

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 62.20.fg, 66.10.cg, 68.08.-p, 81.20.Vj, 81.30.Fb

## **Структура високоентропійних прилютків і лютованих швів на основі перехідних *d*-металів**

С. В. Максимова, В. Е. Сухоярський

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,  
вул. Казимира Малевича, 11,  
03150 Київ, Україна*

Удосконалення та прогрес в області створення конструкцій відповідального призначення в різних галузях промисловості спонукає наукову спільноту до вдосконалення та розробки нових матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, які поєднують високу міцність, твердість з високою пластичністю за кімнатної та підвищених температур, корозійну стійкість та інші важливі фізико-механічні властивості. Постійний пошук і фундаментальні дослідження в даній області привели до появи нового унікального класу матеріалів — високоентропійних сплавів — складних багатокомпонентних систем, які мають високий ентропійний фактор і характеризуються (переважно) структурою твердих розчинів. В останні роки велику увагу приділяють не тільки розробці конструкційних високоентропійних матеріалів, а й створенню високоентропійних прилютків, які застосовують для одержання нероз’ємних з’єднань шляхом лютування. В даному огляді представлено структуру високоентропійних прилютків (на основі перехідних *d*-елементів) з однофазною структурою твердого розчину, евтектичною, які сумісні з основним металом і забезпечують необхідний температурний інтервал лютування, хороший рівень його змочування та механічні характеристики лютованих з’єднанням. Розглянуто особливості формування структури лютованих з’єднань із застосуванням високоентропійних прилютків за наявності градієнту концентрацій і взаємних дифузійних процесів на міжфазній межі й одержання високоентропійних кристалічних структур у лютованих з’єднаннях.

Corresponding author: Svitlana Vasylivna Maksymova  
E-mail: maksymova.svitlana15@ukr.net

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,  
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. V. Maksymova and V. E. Sukhoyars’kyi, Structure of High-Entropy Solders and Soldered Seams Based on Transition *d*-Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 75–93 (2023) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.45.01.0075](https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0075)

ному шві.

**Ключові слова:** високоентропійний прилюток, лютування, лютований шов, мікроструктура, твердий розчин, евтектика, дифузія.

Improvement and progress in the field of creating structures with a responsible purpose in various branches of industry prompts the scientific community to improve and develop new materials with increased operational characteristics, which combine high strength, hardness with high plasticity at room and elevated temperatures, corrosion resistance and other important physical and mechanical properties. Permanent search and fundamental research in this area led to the emergence of a new unique class of materials—high-entropy alloys—complex multicomponent systems, which have a high entropy factor and are characterized mostly by the structure of solid solutions. In recent years, great attention is paid not only to the development of structural high-entropy materials, but also to the creation of high-entropy solders, which are used to obtain non-separable joints by brazing. This review presents the structure of high-entropy solders based on transition *d*-elements with a single-phase structure of a solid solution, eutectic, which are compatible with the base metal and provide the necessary temperature range of brazing, a good level of its wetting and mechanical characteristics of the soldered joints. The peculiarities of formation of the structure of soldered joints, when using a high-entropy solder, in the presence of a concentration gradient and mutual diffusion processes at the interphase boundary and with obtaining high-entropy crystal structures in the soldered seams are considered.

**Key words:** high-entropy solder, brazing, soldered seam, microstructure, solid solution, eutectic, diffusion.

*(Отримано 15 вересня 2022 р.; остаточн. варіант — 8 листопада 2022 р.)*

## 1. ВСТУП

Однією з актуальних завдань сучасного металознавства є створення нових металічних матеріалів з підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками, які зумовлені хемічним складом та структурним станом. Тому одержання таких матеріалів вимагає значної уваги і нових підходів при їх проектуванні. Постійний пошук і фундаментальні дослідження наукової спільноти в даній області привели до появи нового унікального класу матеріалів — високоентропійних стопів (ВЕС), складних багатокомпонентних систем, які мають високий ентропійний фактор і містять щонайменше п'ять елементів (а зазвичай їх кількість становить близько десяти і більше), але концентрація жодного з яких не перевищує 35 ат.% [1]. На відміну від традиційних стопів, які мають один чи два базових компонента, а всі інші відіграють роль легувальних домішок, у високоентропійних стопах немає «одного хазяїна», тобто не можна сказати, що це стоп на основі якогось конкретного еле-

менту [2].

У даній роботі представлено огляд літературних даних з високоентропійних прилутків на базі  $d$ -елементів, які характеризуються (в вихідному стані) структурою твердого розчину або евтектики. Показано особливості формування структури швів в умовах високотемпературного лютування за наявності градієнта концентрацій і взаємних дифузійних процесів на міжфазній межі прилуток–основний метал.

## 2. КЛАСИФІКАЦІЯ СТОПІВ ЗА ЕНТРОПІЄЮ ЗМІШАННЯ

Наразі створено низку високоентропійних стопів на базі різних систем: FeCoNiCrMn [3], CrMnFeCoNi, CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu [4], FeCrNiCoMnAl, TiZrHfNbTa [5], AlCrFeCoNiCu [6], TiZrVCrNiCuFeSnSi, CrMoVTaTiNiNbSi, NbCrAlTiZrSi, TiSiAlX [2, 6], AlCrFeCoNiCu, AlCuCrFeSi, AlCuCrSiMnTi, AlCuFeCrMnNiMg та інших [1–9]. Вони характеризуються унікальними механічними властивостями: високою пластичністю, твердістю, міцністю при підвищеній (криогенній) температурі, корозійною стійкістю, дрібнодисперсною структурою і покращеними ливарними властивостями [6–9].

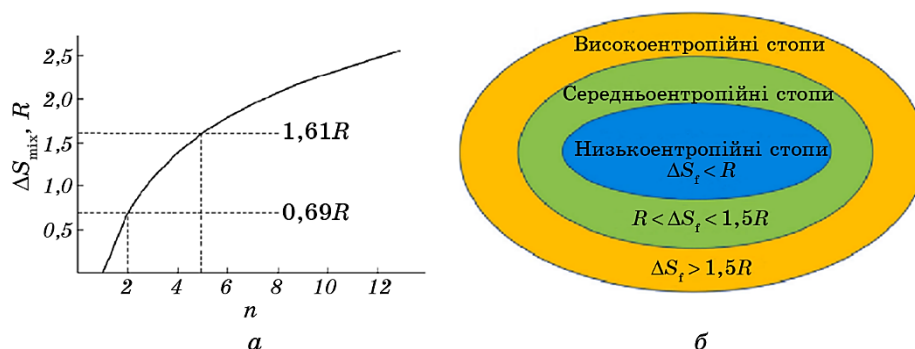
З фізичної точки зору багатокомпонентний стоп буде високоентропійним, якщо його ентропійний фактор  $T\Delta S$  (за формулою Гіббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) більший, ніж ентальпія утворення ( $\Delta H$ ) найстійкішого хемічного з'єднання в подвійних та потрійних діяграмах стану елементів, що утворюють дану систему [1]. Як правило, одержання таких матеріалів базується на мінімізації енергії Гіббса, що є найпоширенішою методою прогнозування термодинамічних фаз, які мають мінімум енергії. Інтерметалідні фази характеризуються низькою ентропією і високою ентальпією утворення в порівнянні з твердими розчинами [10]. А в енергії Гіббса випадкових твердих розчинів переважає конфігураційна ентропія, яка розраховується за формулою [10]:

$$S = -R \sum x_i \ln x_i,$$

де  $S$  — конфігураційна ентропія,  $x_i$  — молярна доля елементу  $i$ ,  $R$  — газова постійна.

З формули випливає, що збільшення конфігураційної ентропії може бути досягнуто за рахунок збільшення кількості складових елементів з еквімолярним співвідношенням (рис. 1, *a*).

При класифікації за ентропією змішання багатокомпонентні стопи поділяють на низько-, середньо- і високоентропійні (рис. 1, *б*). Максимальна конфігураційна ентропія 5-елементного ВЕС становить  $1,61R$  (для еквімолярного стопу), але мінімальне значення —  $1,39R$  (для стопу з 5% А, 5% В, 20% С, 35% D і 35% E) [12–14].



**Рис. 1.** Зміна ентропії змішання еквіатомового стопу в залежності від кількості складових елементів (а) і умовна схема класифікації високоентропійних стопів (б) [11, 12].

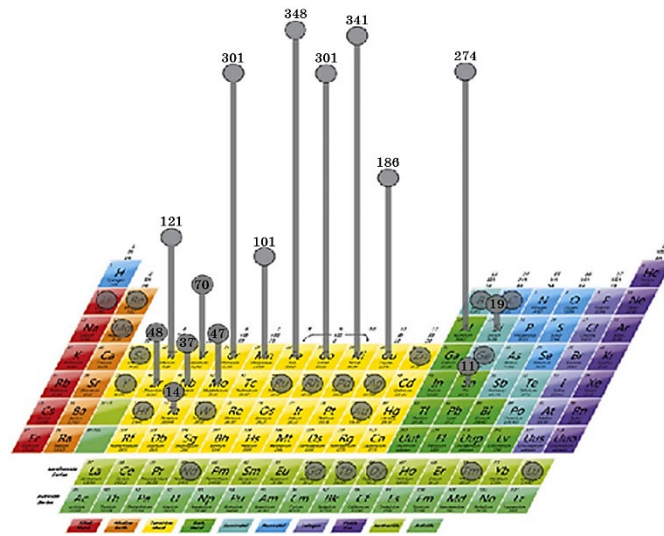
**Fig. 1.** Change in the entropy of mixing of an equiatomic alloy depending on the number of constituent elements (a) and a conventional classification scheme for high-entropy alloys (б) [11, 12].

До середньоентропійного належить трикомпонентний еквіатомний стоп CrCoNi з однофазною структурою твердого розчину (ГЦК-ґратницею). Він характеризується високою міцністю за кімнатної температури (1 ГПа), а при криогенній температурі вона підвищується до 1,3 ГПа [15].

За визначенням Mirachle [16] є низка основних елементів, які найбільш часто використовують для створення ВЕС (рис. 2).

### 3. СТРУКТУРА ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СТОПІВ НА БАЗІ d-ЕЛЕМЕНТІВ

Структура високоентропійних еквіатомних стопів характеризується наявністю твердих розчинів, що мають ОЦК- або ГЦК-ґратницю, яка дуже часто спотворена, що і забезпечує стопу унікальні властивості. Відомо [10], що наявність ГЦК-ґратниці сприяє високій пластичності, але не забезпечує достатньо високу плинність і твердість на противагу ОЦК-ґратниці. Формування структури твердих розчинів і відсутність інтерметалідних фаз в стопах зумовлені високою ентропією змішання за еквімолярної або майже еквімолярної пропорції, що є основною концепцією, яка лежить в основі створення ВЕС [10, 13, 17, 18]. Наявні класичні правила утворення твердих розчинів (за Юм-Розері) дещо розширені при одержанні високоентропійних стопів, в яких кожен атом складового елементу має рівну ймовірність зайняти любе положення в кристалічній ґратниці. Згідно [7] є 3 основні принципи утворення твердих розчинів в ВЕСах: для одержання високої ентропії змішання необхідно, щоб число



**Рис. 2.** Статистика використання хімічних елементів в багатокомпонентних високоентропійних стопах [16].

**Fig. 2.** Statistics of various elements used in multiple HEA compositions [16].

складових елементів було не менше п'яти; максимальна різниця атомових радіусів елементів має не перевищувати 12% ;

$$\delta = 100 \left( \sum_{i=1}^n c_i \left( 1 - \frac{r_i}{r} \right) \right)^{1/2},$$

звідки середній радіус дорівнює  $r = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ ,  $c_i$  — концентрація  $i$ -го

елементу,  $r_i$  — радіус  $i$ -го елементу; ентальпія змішання має змінюватися в діапазоні від  $-40$  до  $10$  кДж·К·моль $^{-1}$ ,

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \text{ звідки } \Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}},$$

$4\Delta H_{\text{mix}}^{\text{AB}}$  — ентальпія змішання бінарного рідкого еквіатомового стопу АВ.

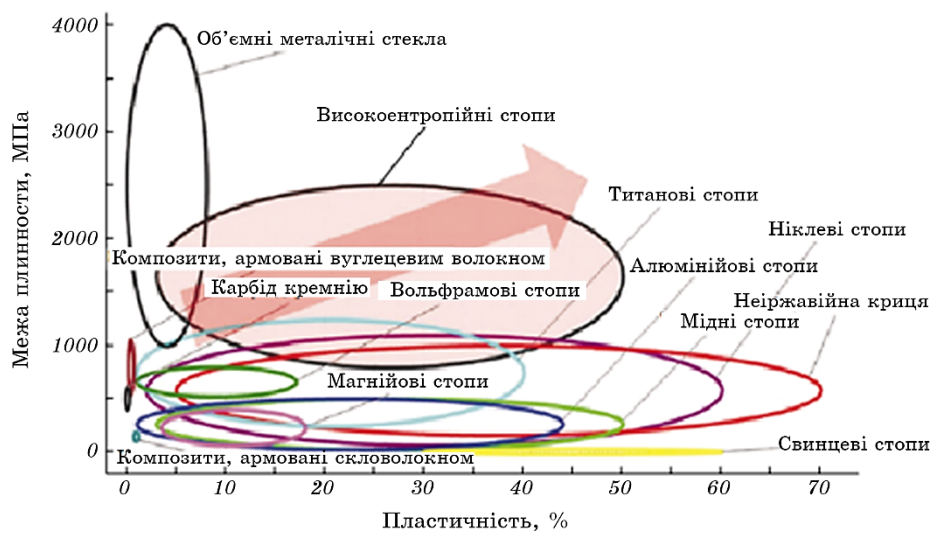
До не менш важливої характеристики належить електронегативність, яка має бути теж близькою для хімічних елементів, що входять до складу високоентропійного стопу [14].

На сьогодні частина науковців прийшла до висновку, що ВЕС не обов'язково має бути твердим розчином. Критична аналіза і вивчення основних ефектів в високоентропійних стопах (ентропії змішання, спотворення ґратниці, в'ялої дифузії і ефекту коктейлю)

привів до розширення нееквіатомового простору і до класифікації таких стопів із урахуванням композиційних і мікроструктурних підходів та до появи загального терміну — «комплексні концентровані стопи» (латуні, бронзи, а також евтектичні високоентропійні) [17]. Наразі ентропія змішання не є достатньою і необхідною умовою фазоутворення високоентропійних стопів і в структурі високоентропійного стопу допускається присутність незначної кількості часточок інших фаз. Відповідно і розширився перелік основних параметрів, за якими можна класифікувати ВЕС [17]: мікроструктурою (нанокристалічною, аморфною, або полікристалічною (яка може бути однофазною або багатофазною і може містити незначну кількість фаз Лавеса ( $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ), сигма-фази (типу  $FeCr$ ) мю-фази (типу  $Fe_7Mo_6$ ),  $R$ -фази (типу  $Mo_3Fe_5Cr_2$ ); кристалічною ґратницею (ГЦК, ОЦК, ГЦП), складовими елементами, наприклад,  $d$ -перехідними металами (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti та V) [19], тяжкотопкими металами (для високотемпературного застосування), легкими елементами, дорогоцінними металами та за густиною. При класифікації ВЕС за мікроструктурою визначено, що висока конфігураційна ентропія також сприяє формуванню аморфної мікроструктури в об'ємному аморфному склі [20, 21]. Одержанню високоентропійного еквіатомового стопу  $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$  в аморфному стані сприяє той факт, що складові елементи характеризуються аналогічною хемічною природою, їхні атомові радіуси мало відрізняються і з п'яти складових елементів, щонайменше два мають однакові величини [21].

До найбільш досліджених відноситься однофазний стоп Кантора  $CoCrFeMnNi$  з ГЦК-ґратницею, що має високу ентропію змішання і містить  $d$ -перехідні метали [19], які застосовуються при виготовленні багатьох інших стопів.

Відомо, що фазовий склад двокомпонентних стопів визначають бінарні діаграми стану металевих систем, але при визначенні фазового складу багатокомпонентних систем (ВЕС) виникають труднощі. Оскільки, повністю досліджені четверні і п'ятірні системи металів зустрічаються не часто, тому при створенні ВЕС активно користуються екстрапольованими діаграмами, які одержано шляхом моделювання з застосуванням методи «CALPHAD». Ймовірність формування багатофазної структури в багатокомпонентному ВЕС можлива за наявності проміжних фаз (хемічних сполук) при топленні бінарної системи. Багатофазні структури також можуть формуватися завдяки проведенню термомеханічного оброблення, що показано на стопі Кантора і стопах системи  $Al_xCoCrFeNi$  [18, 22, 23]. Аналіза властивостей різних матеріалів показує, що в багатофазних високоентропійних системах спостерігається краще поєднання механічних характеристик, в тому числі межі плинності та пластичності (рис. 3).



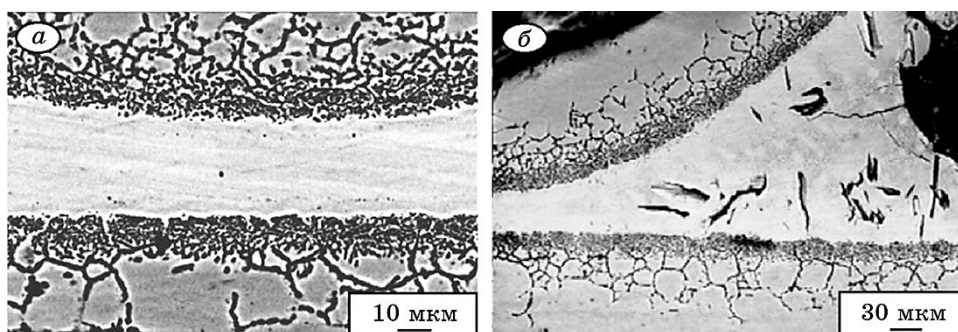
**Рис. 3.** Кореляція межі плинності та пластичності (за кімнатної температури) для різних матеріалів [24].

**Fig. 3.** Correlation of yield strength and plasticity (at room temperature) for various materials [24].

#### 4. ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ПРИЛЮТКІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ

Підвищення ефективності експлуатації конструктивних елементів в різних галузях промисловості досягається за рахунок застосування нових перспективних високоміцних і пластичних матеріалів і, відповідно, метод їх з'єднання. Тому в останні роки велику увагу приділяють не тільки розробці конструкційних високоентропійних матеріалів, а й створенню високоентропійних прилутків, які застосовують при одержанні нероз'ємних з'єднань шляхом лютування. При розробці прилутків-ВЕС виникають труднощі, які зумовлені хемічним складом, мікроструктурою, забезпеченням змочування конкретного основного металу і експлуатаційних характеристик лютованих з'єднань. До одного з важливих параметрів прилутку відноситься його температурний інтервал топлення (температура солідусу і ліквідусу), який не повинен перевищувати температуру автономного топлення основного металу і не погіршувати його вихідну структуру, а, відповідно, і фізико-механічні властивості.

Беручи до уваги основну концепцію створення високоентропійних стопів [7, 13, 18], можна припустити, що висока ентропія прилутків-ВЕС буде сприяти формуванню саме твердих розчинів в лютованих швах, а не крихких інтерметалідних фаз (боридів і силіци-



**Рис. 4.** Мікроструктура центральної зони лютованого шву (а) і галтельної ділянки (б) з'єднань корозійностійкої криці 1X18H10T, одержаних із застосуванням прилутку Ni-7Cr-4,5Si-3Fe-3,2B [26].

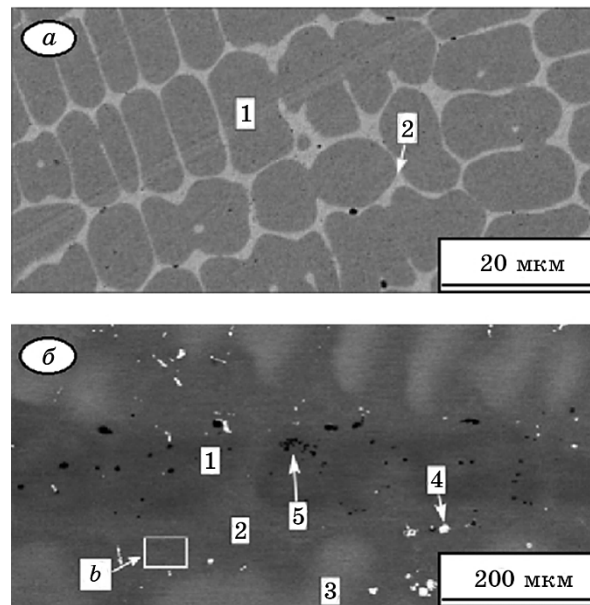
**Fig. 4.** Microstructure of the central zone of the soldered joint (a) and the fillet area (b) of the joint of corrosion-resistant steel 1X18H10T obtained using Ni-7Cr-4.5Si-3Fe-3.2B solder [26].

дів), які відносяться до небажаних складових структур і утворюються, наприклад, при лютуванні ніклевих суперстопів стандартними промисловими прилутками на базі систем Ni-Cr-B і Ni-Cr-B-Si [25, 26]. Окрім того, під час лютування за наявності градієнту концентрацій на міжфазній межі спостерігається дифузія депресанту Бору в основний метал, що приводить до утворення легкотопких евтектик (рис. 4) по межах зерен [26, 27] і до пониження пластичності й експлуатаційних характеристик лютованих з'єднань [28].

Зменшити кількість таких фаз можна шляхом застосування тривалого термічного оброблення, що значно ускладнює процес одержання з'єднань та не забезпечує повного виключення крихкої складової зі структури лютованого шву [29]. Уникнути утворення легкотопких евтектик і інтерметалідних фаз в лютованих швах можливо шляхом застосування інших хемічних елементів-депресантів: Алюмінію, Цирконію (Гафнію) при створенні багатокомпонентних прилутків на базі ніклевої системи [30] або використанням високоентропійних прилутків, які зможуть забезпечити формування структури твердого розчину в лютованому шві.

За результатами досліджень [31] встановлено, що при лютуванні ніклевого суперстопу марки Mar-M 247 еквімолярним високоентропійним прилутком CoCrCuFeNi (рис. 5, а), в якому в якості депресанту використано Галій, в металі лютованого шва формуються дві основні фази твердого розчину на основі ніклю з ГЦК-ґратницею, які характеризуються високим значенням ентропії (1,73 і 1,75R), що дає підстави віднести їх до класу високоентропійних.





**Рис. 5.** Мікроструктура приютку в вихідному стані (а) і лютованого з'єднання нікелевого суперстоу марки Mar-M 247 (б) [31].

**Fig. 5.** Microstructure of the solder in the initial state (a) and the soldered joint of Mar-M 247 nickel superalloy (b) [31].

Окрім того, по межах зерен твердого розчину спостерігаються дисперсні включення (рис. 5, б) фази на основі системи Ti-Ta та продовгуваті виділення силіцидів  $\text{Ni}_5\text{Si}$  (або  $\text{GaNi}$ ), що підтверджено мікроструктурними дослідженнями та розрахунковими методами з застосуванням програми CALPHAD [31].

Такі структурні особливості лютованих з'єднань забезпечили підвищені механічні характеристики в порівнянні з застосуванням стандартних прилуків BNi-2, BNi-5, MBF 50 (на базі систем Ni-Cr-B і Ni-Cr-B-Si). За температури лютування у  $1275^\circ\text{C}$  ( $\tau = 30$  хв.) міцність на зсув складала  $388 \pm 73$  МПа за величини зазору у 200 мкм, яку зумовлено товщиною прилутку.

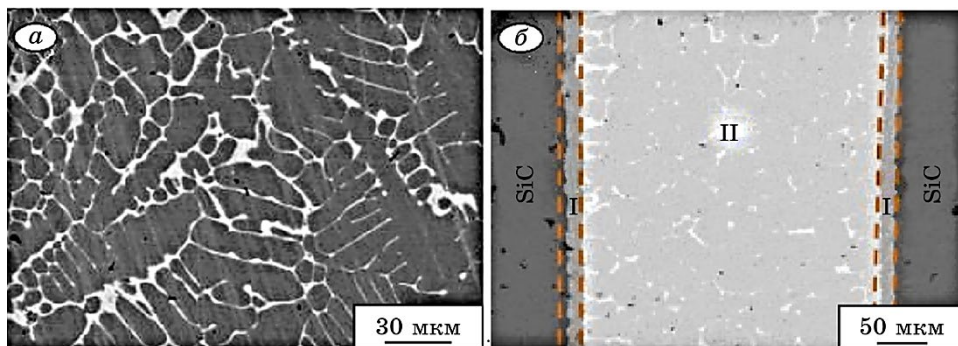
Для зменшення кількості крихких інтерметалідних фаз в лютованих з'єднаннях кераміки (SiC) застосовано високоентропійний прилук CoFeCrNiCu, який у вихідному стані теж характеризується двофазною структурою (рис. 6, а) та після лютування забезпечує формування високоентропійної структури в шві — значної кількості неупорядкованого твердого розчину з ГЦК-ґратницею [32].

На межі розділу прилук-основний матеріал формується карбід Хрому в вигляді суцільного шару. Типова мікроструктура лютованого з'єднання містить наступні ГЦК-фази — Cu (твердий роз-

чин), Si (твердий розчин) і  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (рис. 6, б). Міцність на зсув лютованого з'єднання досягла 60 МПа після лютування за температури у  $1180^\circ\text{C}$  з витримкою  $\tau = 60$  хв., що значно вище, ніж під час лютування срібним прилютком AgCuTi [32].

Слід зазначити, що за застосування прилютків системи AgCuTi температура лютування значно нижча, що корелює з механічними властивостями. Окрім того, срібні прилютки не забезпечують експлуатаційні характеристики лютованим з'єднанням за підвищеної температури, що обмежує область їх застосування.

Як показала аналіза літератури, використання високоентропійного стопу в якості прилютку не завжди гарантує одержання високоентропійного металу шва в лютованому з'єднанні. Так, за високотемпературного вакуумного лютування високоентропійним прилютком  $\text{AlCoCrFeNi}_{2,1}$  вуглецевого композиту (Cf/C, що призначений для експлуатації в екстремальних умовах за температури, вищої за  $2500^\circ\text{C}$ ) одержано гетерогенну структуру в шві та високу міцність лютованих з'єднань [33]. Завдяки легуванню базового прилютку Хромом, який має високу спорідненість до Карбону, забезпечено хороше змочування композиційного вуглецевого матеріалу з формуванням карбідів Хрому на міжфазній межі прилюток–основний матеріал, а наявність у прилютку суміші структур ГЦК і ОЦК забезпечує високу міцність (межа міцності на розтяг прилютку — 1350 МПа) і унікальну пластичність (подовження до руйнування — 15,4%) [33]. Окрім того, застосування даного прилютку сприяє зменшенню різниці коефіцієнтів термічного розширення між основним матеріалом і прилютком (пониженню залишкових



**Рис. 6.** Мікроструктура високоентропійного прилютку CoFeCrNiCu у вихідному стані (а) і лютованого шву з'єднання кераміки (SiC + SiC при  $T_{\text{л}} = 1453^\circ\text{C}$ , 60 хв. SiC) [32].

**Fig. 6.** Microstructure high-entropy CoFeCrNiCu solder in the initial state (a) and the soldered joint of ceramics (SiC + SiC at  $T_{\text{b}} = 1453^\circ\text{C}$ , 60 min SiC) (б) [32].

напружень), що позитивно впливає на механічні властивості лютуваних з'єднань. Міцність на зсув лютуваних з'єднань досягла 21,9 МПа (за температури лютування до 1440°C,  $\tau = 10$  хв.) завдяки взаємодії прилютку з основним матеріалом, заповненням мікропор і формуванню гібридної структури в металі лютованого з'єднання. Високоентропійні прилютки незалежно від їхнього структурного стану характеризуються високими механічними властивостями: евтектичний прилюток-ВЕС  $\text{AlCoCrFeNi}_{2,1}$  демонструє високі втомні властивості і високу міцність на розтяг (після холодного прокатування і наступного нагріву) завдяки формуванню ієрархічної структури і наявності зміцнювальних включень [34].

Можна мати прилюток, який у вихідному стані (до лютування) відноситься до нового класу матеріалів — ВЕСів і характеризується низкою переваг, що притаманні таким матеріалам, але в кінцевому результаті, після лютування ми одержуємо інший хемічний склад металу лютованого шва, інший фазовий стан і, відповідно, інші механічні характеристики [14, 35]. Наприклад, за лазерного лютування нікелевого суперстопу IN718 [35] високоентропійним прилютком з номінальним молярним співвідношенням  $\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Co}:\text{Fe}:\text{Mn}$  1:1:1:0,25:1,75, що має в вихідному стані структуру твердого розчину, в лютованому шві формується лютований шов, в якому кількість складових елементів збільшується з п'ятих до шістьох, що зумовлено взаємними дифузійними процесами, які протікають за температури лютування, і зміною хемічного складу металу лютованого шва [35]. Після лютування підвищується твердість лютованого шва в 3–4 рази в порівнянні з вихідним станом прилютку. Такі зміни автори пояснюють комплексним ефектом змішання («коктейлю»), спотворенням кристалічної ґратниці і дифузією. Структурні перетворення зумовлені наявністю градієнту концентрацій на міжфазній межі основний метал–прилюток і взаємними дифузійними процесами, які протікають за температури лютування, що і приводить до зміни хемічного складу та морфології металу шва.

На прикладі лютування жароміцного нікелевого суперстопу Inconel 600 високоентропійним прилютком  $\text{Fe}_5\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{35}\text{Cu}_{20}$  показано вплив витримки за температури лютування на структуру лютованого шва та міцність лютуваних з'єднань [36]. Структура основного металу Inconel 600 після лютування не змінюється і залишається однофазною, а в металі лютованого шва спостерігається сегрегація, яка виражена в більшій мірі в порівнянні з вихідним литим станом високоентропійного прилютку. При лютуванні спостерігається дифузія складових елементів прилютку Co, Cu та Mn в основний метал, а з основного Ni та Cr дифундують у метал лютованого шва. Взаємні дифузійні процеси можуть впливати не тільки на структуру і морфологію лютованого шва, а й на температурний інтервал топлення прилютку (підвищувати).

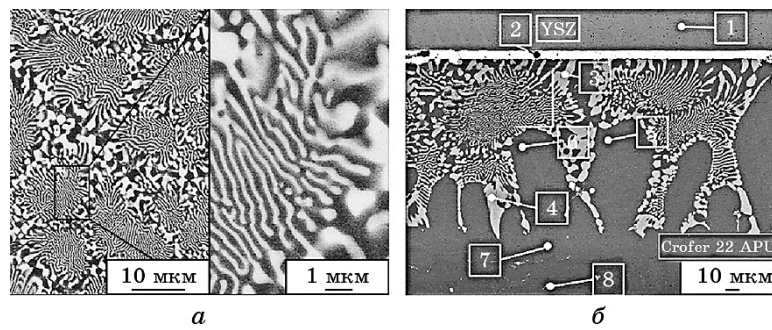
Автор показує [36], що збільшення витримки при лютуванні з 15 до 90 хв. приводить до підвищення міцності на зріз з 255 МПа до 530 МПа (за температури лютування у 1200°C, товщині прилютку у 300 мкм) і пояснює такі особливості взаємними дифузійними процесами. При збільшенні витримки в процесі лютування зменшується градієнт концентрації на міжфазній межі прилюток–основний метал, відбувається часткове розчинення прилютку, зменшення його товщини, що сприяє одержанню більш гомогенної структури в лютованому шві. Однак, треба враховувати, що наявність дифузійних і ерозійних процесів має критичне значення при лютуванні тонкостінних виробів і може негативно впливати на цілісність лютованої конструкції.

При проектуванні прилютків-ВЕС важливе значення має, з однієї сторони, ентропія змішання, а з іншої — температурний інтервал топлення, який актуальний лише для конкретної пари матеріалів, що поєднуються. Якщо вважати метал шва ВЕСом після процесу лютування, то при створенні прилютку слід враховувати складні взаємні дифузійні процеси, які будуть відбуватися при лютуванні і можуть приводити до зміни хемічного складу і морфології металу лютованого шва. Останній шлях дуже складний і наразі тяжко передбачуваний та потребує детального дослідження.

## 5. ЗАСТОСУВАННЯ ЕВТЕКТИЧНИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ПРИЛЮТКІВ

Результати вивчення високоентропійних прилютків показують, що є достатньо мало складів прилютків зі структурою твердого розчину, які б відповідали класичному визначенню ВЕС за ентропією змішання. Є низка прилютків-ВЕС на базі евтектик, які топляться за фіксованої температури і не мають температурного інтервалу топлення, що дуже важливо при лютуванні тонкостінних конструкцій. Вони перспективні для використання за високої температури завдяки мікроструктурній стабільності, відсутності сегрегації елементів, високому опору плазучості, хорошим ливарним властивостям, хорошій рідкій текучості, що забезпечує змочування основного металу. Доевтектичні або заевтектичні прилютки характеризуються певним температурним інтервалом топлення, яким можна варіювати завдяки хемічному складу складових компонентів [10, 14].

Застосування евтектичного високоентропійного прилютку  $\text{Nb}_{0,73}\text{CoCrFeNi}_{2,1}$  (рис. 7, а) за лютування корозійностійкої криці Crofer 22 APU з металізованою Гафнієм і стабілізованою Ітрієм керамікою (3YSZ) забезпечило формування бездефектних різнорідних з'єднань (рис. 7, б) [10] з гетерогенною мікроструктурою лютованого шву: реакційним шаром ( $\text{HfO}_2$ ) на міжфазній межі кераміка–



**Рис. 7.** Мікроструктура високоентропійного евтектичного прилутку  $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$  у вихідному стані (а) і після лютування (б) сталі Crofer 22 APU з керамікою (3YSZ) (б) [10].

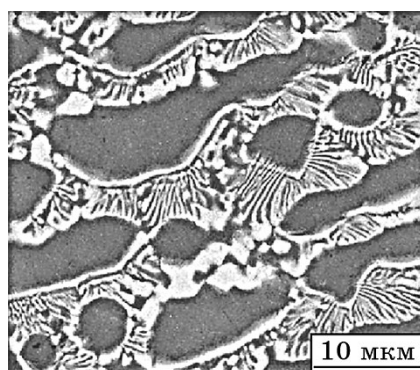
**Fig. 7.** Microstructure of high-entropy eutectic solder  $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$  in the initial state (a) and after brazing (б) Crofer 22 APU steel with ceramics (3YSZ) [10].

прилуток і евтектикою, яка містить фазу Лавеса та твердий розчин  $\text{FeCrNi}$  (що притаманно даному прилутку в вихідному стані) (рис. 7, б).

Міцність на зріз лютованих з'єднань становить  $97 \pm 7$  МПа, в той час як за застосування прилутку  $\text{AgCuTi}_3$  вона не перевищує  $\cong 52 \pm 2$  МПа. Автори [10] зазначають, що з метою уникнення інтенсивної дифузії й ерозії крицевої підкладки швидкість нагріву й охолодження становила 50 К/хв.

В зв'язку з відсутністю відповідних багатокомпонентних діаграм стану металевих систем і з метою скорочення експериментів з розробкою прилутків застосовують різні методи моделювання, які передбачають прогнозування фазового складу, температури солідусу і ліквідусу. При використанні методи «машинного навчання» (machine learning) в основу моделю включено термодинамічні дані, електронні й атомові параметри [37], які забезпечили одержання евтектичної структури в високоентропійних прилутках на базі систем  $\text{Hf}_{0.4}\text{FeCoCrMnNi}_2$  і  $\text{Nb}_{0.6}\text{FeCoCrMnNi}_2$ . Розрахунковими методами доведено, що дані прилутки містять дві структурні складові: евтектику (інтерметалід + твердий розчин) і твердий розчин (рис. 8). Даний метод прогнозування фазового складу показав високу точність і кореляцію з експериментальними даними при визначенні наявності ймовірних фаз, кристалізація яких зумовлена евтектичним перетворенням. Двофазна структура забезпечує високу міцність зі збереженням хорошої пластичності та високі втомні властивості [37].

Окрім того, вздовж лютованого шва на межі з основним металом формується реакційний шар, який містить оксид, що збагачений

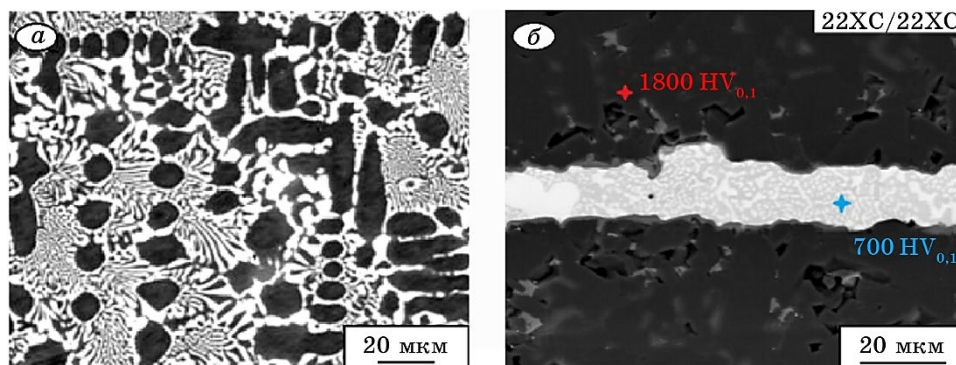


**Рис. 8.** Електронне зображення мікроструктури високоентропійного евтектичного сплаву  $\text{Hf}_{0.4}\text{FeCoCrMnNi}_2$  [37].

**Fig. 8.** Electronic image of the microstructure of the high-entropy eutectic alloy  $\text{Hf}_{0.4}\text{FeCoCrMnNi}_2$  [37].

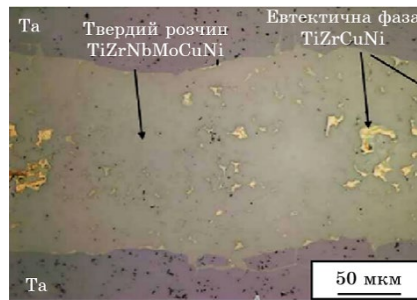
Алюмінієм, Хромом, Манганом. Хімічний склад окремих фаз лютованого шву після лютування незначно змінюється, але евтектична структура зберігається (рис. 9, б).

За результатами високотемпературної диференційної аналізи температурний інтервал топлення прилютку знаходиться в межах  $1180\text{--}1260^\circ\text{C}$ . Характеристики міцності лютованих з'єднань автори [38] не наводять, а лише показують, що процес лютування за температури  $1300^\circ\text{C}$  ( $\tau = 20$  хв.) забезпечує підвищення мікротвердості лютованого шву з  $500$  МПа (що характерно для прилютку в ли-



**Рис. 9.** Мікроструктура прилютку-БЕС  $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$  в литому стані (а) та лютованого з'єднання 22ХС + 22ХС (б) [38].

**Fig. 9.** Microstructure of solder-HEA  $\text{Nb}_{0.73}\text{CoCrFeNi}_{2.1}$  in the cast state (a) and brazing joint 22XC + 22XC (b) [38].



**Рис. 10.** Мікроструктура лютованого з'єднання танталу, яке одержано з застосуванням високоентропійного прилутку TiBrazе202 ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$ ) [14].

**Fig. 10.** The microstructure of the tantalum-brazed joint obtained using high-entropy solder TiBrazе202 ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$ ) [14].

тому стані) до 700 МПа. Очевидно, що підвищення мікротвердості зумовлено дифузійними процесами під час лютуванні [38].

Для високотемпературного використання (600–800°C) титанових стопів, молибдену та танталу створено високоентропійні прилутки: TiBrazе200Nb ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$ ,  $T_{\text{топ}} = 920\text{--}950^\circ\text{C}$ ), TiBrazе202 ( $\text{Ti}_4\text{Zr}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_1\text{Cu}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}$ ,  $T_{\text{топ}} = 1040\text{--}1060^\circ\text{C}$ ) і TiBrazе1201 ( $\text{Co}_3\text{Ni}_1\text{Si}_1\text{Mo}_1\text{Cr}_{1.3} + 6,8 \text{ ат. \% (Fe, W, B, C)}$ ,  $T_{\text{топ}} = 1120\text{--}1170^\circ\text{C}$ ) [14]. Для створення їх використовували правила Юм-Розері, які враховували різницю в атомових радіусах (не перевищувала 15%); кристалічні структури й електронегативність розчинника й елементу, який розчиняється, були близькими (або знаходилися на одному рівні). Застосування таких прилутків для лютування титану та тяжкотопких металів (Mo, Ta) приводить до збільшення міцності з'єднань на 50% у порівнянні зі стандартними прилутками [14]. Але в лютованих швах одержати одно- або двофазну мікроструктуру не завжди вдається, що зумовлено активними дифузійними процесами на міжфазній межі основний матеріал–високоентропійний прилуток і діаграмами стану металевих систем.

Лютуванням танталу високоентропійним прилутком TiBrazе202 одержано двофазну структуру в металі лютованого шву, яка утворена твердим розчином ( $\text{TiZrNbMoCuNi}$ ) з включеннями евтектичної фази ( $\text{TiZrCuNi}$ ), кількість якої є незначною (рис. 10).

## 6. ВИСНОВКИ

Дані результати свідчать про наступне: застосування високоентропійного прилутку (в вихідному стані) не гарантує одержання високоентропійної структури металу лютованого шва. Під час лютуван-



ня є комплекс інших чинників, які впливають на формування структури, морфологічні особливості та хемічний склад металу лютованого шву. Основний з них полягає у взаємних дифузійних процесах, які протікають під час лютування (або відсутні) і які зумовлені наявністю градієнту концентрацій складових елементів прилютку і основного металу на міжфазній межі та нерівноважними умовами кристалізації металу лютованого шва. Взаємна дифузія починається з перших секунд за певної температури лютування або за температури, яка нижча за температуру автономного топлення прилютку, але за умови контактної взаємодії складових елементів прилютку та металу. Кожен хемічний склад прилютку адаптований до конкретного основного матеріалу; тому прогрес в області створення нових перспективних матеріалів з унікальними фізико-механічними властивостями потребує проведення системних досліджень в області лютування з метою розробки нових присадних матеріалів для одержання надійних лютованих вузлів, які необхідні при виготовленні конструкцій в різних галузях промисловости. Дане направлення потребує проведення подальших системних досліджень з залученням сучасних математичних метод оброблення даних (термодинамічних розрахунків) для прогнозування фазового стану не тільки високоентропійних прилютків, а й структури металу лютованих швів з метою одержання лютованих з'єднань (емпіричним шляхом) з підвищеними механічними характеристиками.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
2. С. О. Фірстов, *Вісник НАН України*, **5**: 18 (2017).
3. М. П. Семенко, Р. В. Остапенко, *Журнал нано- та електронної фізики*, **10**, № 4: 04032 (2018).
4. М. О. Крапівка, Ю. П. Мазур, М. П. Семенко, С. О. Фірстов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 6: 731 (2015).
5. С. О. Фірстов, В. Ф. Горбань, М. О. Крапівка, Н. І. Даниленко, В. І. Копилов, *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*, **54**: 336 (2016).
6. М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко, М. О. Крапівка, В. Ф. Горбань, А. В. Самелюк, *Проблеми тертя та зношування*, № 2 (63): 103 (2014).
7. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russian Chem. Rev.*, **83**, No. 11: 1027 (2014).
8. J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, and J. Garcia, *J. Mater. Research Technol.*, **8**, Iss. 1: 795 (2019).
9. М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, N. Wanderka, *Журнал технической физики*, **84**: 2: 57 (2014).
10. W. Tillman, L. Wojarski, D. Stangier, M. Manka, and C. Timmer, *Welding in the World*, **64**: 1597 (2020).



11. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Materials Science Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
12. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, *High-Entropy Alloys* (Elsevier: 2019).
13. 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**, No. 5: 299 (2004).
14. A. E. Shapiro, *Proc. of Int. Conf. Brazing Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 32.
15. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Nat. Commun.*, **7**: 10602 (2016).
16. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**: 448 (2017).
17. R. S. Mishra, R. S. Haridas, and P. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. A*, **812**: 141085 (2021).
18. R. Kozak, A. Sologubenko, and W. Steurer, *J. Crystallography*, **230**, Iss. 1: 55 (2015).
19. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
20. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014).
21. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue, and J. W. Yeh, *Intermetallics*, **19**: 1546 (2011).
22. B. Gwalani, S. Gorsse, D. Choudhuri, M. Styles, Y. Zheng, R. S. Mishra, and R. Banerjee, *Acta Mater.*, **153**: 169 (2018).
23. F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E. P. George, *Acta Mater.*, **112**: 40 (2016).
24. Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao, T. F. Yang, J. P. Liu, T. T. Zuo, Y. Shang, Z. P. Lu, Y. Q. Cheng, Y. W. Zhang, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and T. Egami, *JOM*, **65**: 1848 (2013).
25. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 85.
26. С. В. Максимова, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, **40**: 70 (2007).
27. D. Luo, Y. Xiao, L. Hardwick, R. Snell, M. Way, X. S. Morell, F. Livera, N. Ludford, C. Panwisawas, H. Dong, and R. Goodall, *Entropy*, **23**: 78 (2021).
28. I. S. Malashenko, V. V. Kurenkova, A. F. Belyavin, and V. V. Trokhimchenko, *Современная электрометаллургия*, **4**: 26 (2006).
29. A. Rabinkin, *Advances in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 121.
30. S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, *Paton Welding J.*, **8**: 12 (2017).
31. W. Tillmann, T. Ullitzka, L. Wojarski, M. Manka, H. Ullitzka, and D. Wagstyl, *Welding in the World*, **64**: 201 (2019).
32. G. Wang, Y. Yang, R. He, C. Tan, M. Huttula, and W. Cao, *J. European Ceramic Society*, **40**, Iss. 9: 3391 (2020).
33. H. Xu, L. Shi, C. Lu, H. Li, Y. He, W. Chen, Y. Li, J. Yang, W. Zheng, Y. Ma, D. Wang, Z. Ding, H. Zou, and Z. Gao, *Mater. Characterization*, **179**: 111368 (2021).
34. S. Shukla, T. Wang, S. Cotton, and R. S. Mishra, *Scr. Mater.*, **156**: 105 (2018).
35. D. Bridges, S. Zhang, S. Lang, M. Gao, Z. Yu, Z. Feng, and A. Hu, *Mater. Lett.*, **215**: 11 (2017).
36. M. Gao, *Development of New High Entropy Alloys for Brazing of Ni-Base Superalloys* (Thesis of Dissert. for Master of Sci. Metall. and Mater. Engineer) (Col-

- orado: Colorado School of Mines: 2017).
37. X. S. Morell, R. Googall, E. Pickering, P. Webb, P. Rodgers, E. S. De Cambra, and L. T. Marquez, *Proc. Int. Conf. Brazing and Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 14.
  38. A. I. Gabov, A. A. Ivannikov and O. N. Sevryukov, *IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng.*, **1005**: 012012 (2020).

## REFERENCES

1. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
2. S. O. Firstov, *Visnyk NAN Ukrayiny*, **5**: 18 (2017) (in Ukrainian).
3. M. P. Semen'ko and R. V. Ostapenko, *Zhurnal Nano- ta Elektronnoyi Fizyky*, **10**, No. 4: 04032 (2018) (in Ukrainian).
4. M. O. Krapivka, Yu. P. Mazur, M. P. Semen'ko, and S. O. Firstov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 6: 731 (2015) (in Ukrainian).
5. S. O. Firstov, V. F. Horban', M. O. Krapivka, N. I. Danylenko, and V. I. Kopylov, *Mizhvuzivs'kyi Zbirnyk 'Naukovi Notatky'*, **54**: 336 (2016) (in Ukrainian).
6. M. V. Karpets', O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, M. O. Krapivka, V. F. Horban', and A. V. Samelyuk, *Problemy Tertya ta Znoshuvannya*, No. 2 (63): 103 (2014) (in Ukrainian).
7. A. D. Pogrebnyak, A. A. Bagdasaryan, I. V. Yakushchenko, and V. M. Beresnev, *Russian Chem. Rev.*, **83**, No. 11: 1027 (2014).
8. J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, and J. Garcia, *J. Mater. Research Technol.*, **8**, Iss. 1: 795 (2019).
9. M. B. Yvchenko, V. H. Pushyn, and N. Wanderka, *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*, **84**: 2: 57 (2014) (in Russian).
10. W. Tillman, L. Wojarski, D. Stangier, M. Manka, and C. Timmer, *Welding in the World*, **64**: 1597 (2020).
11. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Materials Science Forum*, **561–565**: 1337 (2007).
12. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, *High-Entropy Alloys* (Elsevier: 2019).
13. 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**, No. 5: 299 (2004).
14. A. E. Shapiro, *Proc. of Int. Conf. Brazing Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 32.
15. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E. P. George, and R. O. Ritchie, *Nat. Commun.*, **7**: 10602 (2016).
16. D. B. Miracle and O. N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**: 448 (2017).
17. R. S. Mishra, R. S. Haridas, and P. Agrawal, *Mater. Sci. Eng. A*, **812**: 141085 (2021).
18. R. Kozak, A. Sologubenko, and W. Steurer, *J. Crystallography*, **230**, Iss. 1: 55 (2015).
19. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 213 (2004).
20. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2**: 107 (2014).
21. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue, and

- J. W. Yeh, *Intermetallics*, **19**: 1546 (2011).
22. B. Gwalani, S. Gorsse, D. Choudhuri, M. Styles, Y. Zheng, R. S. Mishra, and R. Banerjee, *Acta Mater.*, **153**: 169 (2018).
23. F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E. P. George, *Acta Mater.*, **112**: 40 (2016).
24. Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao, T. F. Yang, J. P. Liu, T. T. Zuo, Y. Shang, Z. P. Lu, Y. Q. Cheng, Y. W. Zhang, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and T. Egami, *JOM*, **65**: 1848 (2013).
25. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 85.
26. S. V. Maksymova, *Adgeziya Rasplavov i Payka Materialov*, **40**: 70 (2007) (in Russian).
27. D. Luo, Y. Xiao, L. Hardwick, R. Snell, M. Way, X. S. Morell, F. Livera, N. Ludford, C. Panwisawas, H. Dong, and R. Goodall, *Entropy*, **23**: 78 (2021).
28. I. S. Malashenko, V. V. Kurenkova, A. F. Belyavin, and V. V. Trokhimchenko, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, **4**: 26 (2006) (in Russian).
29. A. Rabinkin, *Advances in Brazing* (Ed. D. P. Seculic) (Oxford Cambridge: WPL: 2013), p. 121.
30. S. V. Maksymova, V. V. Voronov, and P. V. Kovalchuk, *Paton Welding J.*, **8**: 12 (2017).
31. W. Tillmann, T. Ulitzka, L. Wojarski, M. Manka, H. Ulitzka, and D. Wagstyl, *Welding in the World*, **64**: 201 (2019).
32. G. Wang, Y. Yang, R. He, C. Tan, M. Huttula, and W. Cao, *J. European Ceramic Society*, **40**, Iss. 9: 3391 (2020).
33. H. Xu, L. Shi, C. Lu, H. Li, Y. He, W. Chen, Y. Li, J. Yang, W. Zheng, Y. Ma, D. Wang, Z. Ding, H. Zou, and Z. Gao, *Mater. Characterization*, **179**: 111368 (2021).
34. S. Shukla, T. Wang, S. Cotton, and R. S. Mishra, *Scr. Mater.*, **156**: 105 (2018).
35. D. Bridges, S. Zhang, S. Lang, M. Gao, Z. Yu, Z. Feng, and A. Hu, *Mater. Lett.*, **215**: 11 (2017).
36. M. Gao, *Development of New High Entropy Alloys for Brazing of Ni-Base Superalloys* (Thesis of Dissert. for Master of Sci. Metall. and Mater. Engineer) (Colorado: Colorado School of Mines: 2017).
37. X. S. Morell, R. Googall, E. Pickering, P. Webb, P. Rodgers, E. S. De Cambra, and L. T. Marquez, *Proc. Int. Conf. Brazing and Soldering (Oct. 3–6, 2021)* (Miami: 2021), p. 14.
38. A. I. Gabov, A. A. Ivannikov and O. N. Sevryukov, *IOP Conf. Series: Materials Sci. Eng.*, **1005**: 012012 (2020).