

## PHASE TRANSFORMATIONS

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 62.20.Qp, 65.40.gd, 81.40.Pq

### Фазовий склад та зносостійкість високоентропійних сплавів $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$

О. М. Мисливченко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Академіка Кржижановського, 3,  
03142 Київ, Україна*

Роботу присвячено дослідженню фазового складу і сухої абразивної зносостійкості високоентропійних сплавів  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$ . В експерименті використовували стопи  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  (де  $x = 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0$  в мольному співвідношенні), отримані методом дугової плавки. Стопи з вмістом хрому від 0 до 1 моль складаються з простих твердих розчинів, при подальшому збільшенні вмісту хрому утворюється інтерметалева сигма-фаза зі структурою типу FeCr. Мала втрата ваги сплавів  $\text{Cr}_2\text{MnFeCoNiCu}$  і  $\text{Cr}_3\text{MnFeCoNiCu}$  при випробовуванні на зносостійкість пояснюється наявністю в їх структурі інтерметалевої фази.

**Ключові слова:** високоентропійний сплав, фазовий склад, зносостійкість, сигма-фаза, твердість.

The work is devoted to the investigation of the phase composition and dry abrasive wear resistance of  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  high-entropy alloys. In the experiment, the alloys of the  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  system (where  $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$  in molar ratio) obtained by the arc melting method are used. Alloys with a chromium content of 0 to 1 in molar ratio consist of simple solid solutions; with further increase in the chromium content an intermetallic sigma-phase with a structure of the FeCr type is formed. The low mass loss of  $\text{Cr}_2\text{MnFeCoNiCu}$  and  $\text{Cr}_3\text{MnFeCoNiCu}$  alloys in the wear resistance test is explained by the presence of an intermetallic phase in their structure.

Corresponding author: Oleksandr Mykolayovych Myslyvchenko  
E-mail: [zvyagina47@gmail.com](mailto:zvyagina47@gmail.com)

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. M. Myslyvchenko, Phase Composition and Wear Resistance of  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  High-Entropy Alloys, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 7: 889–896 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.07.889](https://doi.org/10.15407/mfint.41.07.889).

**Key words:** high-entropy alloy, phase composition, wear resistance, sigma-phase, hardness.

Работа посвящена исследованию фазового состава и сухой абразивной износостойкости высокоэнтروпийных сплавов  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$ . В эксперименте использовались сплавы системы  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  (где  $x = 0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0$  в молярном соотношении), полученные методом дуговой плавки. Сплавы с содержанием хрома от 0 до 1 мольных долей состоят из простых твёрдых растворов, при дальнейшем увеличении содержания хрома образуется интерметаллическая сигма-фаза со структурой типа  $\text{FeCr}$ . Малые потери массы сплавов  $\text{Cr}_2\text{MnFeCoNiCu}$  и  $\text{Cr}_3\text{MnFeCoNiCu}$  при испытании на износостойкость объясняются наличием в их структуре интерметаллической фазы.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, фазовый состав, износостойкость, сигма-фаза, твёрдость.

*(Отримано 6 вересня 2018 р.; остаточн. варіант — 18 лютого 2019 р.)*

## 1. ВСТУП

У 2004 році тайванським професором Дж.-В. Йехом було опубліковано першу роботу по високоентропійних стопах (ВЕСах), в якій пояснено концепцію ВЕСів, дано їм визначення і представлено експериментальні результати [1]. Оскільки ВЕСи володіють низкою перспективних властивостей, такими як — жароміцність, жаростійкість, пластичність, зносостійкість [2–5], то даний напрямок металознавства активно розвивається і в наш час. Дж.-В. Йехом у своїй першій роботі за об'єкт дослідження було обрано еквіатомний стоп  $\text{CuCoNiCrAlFe}$ . У наступних роботах Дж.-В. Йех та його послідовники займалися модифікацією хімічних складів ВЕСів, оскільки це дозволяє керувати їх фазоутворенням і, відповідно, одержувати необхідні властивості.

Як відомо, хром є відносно дешевим елементом-металом і досить широко розповсюдженим у земній корі. Його широко використовують у сталях як легуючий елемент. Хром у сталі призводить до підвищення її міцності, стійкості до окислення, корозії та зносостійкості. Згідно літературних даних, у досліджених хромвмісних ВЕСах збільшення вмісту хрому призводить до збільшення кількості твердого розчину на основі фази зі структурою ОЦК і, відповідно, до росту твердості, оскільки ОЦК-фазова складова має вищу твердість, ніж ГЦК [6]. Аналіз літературних джерел показав, що дані з впливу хрому на фазоутворення та зносостійкість мають обмежений характер. У даній роботі за базовий стоп обрано  $\text{MnFeCoNiCu}$ , а хром додавався в нього з метою вивчення впливу даного елемента на фазоутворення, твердість та зносостійкість. За основу було обрано стоп  $\text{MnFeCoNiCu}$  з двох основних причин: по-перше, хром знаходиться у тому ж пері-

оді, що і решта елементів стопу, це дозволяє виключити енергетичний дисбаланс при об'єднанні електронів у сплаві; по-друге, за розміром атом хрому досить близький до інших елементів стопу, що виключає вплив додаткового фактору — розмірної невідповідності.

## 2. МЕТОДИКА

Стопи виплавляли у дуговій печі переплавом шихти масою 30 г, чистота компонентів якої складала понад 99,9%. Плавлення відбувалося вольфрамовим невитратним електродом, на мідній водоохолоджуваній подині з використанням титанового геттеру. Плавлення та охолодження проводили в атмосфері чистого аргону. Злитки переплавляли 6–7 разів для гомогенізації складу, розплав охолоджували зі швидкістю 80–100 К/с. На етапі аналізу структури зразків був зроблений рентгеноструктурний аналіз на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням монохроматичного  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta = 28\text{--}88^\circ$ . Крок сканування складав  $0,05^\circ$ , час експозиції у точці 3 секунди. Обробку результатів виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових PowderCell 2.4.

Випробування на суху абразивну зносостійкість проводили на рухомій стрічці наждачного паперу P120 SiC (розмір зерен основної фракції 100–125 мкм), застосовуючи пристрій наведений на рис. 1.

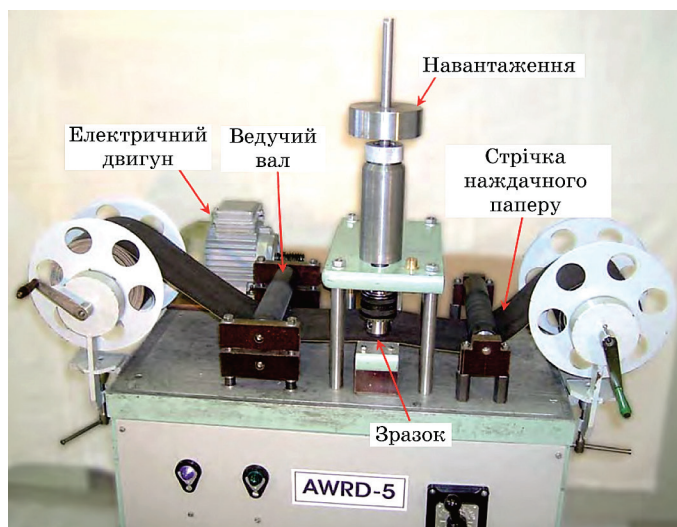


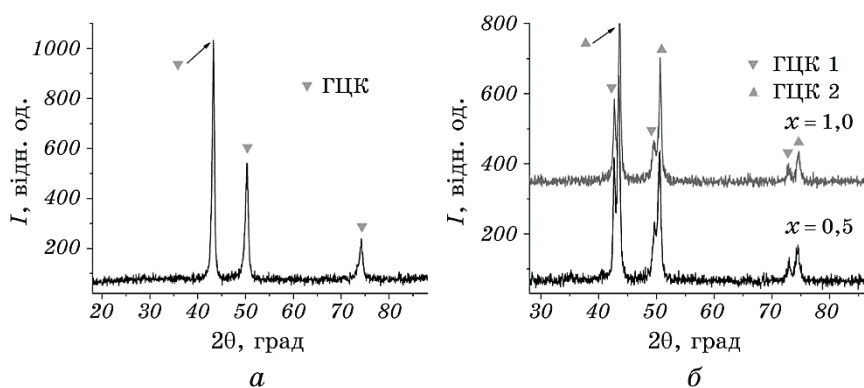
Рис. 1. Пристрій для випробувань зразків на суху абразивну зносостійкість.

Fig. 1. Device for testing samples on dry abrasive wear resistance.

Швидкість неперервного руху стрічки становила 0,35 м/с, а контрольна довжина дорівнювала 20,0 м. Навантаження становило 50 Н (5,1 кг). Робоча площа кожного зразка дорівнювала 78,5 мм<sup>2</sup>.

### 3. ОТРИМАНІ ДАНІ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенограми стопів  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  (де  $x = 0, 0,5, 1,0$  моль) представлено на рис. 2. Вихідний стоп  $\text{MnFeCoNiCu}$  містить лише одну ГЦК-фазову складову з періодом ґратниці  $a = 3,6322$ . При додаванні 0,5 моля хрому до стопу  $\text{MnFeCoNiCu}$  відбувається утворення двох фазових складових ГЦК 1 та ГЦК 2, що мають періоди ґратниці  $a = 3,6021$  і  $a = 3,6632$  відповідно. Згідно даних рентгеноструктурного аналізу домінуючою є ГЦК 1-фазова складова, її вміст у стопі складає 72% мас. На дифрактограмі від еквіатомного стопу спостерігаються ті ж самі фази, що і у стопі  $\text{Cr}_{0,5}\text{MnFeCoNiCu}$ . Співвідношення між цими фазами не змінилося, проте їх періоди ґратниць



**Рис. 2.** Рентгеноструктурний аналіз системи  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  в залежності від вмісту хрому:  $a — x = 0$ ,  $b — x = 0,5$  та  $x = 1,0$ .

**Fig. 2.** Diffraction patterns of alloys of the  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  system depending on the chromium content:  $a—x = 0$ ,  $b—x = 0.5$  та  $x = 1.0$ .

**ТАБЛИЦЯ 1.** Хімічний склад ГЦК 1- та ГЦК 2-фазової складової стопу  $\text{CrMnFeCoNiCu}$  згідно роботи [7].

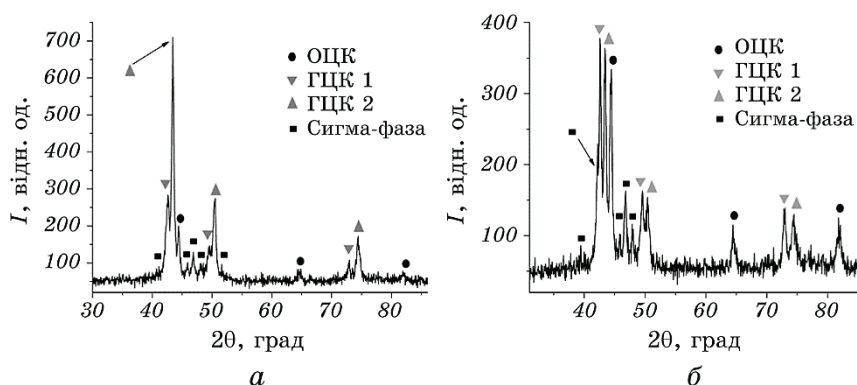
**TABLE 1.** The chemical composition of the f.c.c. 1- and f.c.c. 2-phases of the  $\text{CrMnFeCoNiCu}$  alloy according to work [7].

Фаза	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
ГЦК 1	21,72	13,91	21,08	20,74	16,51	6,04
ГЦК 2	4,28	23,85	4,23	5,34	15,82	46,48

складають  $a_{\text{ГЦК1}} = 3,6087$  та  $a_{\text{ГЦК2}} = 3,6744$ . Еквіатомний стоп даного складу в литому стані вже був досліджений раніше в роботі [7]. Судячи з мікроструктури, наведений у цій роботі, ГЦК 1-фазова складова є дендритом, а ГЦК 2 — міждендритною областю. Згідно даних локального хімічного аналізу ГЦК 1 збагачена Cr, Fe та Co, а ГЦК 2 майже на половину складається з міді (табл. 1). Такий перерозподіл елементів обумовлено ймовірно тим, що мідь з хромом, залізом та кобальтом мають високі позитивні значення попарних ентальпій змішування (12, 13 та 6 кДж/моль відповідно).

Подальше збільшення вмісту хрому призводить до суттєвої зміни фазового складу. Оскільки додавання 2-мольних часток хрому знижує середню електронну концентрацію стопу (ВЕС) MnFeCoNiCu з 9 ел./ат. до 8,14 ел./ат., а ВЕС ГЦК твердого розчину не може бути менше 8,2 ел./ат. [8–9], то у стопі Cr<sub>2</sub>MnFeCoNiCu рентгенографічно зафіксовано три тверді розчини (ГЦК 1, ГЦК 2, ОЦК) та сигма-фазу типу FeCr (рис. 3).

Масовий вміст фазових складових у стопі наведено у табл. 2. По-



**Рис. 3.** Рентгеноструктурний аналіз системи Cr<sub>x</sub>MnFeCoNiCu в залежності від вмісту хрому: *а* —  $x = 2,0$ , *б* —  $x = 3,0$ .

**Fig. 3.** Diffraction patterns of alloys of the Cr<sub>x</sub>MnFeCoNiCu system depending on the chromium content: *а*— $x = 2,0$ , *б*— $x = 3,0$ .

**ТАБЛИЦЯ 2.** Вміст фаз у стопях Cr<sub>2</sub>MnFeCoNiCu та Cr<sub>3</sub>MnFeCoNiCu.

**TABLE 2.** Phase content in Cr<sub>2</sub>MnFeCoNiCu and Cr<sub>3</sub>MnFeCoNiCu alloys.

Стоп	Вміст фаз, % мас.			
	ГЦК 1	ГЦК 2	ОЦК	Сигма-фаза
Cr <sub>2</sub> MnFeCoNiCu	56	20	7	17
Cr <sub>3</sub> MnFeCoNiCu	23	29	19	29

дальше збільшення вмісту хрому до 3 моль призводить лише до зміни вмісту вже зазначених фаз (табл. 2).

На рисунку 4 представлено експериментальні значення виміру твердості за Віккерсом досліджуваних стопів. Як і очікувалося, найвищою твердістю має стоп з максимальним вмістом сигма-фази  $\text{Cr}_3\text{MnFeCoNiCu}$ , найнижчу — однофазний ГЦК-стоп  $\text{MnFeCoNiCu}$ .

Отже, у стопах даної системи реалізується не тільки твердорозчинне зміцнення, а й зміцнення за рахунок виділення інтерметалевих фаз.

Для оцінки зносостійкості проведено випробовування на суху абразивну зносостійкість. Результати випробувань наведено на рис. 5. Стійкість при зношуванні оцінювали за зміною маси зразків. Точ-

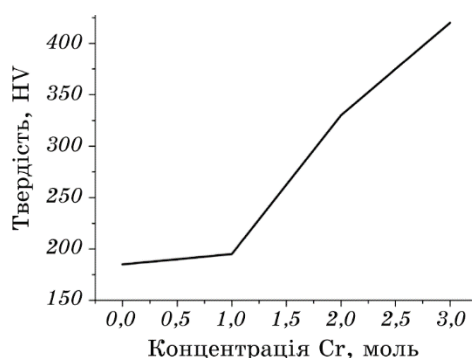


Рис. 4. Концентраційна залежність твердості стопів системи  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$ .

Fig. 4. Variation of hardness for alloys of the  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  system.

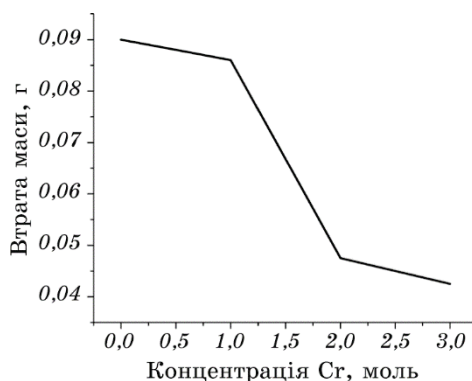


Рис. 5. Концентраційна залежність втрати ваги при випробовуванні на зносостійкість для стопів системи  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$ .

Fig. 5. Loss of mass of samples of alloys of the  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  system depending on the chromium content during wear resistance test.

ність зважування на аналітичних вагах становила  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  г.

З приведених даних на рис. 4–5 видно, що збільшення вмісту хрому в стопах системи  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  спричинює підвищення їх твердості та зносостійкості, а утворення інтерметалевої сигма-фази в стопі  $\text{Cr}_2\text{MnFeCoNiCu}$  та  $\text{Cr}_3\text{MnFeCoNiCu}$  — до різкого зменшення зносу (рис. 5). Випробовування на зносостійкість не викликало змін фазового складу досліджуваних стопів.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено вплив хрому на фазовий склад, твердість та зносостійкість ВЕСів  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$  у литому стані. Додавання Cr значно впливає на фазовий склад системи  $\text{Cr}_x\text{MnFeCoNiCu}$ , який змінюється від початкового однофазного (ГЦК) до чотирьохфазного (ГЦК 1 + ГЦК 2 + ОЦК + сигма-фаза).

Стопи  $\text{Cr}_2\text{MnFeCoNiCu}$  та  $\text{Cr}_3\text{MnFeCoNiCu}$  мають високі значення твердості і зносостійкості та перспективу практичного використання в якості зносостійких покриттів. Високі показники зносостійкості даних стопів обумовлені наявністю в їх структурі інтерметалевої сигма-фази типу FeCr.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, Iss. 5: 299 (2004).
2. M. V. Demchenko, O. P. Gaponova, O. M. Myslyvchenko, B. Antoszewski, and M. M. Bychenko, *J. Eng. Sci.*, **5**, Iss. 1: 11 (2018).
3. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**, Iss. 9: 1758 (2010).
4. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, А. Д. Костенко, *Наноструктурне матеріалознавство*, № 2: 63 (2013).
5. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Н. И. Даниленко, В. Н. Назаренко, *Вопросы атомной науки и техники*, № 2: 178 (2015).
6. C.-C. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, and H.-C. Chen, *Mater. Lett.*, **61**, Iss. 1: 1 (2007).
7. X. Xian, L. Lin, Z. Zhong, C. Zhang, C. Chen, K. Song, J. Cheng, and Y. Wu, *Mater. Sci. Eng., A*, **713**: 134 (2018).
8. V. F. Gorban', N. A. Krapivka, and S. A. Firstov, *Phys. Met. Metallogr.*, **118**, Iss. 10: 970 (2017).
9. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский, *Вестник Тамбовского гос. ун-та*, **18**, вып. 4: 1938 (2013).

#### REFERENCES

1. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau,

- and S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, Iss. 5: 299 (2004).
2. M. V. Demchenko, O. P. Gaponova, O. M. Myslyvchenko, B. Antoszewski, and M. M. Bychenko, *J. Eng. Sci.*, **5**, Iss. 1: 11 (2018).
  3. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**, Iss. 9: 1758 (2010).
  4. S. A. Firstov, V. F. Gorban, N. I. Danylenko, M. V. Karpets, and A. D. Kostenko, *Nanostructure Materialoznavstvo*, No. 2: 63 (2013) (in Ukrainian).
  5. S. A. Firstov, V. F. Gorban, N. A. Krapivka, N. I. Danilenko, and V. N. Nazarenko, *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki*, No. 2: 178 (2015) (in Russian).
  6. C.-C. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, and H.-C. Chen, *Mater. Lett.*, **61**, Iss. 1: 1 (2007).
  7. X. Xian, L. Lin, Z. Zhong, C. Zhang, C. Chen, K. Song, J. Cheng, and Y. Wu, *Mater. Sci. Eng., A*, **713**: 134 (2018).
  8. V. F. Gorban', N. A. Krapivka, and S. A. Firstov, *Phys. Met. Metallogr.*, **118**, Iss. 10: 970 (2017).
  9. S. A. Firstov, V. F. Horban', N. A. Krapivka, and E. P. Pechkovskiy, *Vestnik Tambovskogo Gos. Un-ta*, **18**, Iss. 4: 1938 (2013) (in Russian).