals/ms/2019/4/123>.
- [12] S. Guo, S.T. Liu, *Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase*, Progres in material science: Materials international 21, 433 (2011); [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [13] G. Bagliuk, G. Maksimova, A. Mamonova, D. Goncharuk, *The Structure and Phase Composition Acquired by Fe-Ti-Ni-C Alloys in Thermal Synthesis*, Powder Metallurgy and Metal Ceramics 59, 171 (2020); <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00149-2>.

G.A. Bagliuk, M.V. Marych, Yu.O. Shishkina, A.A. Mamonova, O.M. Gripachevsky,
S.F. Kyryliuk

Features of phase and structure formation in obtaining high-entropy alloy of Fe-Ti-Cr-Mn-Si-C system from a powder mixture of ferroalloys

Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, gbag@ukr.net

The peculiarities of the structure and phase composition of the high-entropy alloy of the TiCrFeMnSiC system obtained from the powder mixture of ferrotitanium, ferrochrome and ferrosilicon-manganese ferroalloys are considered in the work. The technological scheme of alloy production included joint grinding of the mixture in a planetary mill, consolidation of the blanks, their heating to 1100 °C, hot forging on the dugostator press and subsequent annealing of hot-forged samples at 1200 °C. According to the results of X-ray analysis of the obtained alloy, it was found that the main phase of the alloy is the BCC phase with the parameter of the cubic lattice $a = 0.2868$ nm, which is a solid solution based on alloying components of the original charge. The phase composition of the composite also recorded titanium carbide TiC with FCC lattice with the parameter $a = 0.4319$ nm, which corresponds to a stoichiometric composition of about $\text{TiC}_{0.6}$ and a small amount of FCC phase of iron-chromium carbide $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ with lattice parameter $a = 1.0645$ nm. The material has a high hardness (up to 60-61 HRC), which can provide high resistance of this multicomponent alloy.

Keywords: high-entropy alloy, powder metallurgy, hot forging, ferroalloy, microstructure, crystal lattice, phase, carbide.