

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Администрация Правительства Кузбасса

Научно-образовательный центр мирового уровня «Кузбасс»

Сибирский государственный индустриальный университет

*Посвящается 100-летию
со дня рождения ректора СМИ,
доктора технических наук,
профессора Н.В.Толстогузова*

**МЕТАЛЛУРГИЯ:
ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО
«Металлургия – 2021»**

Труды

XXII Международной научно-практической конференции

10 – 11 ноября 2021 г.

Часть 1

**Новокузнецк
2021**

Редакционная коллегия

д.т.н., академик РАН Л.А. Смирнов, д.т.н., доцент А.Б. Юрьев,
д.т.н., профессор Н.А. Козырев, д.т.н., профессор Е.В. Протопопов,
д.т.н., профессор А.Р. Фастыковский, к.т.н. Е.Н. Темлянцева,
д.т.н., доцент В.В. Зимин, д.т.н., профессор А.Г. Никитин,
к.э.н., доцент Ю.С. Климашина

М 540 Металлургия : технологии, инновации, качество : труды XXII Международной научно-практической конференции. В 2 частях. Часть 1 / под общ. ред. А.Б. Юрьева, Сиб. гос. индустр. ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2021. – 326 с. : ил.

Труды конференции включают доклады по актуальным вопросам теории и наукоемким технологиям металлургических процессов, обработки металлических материалов: литейное производство, обработка давлением, термическая обработка.

ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Администрация Правительства Кузбасса
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»
АО «ЕВРАЗ ЗСМК»
АО «Русал-Новокузнецк»
АО «Кузнецкие ферросплавы»
АО «НЗРМК им. Н.Е. Крюкова»
Ляонинский университет науки и технологии, г. Аньшань, КНР
ОАО «Черметинформация»
Издательство Сибирского отделения РАН
Журнал «Известия вузов. Черная металлургия»
Журнал «Вестник СибГИУ»
Журнал «МАТЕС Web of Conferences »
Научно-образовательный центр мирового уровня «Кузбасс»
АО «Кузбасский технопарк»
Западно – Сибирское отделение Российской Академии естественных наук
Совет молодых ученых Кузбасса

улавливание монооксида кремния углеродом шихты и получение первичного нестабильного карбида кремния.

Библиографический список

1. Толстогузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов, - М.: Металлургия. 1992. - 283 с.
2. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочник. М., Металлургия, 1986, 344 с.
3. Ёлкин К.С., Зельберг Б.И., Баранцев А.Г., Крючков В.К., Ёлкин Д.К. Производство кремния. Справочник металлурга, С-Пб, МАНЭБ, 2013, 364 с.
4. Ёлкин К.С., Ёлкин Д.К. Исследования физических свойств и реакционной способности переходных фаз углеродистых восстановителей применительно к производству карбида кремния. Сб. научных статей «Совершенствование технологии и оборудования в производстве кремния и кремнистых ферросплавов», Красноярск, 2012, с. 16-18.
5. Воробьев В. П. Электротермия восстановительных процессов. — Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2009. – 270 с.
6. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск, Национальная металлургическая академия Украины, 2011, 487 с.

УДК 536. 425:539.25:669.017.15

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Громов В.Е.¹, Шлярова Ю.А.¹, Коновалов С.В.², Воробьев С.В.¹,
Семина А.П.¹, Бессонов Д.А.¹

¹*Сибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, Россия, gromov@physics.sibsiu.ru*

²*Самарский национальный исследовательский университет
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия*

Аннотация. Разработанный в начале 21 века новый класс металлических соединений – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) обладает целым комплексом уникальных физико-механических свойств. Выполнен краткий обзор работ последних 5 лет по анализу возможностей применения ВЭС в конкретных наукоемких отраслях – биомедицине, энергетике, сварочном производстве, создании новых магнитных материалов.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, применение, биомедицина, энергетика, катализаторы, магнитокалорический эффект.

POSSIBILITIES OF APPLICATION OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

Gromov V.E.¹, Shliarova Yu.A.¹, Konovalov S.V.²,
Vorobiev S.V.¹, Semin A.P.¹, Bessonov D.A.¹

¹*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia, gromov@physics.sibsiu.ru*

²*Academician S.P. Korolev Samara National Research University, Samara, Russia*

Abstract. A new class of metallic compounds - high-entropy alloys (HEA) developed early in the 21st century possesses a whole complex of unique physical and mechanical properties. A short review of scientific articles of the last 5 years on analysis of possibilities of HEA application in specific science-consuming branches - biomedicine, power engineering, welding, creation of new magnetic materials is carried out.

Key words: high-entropy alloys, application, biomedicine, power engineering, catalysts, magnetocaloric effect.

Введение.

Высокие прочностные, пластические свойства, износо- и коррозионная стойкость в широком диапазоне температур и ряд других полезных свойств предопределили возможное использование созданных в последние 20 лет ВЭС [1, 2]. Это прежде всего использование для изготовления режущих инструментов, штампов, мишеней для магнетронного распыления, диффузионных барьеров в микроэлектронике, деталей в ядерной энергетике, криогенной технике, аэрокосмической промышленности и т.п. [1, 2]. Приведенные в этих работах результаты имеют, в лучшем случае, пятилетнюю давность. В последнее пятилетие идет еще более интенсивное накопление информации о структуре, стабильности, методах получения, перспективах практического применения ВЭС. Говорить о реальном глобальном практическом использовании ВЭС пока еще рано, но анализ последних литературных данных свидетельствует о положительной тенденции возможного применения ВЭС в различных наукоемких отраслях промышленности.

В настоящем кратком обзоре выполнен анализ работ отечественных и зарубежных исследователей последних лет по изучению возможностей практического использования ВЭС.

Биомедицина

Одной из перспективных областей применения ВЭС, нитридных и карбидных покрытий на их основе является биомедицина [3]. Если основными требованиями к ВЭС являются биосовместимость и высокий уровень механических свойств, то защитные покрытия должны дополнительно обладать высокой химической стабильностью, износо- и коррозионной стойкостью в физиологических средах, отличной адгезией к осаждаемой поверхности. Покрытия $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ и $(\text{TiZrNbHfTa})\text{O}$ обладают подобными свойствами. Они не вызывают цитотоксических реакций на остеобластах. Исследования среднеэнтропийных сплавов TiZrNbMo с содержанием Ti до 65% позволили провести их успешные испытания в качестве вертлужных чашечек и бедренных костей.

Всестороннее изучение $(\text{MoTa})_x\text{NbTiZr}$ сплава показало, что изделия из него обладают отличными пластическими, прочностными и антикоррозионными свойствами. Были проведены *in vivo* испытания изделий (испытания внутри живого организма) из этого сплава, имплантированных в мышечную ткань на 4 недели. Выявлено заметное пассивное поведение в буферном фосфатном растворе и мягкая, нетоксичная реакция мышечной ткани.

ВЭС с особыми магнитными свойствами

Варьирование легирования, стехиометрического состава (соотношение Co/Cr, Fe/Cr, Ni/Cr) и термической обработки (отжиг 2-10 часов при 200 °C и 700 °C) ВЭС $(\text{Co}_{35}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}, \text{Co}_{20}\text{Cr}_5\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{20})$ позволяет разрабатывать магнитомягкие материалы на их основе [4]. При этом ВЭС с ГЦК решеткой обладают высоким значением намагниченности насыщения в отличие от сплавов с ОЦК решеткой [1], что обусловлено более высокой плотностью атомной упаковки и высоким содержанием ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni).

Особый интерес представляет ВЭС на основе редкоземельных элементов и металлов группы железа, типа YbTbDyAlM ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), обладающие магнитокалорическим эффектом [5]. Магнитное охлаждение основано на этом эффекте который проявляется в реверсивном изменении температуры магнитного материала при изменении магнитного поля. Для ВЭС переходных металлов типа $\text{Mn}_x\text{Cr}_{0,3}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,5}\text{Al}_{0,3}$ ($0.8 < x < 1.1$) с магнитокалорическим эффектом температура Кюри приближается к комнатной, что делает их исключительно привлекательными в современных рефрижераторных установках.

Применение ВЭС в энергетике

В обзорной статье китайских исследователей [6] проанализированы теоретические и экспериментальные результаты по структуре, свойствам, способам получения ВЭС с акцентом на их использование в областях, связанных с энергетикой. Остановимся на некоторых основных моментах.

Катализ

Разложение аммиака. По сравнению с традиционными Co-Mo и Ru катализаторами $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$ ($x+y = 70$) и RuRhCoNiIr катализаторы обладают более чем 10-кратной

эффективностью. Такие выдающиеся каталитические характеристики, и высокая стабильность обусловлены синергетическим эффектом ультратонкого размера частиц, однородной дисперсии, многоэлементного состава и ГЦК структуры.

Окисление ароматических спиртов. Мезопористый ВЭС $\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ обеспечивает сверхвысокую каталитическую активность аэробного окисления бензилового спирта с 98% преобразованием, достигаемым за 2 часа.

Реакция выделения H_2 (HER). По сравнению с двухфазными катализаторами ВЭС обладают повышенным сопротивлением коррозии. Кроме приведенных в таблице, следует отметить высокоэффективный высокоэнтропийный оксид $(\text{FeMgCoNi})\text{O}_x$ ($x \approx 1,2$) со сложной структурой из смеси простой кубической решетки и шпинели.

Реакция выделения O_2 (OER). Нанопористые катализаторы из ВЭС AlNiCoFeX ($X = \text{Mo, Nb, Cr}$), разработанные из наносплавов NiFe или NiCoFe , обладают высокой электрохимической стойкостью.

В последние годы отмечается интенсивное изучение возможностей создания электрокатализаторов из двойных и тройных сплавов без использования благородных металлов. Однако дальнейшее использование таких электрокатализаторов ограничено из-за слабой коррозионной стойкости. Был разработан высокоэффективный пористый CoCrFeNiMo ВЭС методом принципиально нового микроволнового спекания. Его избыточный потенциал достигает 220 мВ при плотности тока 10 mA/cm^2 , что связано с возможностью пористой структуры обеспечивать электронный перенос. Полученные методом магнетронного распыления высокоэнтропийные окисные пленки $(\text{FeCrCoNiAl}_{0,1})\text{O}_x$ обеспечивали избыточный потенциал 381 мВ и 120 часовую электролизную стабильность в щелочном растворе при плотности тока 10 mA/cm^2 .

Реакция окисления-восстановления (ORR). Нанопористые катализаторы на основе Pt (AlCuNiPtMn и AlNiCuPtPdAu) обладают высокотемпературной стабильностью (до 600 °C) и окислительно-восстановительной активностью, до 10 раз превышающей Pt/C катализаторы.

Реакция окисления метанола/этанола. Синтезированные ВЭС ($\text{Ir}_{0,19}\text{Os}_{0,22}\text{Re}_{0,21}\text{Rh}_{0,20}\text{Ru}_{0,19}$ и $\text{Ir}_{0,26}\text{Os}_{0,05}\text{Pt}_{0,31}\text{Rh}_{0,23}\text{Ru}_{0,15}$) обладают исключительной активностью и демонстрируют высокую термическую стабильность при 1500 К.

Хранение энергии

Электродные материалы для Li-ионных и Na-ионных аккумуляторов. Для литий-ионных аккумуляторов материалы на основе высокоэнтропийных оксидов могут применяться в качестве анодов и катодов. Ячейка из анода – $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$ и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ катода обеспечивала начальную емкость 446 mAh/g и 256 mAh/g после 100 циклов. Для натрий-ионных аккумуляторов отмечено 83% сохранения емкости после 500 циклов.

Суперконденсаторы. Синтезированный нанопористый AlCoCrFeNi ВЭС, используемый в качестве электрода, обладает высокой емкостью 700 F/cm^3 и циклической стабильностью (> 3000 циклов).

Диэлектрические материалы. За счет поляризации во внешнем электрическом поле высокоэнтропийные диэлектрики могут применяться в конденсаторах, мощных электронных преобразователях. Высокоэнтропийные оксиды типа $(\text{MgNiCoCuZn})_{0,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}$ обладают высокими диэлектрическими свойствами в широком диапазоне частот 100 Гц – 2,3 МГц.

Одной из перспективных областей применения ВЭС является судостроительная отрасль [7]. Клапаны, наносы, валы, винты и другие механизмы, эксплуатирующиеся в морской воде, подвержены коррозии и износу. В качестве защитных покрытий используются полимерные и керамические материалы, которые не лишены недостатков, в частности, керамические покрытия хрупкие, а полимерные имеют нестабильные размеры. Разработанное и апробированное покрытие из ВЭС $\text{AlCrFeNiW}_{0,2}\text{Ti}_{0,5}$ обладает высокой твердостью ≈ 692 HV и повышенными трибологическими свойствами [7]. Перспективы применения в аэрокосмической отрасли имеют ВЭС AlCoCrFeNiCu и AlCoCrFeNiTi , обладающие повышенными трибологическими свойствами при высоких температурах.

В широкий диапазон областей использования ВЭС попадает и сварочное производ-

ство. В современных ядерных реакторах имеется значительное число сварных соединений из разнородных материалов. К ним предъявляются высокие требования высокотемпературной (до 1025 К) структурной стабильности, антикоррозионных и механических свойств. По мнению авторов [8] решение проблемы возможно при использовании соединений из ВЭС Cantor (CoCrFeMnNi) и дуплексной нержавеющей стали полученных лазерной сварной. Предприняты попытки создания высокоэнтропийных тугоплавких сверхпроводников [4], сверхпроводников на основе редкоземельных элементов [9]. Другие области возможного использования ВЭС обобщены в монографиях и обзорах [2, 4, 5, 10]. Есть основания считать, что области применения ВЭС будут расширяться по мере разработки и создания новых составов и изучения их свойств.

Заключение

Выполнен краткий обзор работ последних 5 лет отечественных и зарубежных исследователей по применению высокоэнтропийных сплавов в различных наукоемких отраслях. Среди перспективных областей приведены биомедицина; создание материалов с особыми магнитными свойствами, в том числе обладающие магнитокалорическим эффектом; судостроение, аэрокосмическая отрасль, сварочное производство, создание сверхпроводников. Подробно проанализированы приложения ВЭС в отраслях, связанных с энергетикой. Сделан прогноз расширения областей использования ВЭС по мере создания новых составов сплавов и исследования их свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-19-00452.

Библиографический список

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218.
2. Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Рубанникова Ю.А., Перегудов О.А., Семин А.П. Высокоэнтропийные сплавы. – Новокузнецк: Полиграфист. 2021. – 179 с.
3. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 11. P. 1027–1061. <https://doi.org/10.1070/RCR4407>
4. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Е. 121. № 8. P. 807–841. DOI: 10.31857/S0015323020080094
5. Zhang Y. High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
6. Fu M., Ma X., Zhao K., Li X., Su D. High-entropy materials for energy-related applications // iScience. 2021. Vol. 24. P. 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102177>
7. Liang H., Qiao D., Miao J., Cao Z., Jiang H., Wang T. Anomalous microstructure and tribological evaluation of AlCrFeNiW0.2Ti0.5 high-entropy alloy coating manufactured by laser cladding in seawater // Journal of Materials Science & Technology. 2021. Vol. 85. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.12.050>
8. Adomako N.K., Shin G., Park N., Park K., Kim J.H. Laser dissimilar welding of CoCrFeMnNi-high entropy alloy and duplex stainless steel // Journal of Materials Science & Technology. 2021. Vol. 85. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.003>
9. Sogabe R., Goto Y., Mizuguchi Y. Superconductivity in EO0.5F0.5BiS2 with high-entropy-alloy-type blocking layers // Appl. Phys. Express. 2018. Vol. 11. P. 1–5. <https://doi.org/10.7567/APEX.11.053102>
10. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam:Elsevier, 2019. 374 p.