

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Администрация Правительства Кузбасса

Научно-образовательный центр мирового уровня «Кузбасс»

Сибирский государственный индустриальный университет

**МЕТАЛЛУРГИЯ:
ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО
*«Металлургия – 2022»***

***Труды
XXIII Международной научно-практической конференции
23– 25 ноября 2022 г.***

Часть 1

**Новокузнецк
2022**

Редакционная коллегия

д.т.н., академик РАН Л.А. Смирнов, д.т.н., доцент А.Б. Юрьев,
д.т.н., профессор С.В. Коновалов, д.т.н., профессор Е.В. Протопопов,
д.т.н., профессор А.Р. Фастыковский, д.т.н., доцент Д.А. Чинахов,
к.т.н. Р.А. Шевченко, к.т.н., доцент О.А. Полях,
к.т.н. Е.Н. Темлянцева, д.т.н., доцент В.В. Зимин

М 540 **Металлургия : технологии, инновации, качество : труды
XXIII Международной научно-практической конференции.
В 2 частях. Часть 1 / под общ. ред. А.Б. Юрьева, Сиб. гос. индустр.
ун-т. – Новокузнецк : Изд. центр СибГИУ, 2022. – 390 с. : ил.**

Труды конференции включают доклады по актуальным вопросам теории и практики металлургических процессов, технологий обработки материалов, автоматизации, ресурсо- и энергосбережения, экологии и утилизации отходов металлургического производства.

Конференция проводится ежегодно.

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. АНЫШАНЬ, КНР

ОАО «ЧЕРМЕТИНФОРМАЦИЯ»

ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РАН

ЖУРНАЛ «ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ. ЧЕРНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ»

ЖУРНАЛ «ВЕСТНИК СИБГИУ»

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР МИРОВОГО УРОВНЯ «КУЗБАСС»

АО «КУЗБАССКИЙ ТЕХНОПАРК»

ной кокса на уголь Таскомырсайского месторождения //Наука и образование Южного Казахстана, 1997, №7.

7. Roine A. HSC Chemistry. Metso:Outotec, Pori, 2021.

8. Свидетельство на объект, охраняемый авторским правом РК №1501 от 29 января 2019г. Расчет равновесного распределения элементов применительно к программному комплексу HSC-5.1. Программа для ЭВМ./ Шевко В.М., Сержанов Г.М., Каратаева Г.Е., Аманов Д.Д.

9. Кашкуль В.В., Гриншпунт А.Г., Люборец И.И. Передовой опыт эксплуатации рудовосстановительных электропечей. –М.: Металлургия, 1988. -88с.

10. ГОСТ 4756-91. Ферросиликомарганец. Технические требования и условия поставки. М.: Стандартиформ, 2011. 7с.

УДК 669.017.15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЯТИКОМПОНЕНТНОГО ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Co-Cr-Fe-Mn-Ni

Панченко И.А., Дробышев В.К., Бессонов Д.А.,
Кольчурина М.А., Коновалов С.В.

*Сибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, Россия, i.r.i.ss@yandex.ru*

Аннотация. В данном исследовании был определён фазовый состав высокоэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Для исследования фазового состава высокоэнтропийного сплава были использованы термодинамические параметры при изменении содержания железа, марганца и феноменологические критерии в диапазоне x от 0 до 100 ат. %.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, многокомпонентные сплавы, кристаллическая структура, свойства, критерии.

DETERMINATION OF THE PHASE COMPOSITION OF A FIVE- COMPONENT EQUIATOMIC ALLOY OF THE Co-Cr-Fe-Mn-Ni SYSTEM

Panchenko I.A., Drobyshev V.K., Bessonov D.A.,
Kolchurina M.A., Konovalov S.V.

*Siberian State Industrial University,
Novokuznetsk, Russia, i.r.i.ss@yandex.ru*

Abstract. In this study, the phase composition of the high-entropy alloy Co-Cr-Fe-Mn-Ni was determined. To study the phase composition of a high-entropy alloy of the CoCrFeMnNi system, thermodynamic parameters were used with a change in the content of iron, manganese and phenomenological criteria in the x range from 0 to 100 at. %.

Keywords: high-entropy alloys, multicomponent alloys, crystal structure,

properties, criteria.

Введение

Идея ВЭС основана на том, что пять и более металлических компонентов, взятых в равных или близких мольных долях, могут образовывать однофазный кристаллический сплав. Особенность высокоэнтропийных сплавов заключается в том, что атомы всех элементов считаются атомами растворенного вещества, вызывают деформацию кристаллической структуры и улучшают термодинамическую стабильность свойств, связанных с различиями в атомных радиусах компонентов. Это приводит к высокой энтропии системы и возможности дальнейшего производства материалов с уникальными свойствами [1-4], которые невозможно получить традиционными методами микрелегирования. Варьированием состава ВЭС можно добиться высокой прочности [5], твердости [6], коррозионной стойкости [7], износостойкости [8], отличных механических свойств при высокой и низкой температурах [9].

Исследование высокоэнтропийных сплавов, формирующих структуру, состоящую из нескольких фаз с большой объемной долей, является актуальной темой исследований. К сплавам с однофазной структурой твердого раствора с ГЦК решеткой можно отнести высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi [10]. Авторы исследования [11] выдвигали предположение, что такой сплав состоит из двух фаз, но данная теория была опровергнута исследования в работе [12] доказали, наличие в CoCrFeMnNi другие фазы. Данный эквиатомный сплав интересен тем, что обладает хорошей комбинацией свойств (высокая твердость, прочностные характеристики, износостойкость и коррозионную стойкость).

Эквиатомный сплав Кантора CoCrFeMnNi демонстрирует прекрасное сочетание механических свойств, таких как предельная пластичность [13], высокая прочность на растяжение, твердость и высокая стойкость к разрушению при криогенных температурах. Среди интересных свойств является наблюдение, что сплав демонстрирует сильное увеличение предела текучести при понижении температуры [14-15], особенно в криогенном диапазоне, что характерно для чистых объемно-центрированных кубических (ОЦК) металлов и некоторых бинарных ГЦК-сплавов, но не чистые ГЦК металлы.

Целью работы является исследование фазового состава высокоэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Mn-Ni при изменении состава Fe и Mn при помощи феноменологических критериев в диапазоне x от 0 до 100 ат. %.

Материал и методика исследования

В качестве материалов исследования были выбраны эквиатомные высокоэнтропийные сплавы композиции CoCrFeMnNi.

Для описания сплавов в зависимости от их состава, были использованы следующие параметры:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum \Omega_{ij} c_i c_j,$$

где $\Omega_{ij} = (4\Delta H_{AB}^{\text{смеш}})$ – зависящий от концентрации параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твердом растворе;

c_i и c_j – содержание (ат. %) соответственно i -того и j -того элемента в сплаве;

$H_{AB}^{\text{смеш}}$ – энтальпия смешения компонентов А и В в жидком бинарном сплаве.

– средняя разность атомных радиусов:

$$\delta_r = 100\% \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

где c_i – содержание (ат. %) i -того элемента в сплаве;

r_i – атомный радиус i -того элемента в сплаве;

$\bar{r} = \sum c_i r_i$ – средний атомный радиус сплава.

Идея заключалась в том, чтобы определить условия, регулирующие стабильность фаз в ВЭС путем статистического анализа общего поведения составляющих элементов в многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах.

В работе [16] авторы утверждают, что твердые растворы формируются, когда разница атомных размеров не велика, энтальпия смешения имеет значения близкие к нулю, а энтропия смешения имеет высокие величины.

В исследование, показано, что для предсказания формирования структуры ВЭС авторы использовали дополнительный термодинамический параметр:

$$\Omega = \frac{T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{смеш}}}{|\Delta H_{\text{смеш}}|},$$

где $T_{\text{пл}} = \sum c_i T_{\text{пл}i}$ и $T_{\text{пл}i}$ – температура плавления элементов;

c_i – молярная доля i -го компонента сплава;

$\Delta S_{\text{смеш}}$ – конфигурационная энтропия смешения n -компонентного идеального раствора.

Стоит также отметить, что энтальпия смешения, которая использовалась для прогнозирования структур ВЭСов, зависит от электронной концентрации. Соотношение между общим количеством электронов и типом решетки в сплаве CoCrFeNiAlCu: ОЦК структура наблюдается при низких значениях концентрации валентных электронов (КВЭ), в то время как ГЦК решетка образуется при более высоких величинах КВЭ.

Концентрация валентных электронов определяется как:

$$\sum c_i (\text{КВЭ})_i,$$

где c_i – молярная доля i -го компонента;

$(\text{КВЭ})_i$ – концентрация валентных электронов i -го компонента.

Основные параметры элементов исследуемой системы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Атомный радиус, концентрация валентных электронов (КВЭ), температура плавления составляющих элементов сплава

Элемент ВЭС	Радиус атома элемента, пм	Тпл, °K	КВЭ
Co	125,1	1768	9
Cr	124,91	2180	6
Fe	124,12	2128	8
Mn	135	1519	7
Ni	124,59	1728	10

Результаты исследования и их обсуждение

При прогнозировании фазового состава были определены зависимости энтальпии смешивания (рисунок 1), параметра Ω (рисунок 2) и разности в атомных радиусах δ_r (рисунок 3) от изменения содержания железа и марганца в высокоэнтропийных сплавах системы CoCrFeMnNi при изменении содержания железа и марганца..

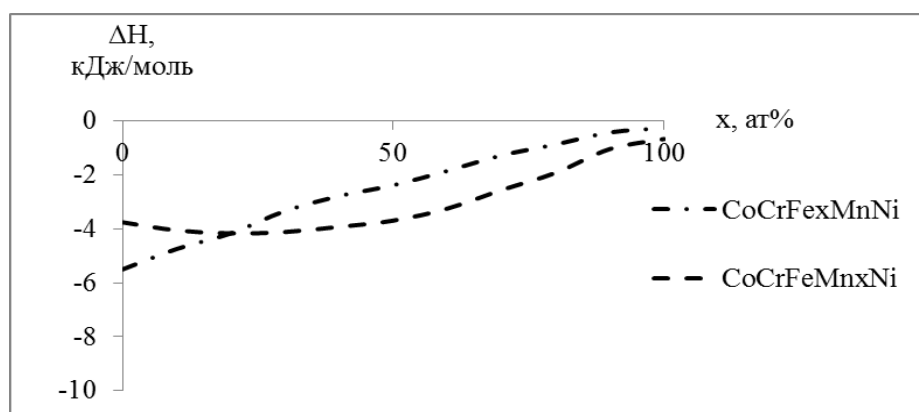


Рисунок 1 – Зависимость энтальпии смешивания от процентного содержания железа и марганца

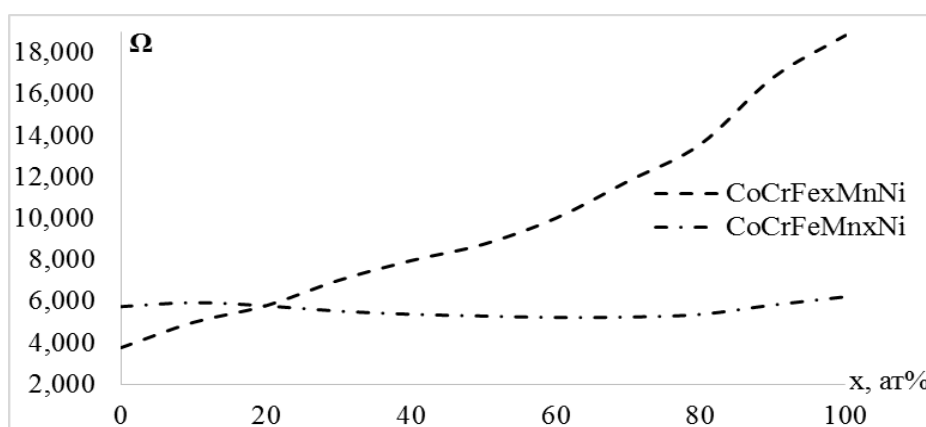


Рисунок 2 – Зависимость параметра Ω от процентного содержания железа и марганца

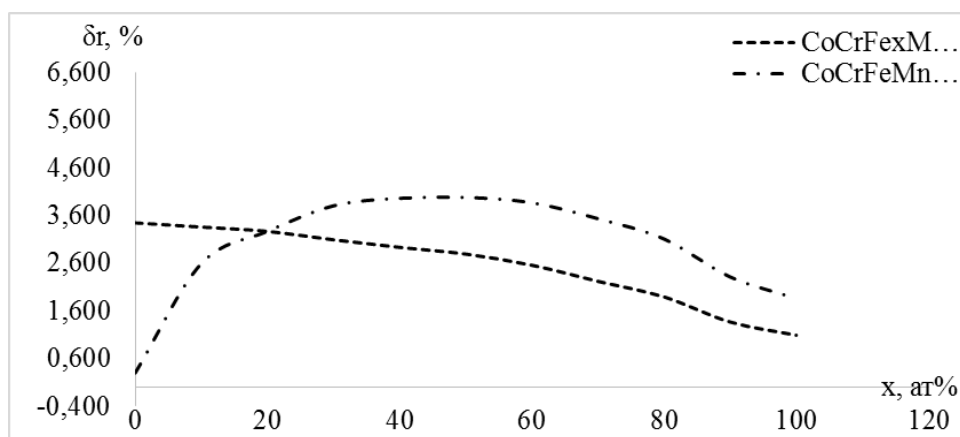


Рисунок 3 – Зависимость разности в атомных радиусах δr от процентного содержания железа и марганца

Исходя из полученных данных было установлено, что твердый раствор высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeMnNi образуется при содержании Fe $0 \leq x < 100$ ат. % и при Mn $0 \leq x < 100$ ат. %.

Исходя из графика, приведённого на рисунке 4, было определено, что образование ГЦК фазы происходит при изменении содержания железа в сплаве от $40 \leq x < 100$ ат. %. При изменении в системе CoCrFeMnNi образование ГЦК фазы замечено при изменении содержания Mn $0 \leq x < 10$ ат. %. Так, в сплаве $\text{CoCrFeMn}_x\text{Ni}$ на диапазоне $30 \leq x < 100$ ат. % значений x прогнозируется образование смеси ОЦК и ГЦК фаз. А в сплаве $\text{CoCrFe}_x\text{MnNi}$ прогнозируется образование ТПУ фазы при $0 \leq x < 30$ ат. % значений x .

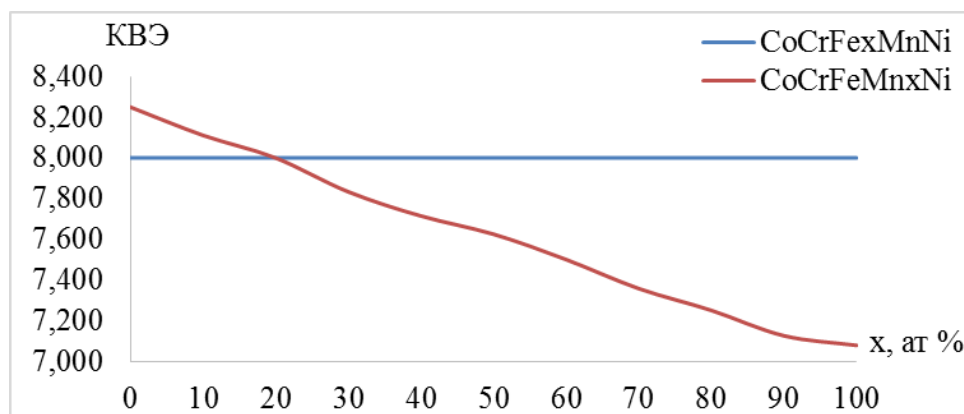


Рисунок 4 – Зависимость концентрации валентных электронов от процентного содержания железа и марганца

Исследование было направленно, на изучение влияния компонентов на фазовый состав высокоэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Mn-Ni и следует отметить, что наличие Fe в сплаве не способствует изменению в концентрации валентных электронов формированию и образованию ОЦК фазы. Сведения, которые были получены при влиянии железа и марганца в исследуемом высокоэнтропийном сплаве, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Прогнозирование результатов фазового состава сплава CoCrFeMnNi

	Твердый раствор	О ЦК	ГЦК	ОЦК+ГЦК	ТПУ	σ-фаза в сплавах
CoCrFe _x MnNi	$0 \leq x < 100$ ат. %.	–	$0 \leq x < 100$ ат. %.	–	$0 \leq x < 30$ ат. %.	–
CoCrFeMn _x Ni	$0 \leq x < 100$ ат. %.	–	$0 \leq x < 20$ ат. %.	$30 \leq x < 100$ ат. %.	$20 \leq x < 60$ ат. %.	$30 \leq x < 100$ ат. %.

Выводы:

1. Изменение содержания железа в сплаве CoCrFeMnNi не оказывает влияния на концентрацию валентных электронов формированию и образованию ОЦК фазы.

2. Было установлено, что твердый раствор высокоэнтروпийных сплавов системы CoCrFeMnNi образуется при содержании Fe $0 \leq x < 100$ ат. % и при Mn $0 \leq x < 100$ ат. %.

3. Было определено что образование ГЦК фазы происходит при изменении содержания железа в сплаве от $40 \leq x < 100$ ат. %. При изменении в системе CoCrFexMnNi образование ГЦК фазы замечено при изменении содержания Mn $0 \leq x < 10$ ат. %. Так, в сплаве CoCrFeMnxNi на диапазоне $20 \leq x < 100$ ат. % значений x прогнозируется образование смеси ОЦК и ГЦК фаз. А в сплаве CoCrFeMnxNi прогнозируется образование смеси ОЦК и ГЦК фаз при $0 \leq x < 40$ ат. % значений x.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0809-2021-0013.

Библиографический список

1. Структурно-фазовое состояние высокоэнтропийного сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного проволочно-дуговой аддитивной технологией / К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, И.А. Панченко, Е.С. Ващук // Ползуновский вестник. – 2021. – № 1. – С. 141-146.

2. Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийных сплавов системы Co-Cr-Fe-Mn-Ni на основе расчета концентрации валентных электронов / К. А. Осинцев, С. В. Коновалов, В. Е. Громов, С. Чэнь, И.А. Панченко // Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий: Сборник трудов Международной научно-практической конференции, Новокузнецк, 02–03 марта 2021 года / Под редакцией В.Е. Громова. – Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2021. – С. 119-120.

3. Исследование структуры высокоэнтропийного сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного проволочно-дуговой аддитивной технологией / К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, С. В. Воробьев, Ю. Ф. Иванов, И.А. Панченко, Е.О. Розенштейн // Физическое материаловедение. Актуальные проблемы прочности: Сборник материалов X Международной школы, посвященной 10-летию лаборатории "Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы" и LXIII Международной конференции, Тольятти, 13–17 сентября 2021 года. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2021. –

C. 248-249.

4. Высокоэнтропийные сплавы / В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, К.А. Осинцев, Ю.А. Рубанникова, О.А. Перегудов, А.П. Семин – Новокузнецк: Полиграфист, 2021. – 178 с.

5. Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNi alloys // *Intermetallics*. - 2007. - Vol. 15. - P. 357-362.

6. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Prog. Mater. Sci.* - 2014. - Vol. 61. - P. 1-93.

7. Ye Q.F., Feng K., Li Z.G., Lu F.G., Li R.F., Huang J., Wu Y.X. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating // *Appl. Surf. Sci.* - 2017. - Vol. 396. - p. 1420-1426.

8. Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R., Lin S.J., Yeh J.W. Microstructure and wear behavior of Al_xCo₁₋₅CrFeNi₁₋₅Ti high-entropy alloys // *Acta Mater.* - 2011. - Vol. 59. - P. 6308-6317.

9. Laktionova M.A., Tabchnikova E.D., Tang Z., Liaw P.K. Mechanical properties of the high-entropy alloy Ag_{0.5}CoCrCuFeNi at temperatures of 4.2-300 K // *Low Temp. Phys.* - 2013. - Vol. 39. - P. 630-632. Williams S.W., Martina F., Addison A.C., Ding J., Pardal G., Colegrove P. Wire + Arc Additive Manufacturing // *Mater. Sci. Technol.* - 2016. - Vol. 32. - P. 641-647.

10. Yeh J., Chen S., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T., Shun T., Tsau C., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6, № 5. Pp. 299–303.

11. Wang Y.P., Li B. Sh., Heng Zh. F. Solid Solution or Intermetallics in a HighEntropy Alloy // *Advanced Engineering Materials*. 2009. Vol. 11. № 8, Pp. 641-644.

12. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Acta Materialia*, 2013, 61. Pp. 5743-5755.

13. Schuh B., Mendez M.F., Bernhard V. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2015. Vol. 96. Pp. 258-268.

14. A. Gali, E.P. George, Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. // *Intermetallics*. 2013. 39. Pp. 74 – 78.

15. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering A*, 2004. Pp. 213–218

16. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C. T. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or bcc phase in high entropy alloys // *Journal of Applied Physics*. 2011. P. 109.

Научное издание

**МЕТАЛЛУРГИЯ:
ТЕХНОЛОГИИ, ИННОВАЦИИ, КАЧЕСТВО**
«Металлургия – 2022»

Труды XXIII Международной научно-практической конференции

Часть 1

Под общей редакцией А.Б. Юрьева

Технический редактор	Г.А. Морина
Компьютерная верстка	Н.В. Ознобихина

Подписано в печать 16.11.2022 г.
Формат бумаги 60x84 1/16. Бумага офисная. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,8 Уч.-изд. л. 25,2 Тираж 300 экз. Заказ № 295

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, Кемеровская область – Кузбасс, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42
Издательский центр СибГИУ