

УДК 669.017.15+669.018.44+620.193.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$)¹

©2024 г. О.В. Самойлова^{1*}, И.И. Сулейманова^{1*}, С.Е. Працкова^{1*,2*},
Н.А. Шабурова^{1*}, Е.А. Трофимов^{1*}

^{1*}ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск
E-mail: samoylova_o@mail.ru

^{2*}ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет, Челябинск
E-mail: se_pratskova@mail.ru

Поступила в редакцию 7 июня 2023 г.

После доработки 29 августа 2023 г. принята к публикации 28 сентября 2023 г.

Изучено влияние легирования серебром на микроструктуру, микротвердость и стойкость к высокотемпературной газовой коррозии высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNi}$ и $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$. Определено, что серебро не входит в состав твердых растворов, а выделяется отдельной фазой в виде как глобулей достаточно больших размеров (30—80 мкм), так и включений меньшего размера (1—5 мкм) по всему объему изученных образцов. Микроструктура коррелирует с микротвердостью ВЭС: по результатам измерений микротвердость литых сплавов $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ и $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ составила соответственно 237 и 261 $\text{HV}_{0,3}$. Отмечено, что введение серебра не оказало негативного влияния на поведение ВЭС при высокотемпературном (700 и 900 °С) окислении. Сформировавшийся на поверхности образцов в течение 50 ч изотермической выдержки на воздухе при указанных температурах оксидный слой был достаточно плотным, без видимых трещин, пор. В его составе фазы на основе Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 и CoCr_2O_4 .

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; легирование; серебро; микроструктура; микротвердость; высокотемпературное окисление; оксидный слой.

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) называются сплавы, состоящие из пяти и более компонентов в эквиатомном или близком к нему соотношении для достижения максимальной конфигурационной энтропии смешения. В исследованиях свойств ВЭС на основе металлов подгруппы железа $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ отмечается уникальное сочетание прочности и пластичности [1, 2], хладостойкости [3, 4] и необходимых трибологических характеристик [5—7]. Благодаря достаточно высокому содержанию алюминия, хрома и никеля в составе данные сплавы являются также перспективными жаростойкими материалами [8]. По результатам работы [9] удельный прирост массы ВЭС состава $\text{Al}_{30}(\text{CoCrFeNi})_{70}$ после 50 ч выдержки при 1050 °С составил всего лишь 0,49 мг/см², а

образующаяся оксидная пленка была сформирована из плотных слоев Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Эти результаты можно сопоставить с данными [10] по окислению жаропрочного сплава Инконель 617 (состав сплава, мас. %: Al 1,14; Co 11,53; Cr 21,68; Fe 1,16; Ni 53,94; Mo 9,74; Ti 0,52; C 0,09), удельный прирост массы которого составил 1,8 мг/см² после 50 ч выдержки при 1100 °С.

Большая часть исследований последних лет в области жаростойких ВЭС $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ посвящена изучению влияния дополнительно вводимых элементов на их поведение при окислении, например добавок марганца [11], кремния [11—13], ниобия [14], ванадия и титана [15], меди [15—17], иттрия и гафния [18, 19]. Положительное влияние на жаростойкость отмечено только при введении ниобия, иттрия и гафния или меди. Так, при легировании ниобием сплава $\text{Al}_{0,2}\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,3}$ удельный прирост массы снизился с 1,4 до 0,7 мг/см² после 50 ч выдержки при 900 °С

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке по гранту Российского научного фонда (№ 23-23-00107, <https://rscf.ru/project/23-23-00107/>).

[14]. Подобный эффект получен при введении меди в состав сплава AlCoCrFeNi: после 50 ч выдержки при 1000 °C для ВЭС состава AlCoCrCuFeNi удельный прирост массы был всего 0,21 мг/см² против 0,72 мг/см² для образца без меди [17]. При этом образовавшаяся оксидная пленка у ВЭС, легированного медью, имела низкую адгезию к поверхности металла и после проведения испытаний отслаивалась. Введение Y/Hf в состав ВЭС AlCoCrFeNi практически не повлияло на фазовый состав оксидной пленки из Al₂O₃, но в значительной степени снизило ее растрескивание и, таким образом, повысило защитные свойства сформировавшегося слоя [18, 19]. Из анализа литературных данных следует, что оптимальный состав жаростойких ВЭС еще не определен и необходимо продолжать работы в этом направлении.

Добавка меди в состав ВЭС интересна еще и тем, что медь достаточно сильно влияет на трибологические свойства, в частности, снижает коэффициент трения [20]. Похожий эффект можно получить добавлением в состав сплавов с высокой твердостью любых других мягких металлов, которые не растворяются в матрице, а выделяются в отдельную фазу. В качестве интересной альтернативы меди можно рассмотреть легирование ВЭС серебром. По сравнению с медью серебро как благородный металл должно быть более инертным при повышенных температурах эксплуатации сплавов. При этом полноценных научных исследований по влиянию вводимого серебра на микроструктуру, механические характеристики и жаростойкость базового ВЭС Al_xCoCrFeNi до сих пор не проводилось.

В настоящей работе исследовалось влияние легирования серебром высокоэнтропийных сплавов Al_{0,25}CoCrFeNi и Al_{0,5}CoCrFeNi на их микроструктуру, микротвердость и поведение при высокотемпературном окислении (700 и 900 °C).

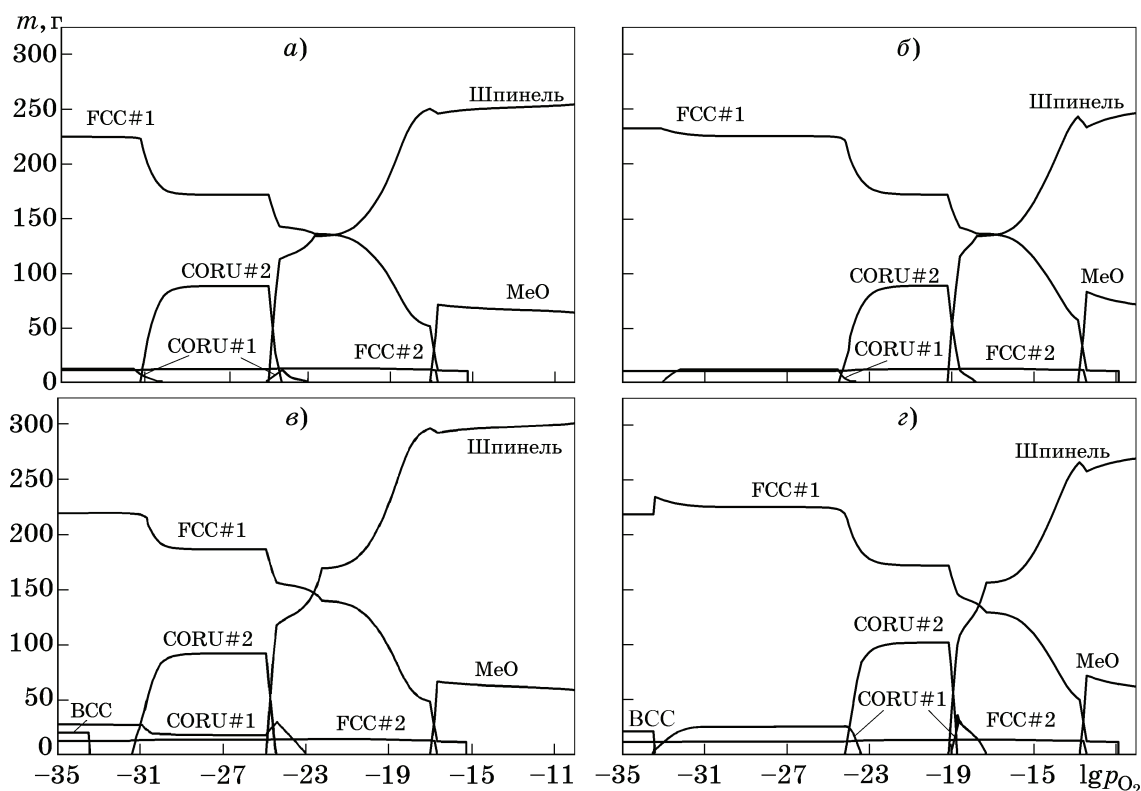
Материалы и методы исследования. Термодинамическая оценка возможности образования продуктов окисления ВЭС при температурах 700 и 900 °C базировалась на методике, успешно использованной нами в работе [15]. Данная методика основана на термодинамическом моделировании фазового состава анализируемых систем и тех изменений, которые происходят в составе равновесных фаз при увеличении количества кислорода в системе. Расчет выполнен по мето-

дике Calphad с помощью программного пакета FactSage (версия 7,3). Для моделирования металлических фаз использованы данные базы SGTE(2011), а при моделировании оксидных фаз — данные базы FToxid, дополненные данными FactPS. Расчет выполнен для количеств металлических компонентов в системе, равных индексам в формуле сплава, и дополнительно с учетом присутствия в системе 3 мол O₂ (давление кислорода в системе измерялось в барах²).

Образцы ВЭС Al_xCoCrFeNiAg_{0,1} ($x = 0,25; 0,5$) изготовлены по методике, описанной в работе [15], при этом для каждого из образцов ВЭС для получения однородной микроструктуры и во избежание ликвации проведено два переплава. Выбор количества серебра, вводимого в состав сплавов, базировался на данных о его ограниченной растворимости в металлах, составляющих ВЭС [21—25]: согласно расчетам в сплаве Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1} должно быть 2,3 ат. % Ag, а в сплаве Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1} — 2,175 ат. % Ag. Предварительно проведенные экспериментальные плавки показали, что при более высоких содержаниях серебра в составе ВЭС при выплавке происходит расслоение как в жидкой, так в дальнейшем при кристаллизации и в твердой фазе, что соответствует данным [21—25]. Вследствие этого серебро распределяется неравномерно в объеме образца, оно даже выделяется отдельной фазой по краям слитка, поэтому легирование серебром проведено в указанных выше значениях. Выбор более низкого содержания алюминия по сравнению с работами [18, 19] обусловлен тем, что получение образцов ВЭС с высоким содержанием алюминия сопряжено с трудностями при выплавке [26], а также необходимостью формирования однородной микроструктуры из-за разницы в температурах плавления алюминия и остальных компонентов сплава.

Микроструктурный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM7001F (JEOL, Токио, Япония), оборудованном энергодисперсионным детектором рентгеновской спектроскопии (ЭДС) Oxford INCA X-max 80 (Oxford Instruments, Абингдон, Великобритания). Фазовый состав определяли при проведении рентгенофазово-

²Для перевода в СИ 1 бар ≈ 0,1 МПа.



Фиг. 1. Результаты моделирования окисления при температурах 700 (а, в) и 900 °С (б, г) в координатах логарифм парциального давления кислорода ($\lg p_{O_2}$) — масса образующихся веществ (m) для ВЭС: а, б — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; в, г — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$

го анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (Rigaku, Токио, Япония) с использованием CuK_{α} -излучения ($\lambda = 0,15406 \text{ \AA}$)³. Для измерения микротвердости $HV_{0,3}$ на микротвердометре FM-800 (Future-Tech Corp., Токио, Япония) использовали нагрузку 0,3 кгс (2,94 Н) и время выдержки 10 с.

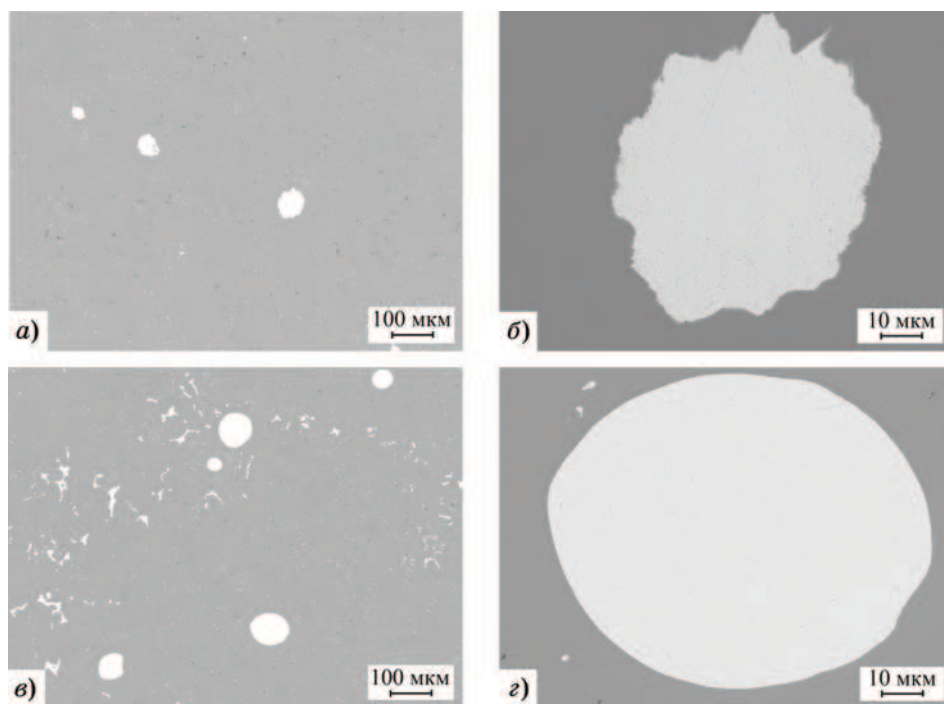
Для испытаний на окисление из слитков вырезали образцы размером $10 \times 6 \times 6 \text{ мм}$, которые затем полировались. Испытания проводили в муфельной печи Plavka.Pro ПМ-1 SmartKiln (Plavka.Pro, Королев, Россия) при 700 и 900 °С в течение 50 ч на воздухе. Каждые 10 ч образцы взвешивали на лабораторных аналитических весах Sartorius MSE225S-000-DU (Sartorius Group, Гёттинген, Германия) с точностью 0,00001 г.

Результаты исследования и их обсуждение. Результаты термодинамического моделирования фазообразования при взаимодействии компонентов ВЭС с кислородом при температурах 700 и 900 °С приведены на фиг. 1. При малых давлениях кислорода для всех образцов характерно образование оксид-

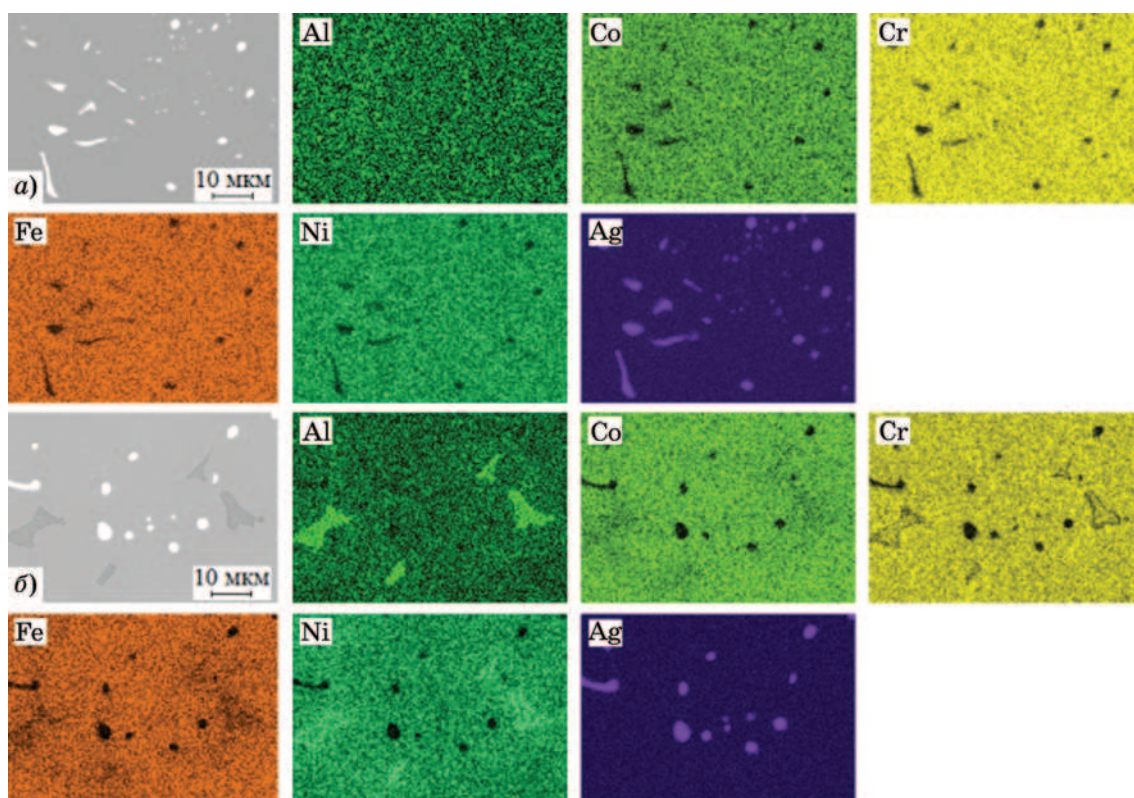
ных фаз со структурой корунда (CORU#1 на основе Al_2O_3 и CORU#2 с преобладанием Cr_2O_3). При более высоких давлениях кислорода в системе продуктами окисления могут стать и фазы со структурой шпинели и даже моноксидная фаза (MeO). Проведенное моделирование позволило также оценить изменение фазового состава металлической части исследованных систем. Для моделируемых составов характерно наличие двух металлических фаз с решеткой ГЦК: одна из них мультикомпонентная (FCC #1), другая — на основе серебра (FCC #2). При увеличении содержания алюминия в составе сплава появляется еще одна металлическая фаза, с решеткой ОЦК (BCC).

На фиг. 2 и 3 приведены микроструктуры литых образцов исследуемых ВЭС, химические составы их микроструктурных составляющих указаны в табл. 1. При небольших увеличениях в микроструктуре ВЭС (см. фиг. 2) можно отметить наличие глобул размерами 30—80 мкм, которые представляют собой фазу на основе серебра (Гл в табл. 1). При больших увеличениях (см. фиг. 3) проявляется дендритная микроструктура исследуемых образцов. При этом для обоих сплавов

³В СИ $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$.



Фиг. 2. Микроструктура (РЭМ, обратноотраженные электроны) образцов литых ВЭС:
 $a, б$ — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; $в, г$ — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$



Фиг. 3. Микроструктура (РЭМ, обратноотраженные электроны) и соответствующие ЭДС карты распределения элементов в образцах литых ВЭС: a — $Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}$; $б$ — $Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}$

Таблица 1

Химические составы (данные ЭДС, ат. %) и конфигурационная энтропия смешения (ΔS_{mix} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) микроструктурных составляющих литых ВЭС: Ср — средний состав; Д — дендрит; Гл — глобуль; МД — междендритное пространство

Сплав, место анализа	Ag	Al	Co	Cr	Fe	Ni	ΔS_{mix}
Al _{0,25} CoCrFeNiAg _{0,1} : Ср	2,21	5,95	23,08	22,99	22,76	23,01	1,60R
Д	—	5,39	23,59	23,87	23,70	23,45	1,52R
Гл	98,85	—	0,32	0,13	0,45	0,25	0,08R
МД1	91,87	—	2,08	2,23	1,87	1,95	0,40R
Al _{0,5} CoCrFeNiAg _{0,1} : Ср	2,15	10,89	21,88	21,69	21,73	21,66	1,65R
Д	—	7,81	24,18	23,61	23,75	20,65	1,55R
Гл	99,02	—	0,25	—	0,35	0,38	0,07R
МД1	93,08	—	1,70	2,04	1,42	1,76	0,35R
МД2	—	22,69	16,04	19,98	13,38	27,91	1,58R

характерны ярко-белые выделения фазы на основе серебра в междендритном пространстве (см. МД1 в табл. 1), в то же время в образцах Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1} помимо МД1 имеется дополнительная высокоэнтропийная фаза с повышенными концентрациями никеля и алюминия (см. МД2 в табл. 1). Дендриты в обоих ВЭС обогащены кобальтом, хромом и железом (см. Д в табл. 1). На сегрегацию серебра в отдельные глобулы в сплаве AgAlCoCrCuNi указывают и авторы работы [27], а по данным [28] для ВЭС Al_{0,5}CoCrFeNi отмечается выделение фазы с повышенным содержанием никеля и алюминия в междендритное пространство. Таким образом, наблюдаемая в нашей работе микроструктура согласуется с данными, имеющимися в литературе.

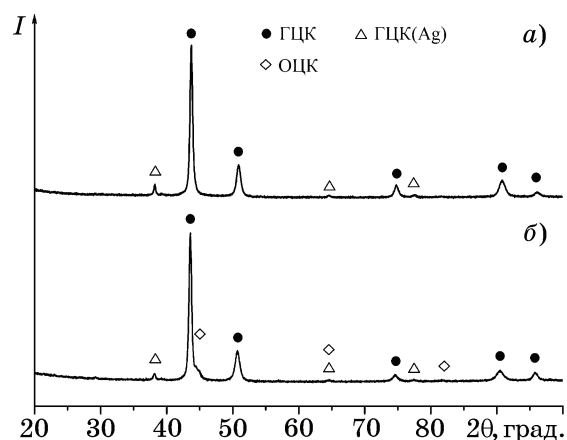
Для сплавов конфигурационная энтропия смешения может быть определена по формуле [29]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹); X — атомная доля элемента. Когда $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$, сплав можно рассматривать как высокоэнтропийный. По данным о среднем составе и составе микроструктурных составляющих были рассчитаны показатели энтропии смешения для образца в целом и для каждой из составляющих (см. результаты расчета в табл. 1). По данным, полученным по формуле (1) для от-

дельных микроструктурных составляющих, фазы на основе серебра (Гл и МД1, см. табл. 1) относятся к низкоэнтропийным, в то время как другие составляющие (Д и МД2) — к высокоэнтропийным.

Результаты РФА литых образцов исследуемых сплавов приведены на фиг. 4. Для образца Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1} можно отметить наличие твердого раствора с ГЦК кристаллической решеткой и рефлексов от выделившегося в отдельную фазу серебра. Для сплава Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1} помимо указанных выше фаз на дифрактограмме выявлены пики от твердого раствора с решеткой ОЦК. Известно, что структура ВЭС Al_xCoCrFeNi при увеличении содержания алюминия от $x = 0$ до $x = 1$ претерпевает изменение от ГЦК к ОЦК

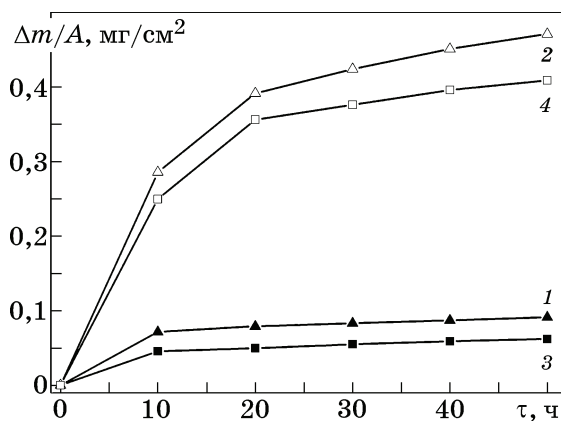


Фиг. 4. Дифрактограммы образцов литых ВЭС: а — Al_{0,25}CoCrFeNiAg_{0,1}; б — Al_{0,5}CoCrFeNiAg_{0,1}

[28, 30]. Полученные нами данные для образца $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ согласуются с результатами работы [31], согласно которым для ВЭС состава $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ характерна двухфазная (ГЦК + ОЦК) структура, причем дендриты были отнесены к ГЦК фазе, а междендритная фаза (в нашем случае фаза МД2) имела ОЦК кристаллическую решетку.

По результатам измерений микротвердость составила $237\text{ HV}_{0,3}$ для литого образца $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ и $261\text{ HV}_{0,3}$ для образца $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$. Полученные данные можно сопоставить с результатами работ [32] ($289,5\text{ HV}$ для литого ВЭС $\text{FeCoNiCrCu}_{0,5}\text{Al}_{0,5}$) и [33] (522 HV для литого ВЭС AlCoCrFeNi). Таким образом, введение серебра снижает твердость ВЭС и аналогично меди влияет на прочностные характеристики литых сплавов.

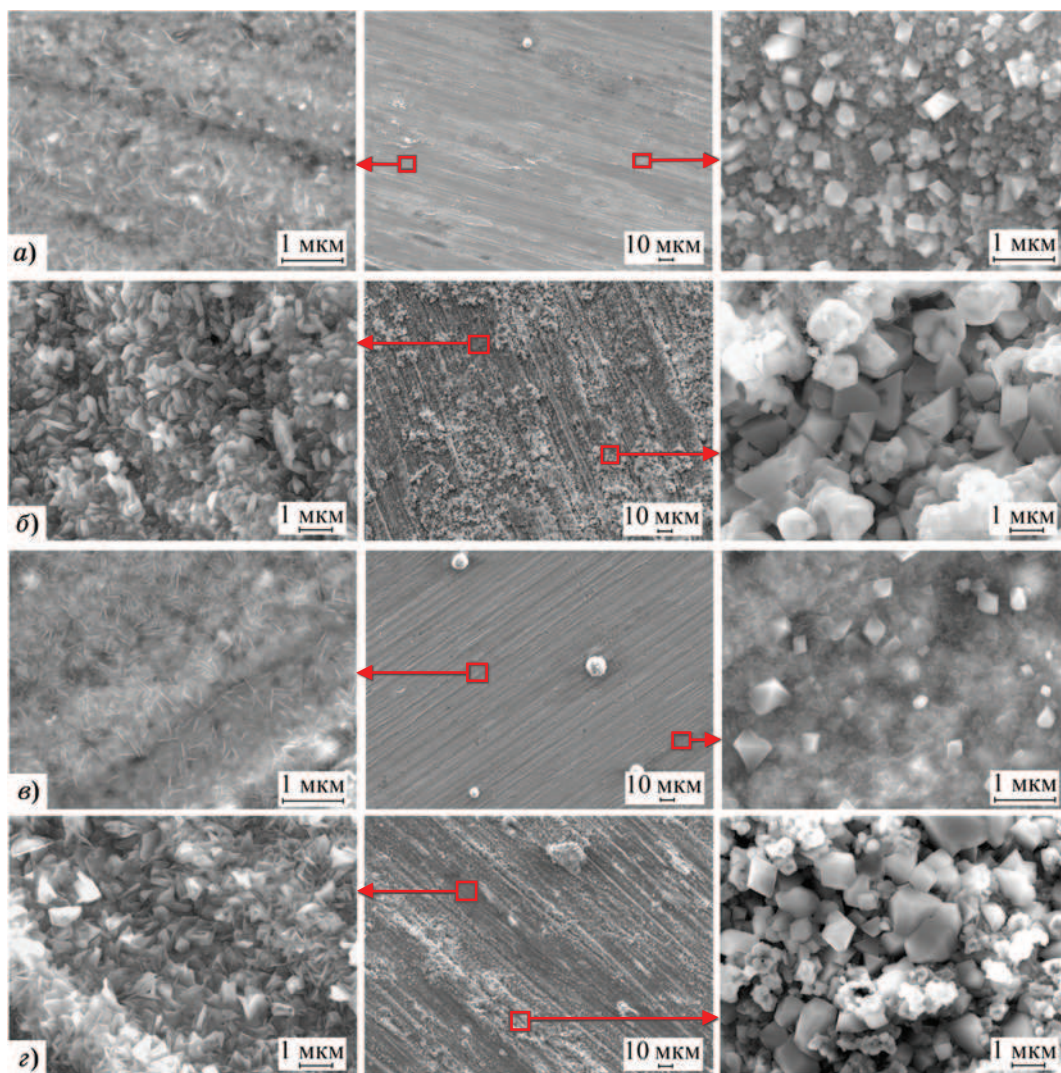
На фиг. 5 приведены кинетические кривые окисления образцов исследуемых ВЭС. Сплав $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ для обеих температур (700 и 900°C) демонстрирует более высокую стойкость к окислению, чем ВЭС состава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$. Так, после 50 ч выдержки при 700°C удельный прирост массы образца $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ составил $0,062\text{ мг/см}^2$ против $0,091\text{ мг/см}^2$ для ВЭС с меньшим содержанием алюминия, а после выдержки при 900°C удельный прирост массы образца сплава $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ равнялся $0,409\text{ мг/см}^2$ против $0,471\text{ мг/см}^2$. Полученные данные можно сравнить с результатами исследования [11] окисления сплавов $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, согласно которым после 10 ч выдержки при 700°C удельный прирост массы для указанных сплавов имел значение порядка $0,3\text{ мг/см}^2$. Также интересно сравнить полученные нами результаты с данными [31] по испытанию ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ на стойкость к окислению при 900°C . После 72 ч выдержки удельный прирост массы для данного сплава составил $0,42\text{ мг/см}^2$. Аналогичное значение удельного прироста массы получено для ВЭС $\text{Al}_{0,6}\text{CrFeCoNi}$ [12] после 50 ч выдержки образца при 900°C . Для такой же температуры в работе [34] получено значение $1,25\text{ мг/см}^2$ после 50 ч изотермической выдержки для ВЭС AlCoCrFeNi . В то же время в работе [35] при исследовании стойкости к окислению ВЭС FeCoNiCrAl как при 700 , так и при 900°C отмечается, что после 48 ч изотермической выдержки увеличение массы составило соответственно $0,0424$ и $0,3\text{ мг/см}^2$.



Фиг. 5. Зависимость удельного прироста массы ($\Delta m/A$) от длительности выдержки (τ) образцов исследуемых ВЭС (1, 2 — $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$; 3, 4 — $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$) при температуре 700 (1, 3) и 900°C (2, 4)

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что введение серебра в состав ВЭС, как минимум, не ухудшило их стойкости к высокотемпературной газовой коррозии. Можно сопоставить полученные результаты с данными [36], согласно которым после окисления при 900°C в течение 24 ч на воздухе сплава CrMnFeCoNi привес составил $1,76\text{ мг/см}^2$. Изучение окисления промышленного сплава Инконель 617 (состав сплава, мас. %: $\text{Al } 1,14$; $\text{Co } 11,53$; $\text{Cr } 21,68$; $\text{Fe } 1,16$; $\text{Ni } 53,94$; $\text{Mo } 9,74$; $\text{Ti } 0,52$; $\text{C } 0,09$) показало, что после 50 ч выдержки при 900°C удельный прирост массы составил $0,5\text{ мг/см}^2$ [10].

На фиг. 6 и в табл. 2 приведены данные исследования поверхности сплавов после испытаний на стойкость к высокотемпературному окислению. Можно отметить, что при малых увеличениях (см. центр на фиг. 6) образуется достаточно плотный слой без трещин и видимых пор. Для обоих образцов характерно наличие участков с разной морфологией: пластинчатые кристаллы (см. на фиг. 6 слева), в которых помимо кислорода преобладающим элементом является алюминий (см. Пл в табл. 2), и ромбоэдрические кристаллы (см. на фиг. 6 справа), состоящие из кислорода, хрома, алюминия, никеля и кобальта (см. Р в табл. 2). Размер обоих видов кристаллов, сформировавшихся при 700°C , не превышает $0,1\text{—}0,5\text{ мкм}$. С повышением температуры испытания до 900°C размер кристаллов в образовавшемся слое увеличивается: для пластинчатых кристаллов до $0,5\text{—}0,8\text{ мкм}$, а для ромбоэдрических до $1,5\text{—}2\text{ мкм}$. Участки поверхности с ромбоэдрическими кристаллами выглядят более рыхлы-



Фиг. 6. Морфология образовавшегося после выдержки в течение 50 ч при 700 (а, в) и 900 °C (б, г) оксидного слоя на поверхности образца ВЭС: а, б — $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$; в, г — $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$

Таблица 2

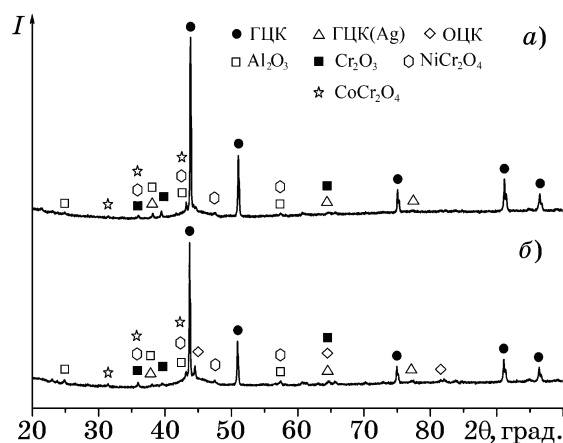
Химический состав образовавшегося оксидного слоя (данные ЭДС, ат. %) на образцах ВЭС:
Ср — средний состав; Пл — пластинчатые кристаллы; Р — ромбоэдрические кристаллы

$t, ^\circ\text{C}$	Сплав, место анализа	Ag	Al	Co	Cr	Fe	Ni	O
700	$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$: Ср	0,25	9,53	14,18	20,55	9,45	12,30	33,74
	Пл	0,14	11,36	13,69	17,31	13,51	13,33	30,66
	Р	0,26	5,64	13,89	21,60	7,29	12,56	38,76
900	То же: Ср	0,06	16,66	2,14	19,66	0,32	3,12	58,04
	Пл	0,11	28,48	1,18	7,97	0,17	1,05	61,04
	Р	—	1,10	3,07	33,82	0,55	4,89	56,57
700	$\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$: Ср	0,31	18,35	12,30	15,57	9,11	10,27	34,09
	Пл	0,42	21,37	10,43	14,74	10,87	10,49	31,68
	Р	0,26	10,55	12,42	18,13	7,80	12,25	38,59
900	То же: Ср	—	27,69	1,62	6,83	0,68	2,29	60,89
	Пл	—	31,93	1,21	3,34	0,41	1,85	61,26
	Р	—	2,33	2,82	30,89	0,83	3,73	59,40

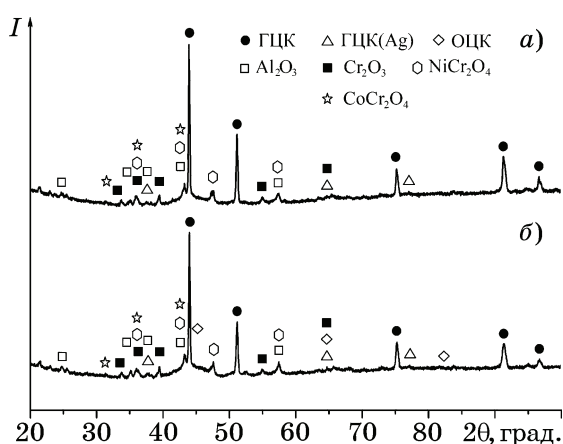
ми, чем с пластинчатыми. Также можно отметить, что площадь, занимаемая ромбоэдрическими кристаллами, выше у образца сплава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$, а оксидный слой у ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ состоит в основном из пластинчатых кристаллов. По всей видимости, именно с таким соотношением площадей, занимаемых пластинчатыми и ромбоэдрическими кристаллами, связана более низкая стойкость к окислению и более высокий прирост массы у сплава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ по сравнению с ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$.

На фиг. 7 и 8 приведены дифрактограммы поверхностей образцов сплавов после окисления при разных температурах. Фазовый состав термически обработанного металла в сравнении с литыми ВЭС (см. фиг. 4) не претерпел значительных изменений, но обращает на себя внимание, что интенсивность пиков для ОЦК твердого раствора у ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ после испытаний при 900 °С снижена по сравнению с исходным образцом и образцом, обработанным при 700 °С. Оксидный слой, образовавшийся на поверхности ВЭС, состоит из фаз со структурами Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 и CoCr_2O_4 . Сопоставление полученных данных РФА с исследованиями на РЭМ и ЭДС анализом позволяет предположить, что пластинчатые кристаллы представляют собой твердые растворы оксидов $(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_3$, а ромбоэдрические — твердый раствор оксидов $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ и шпинелей NiCr_2O_4 , CoCr_2O_4 .

Также на основе данных фиг. 4, 7 и 8 был проведен анализ возможности перехода серебра в основной ГЦК твердый раствор после длительной изотермической выдержки. Для этого сравнивали значения углов 2θ основных пиков данного твердого раствора у образцов в литом состоянии и после испытаний. Для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ выявлен сдвиг пика для кристаллографической плоскости (111) от 43,74° для образца в литом состоянии до 43,84° после выдержки при 700 °С и до 43,92° после выдержки при 900 °С; для кристаллографической плоскости (200) сдвиг пика составил от 50,90° соответственно до 51,06° и 51,14°. Для ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ также наблюдается подобное смещение пиков. Для кристаллографической плоскости (111) угол 2θ сместился от 43,60° у сплава в литом состоянии до 43,72° после выдержки при 700 °С и до 43,98° после выдержки при 900 °С. Для плоскости (200) изменение про-



Фиг. 7. Дифрактограммы поверхности после окисления при 700 °С образцов ВЭС: а — $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$; б — $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$



Фиг. 8. Дифрактограммы поверхности после окисления при 900 °С образцов ВЭС: а — $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$; б — $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$

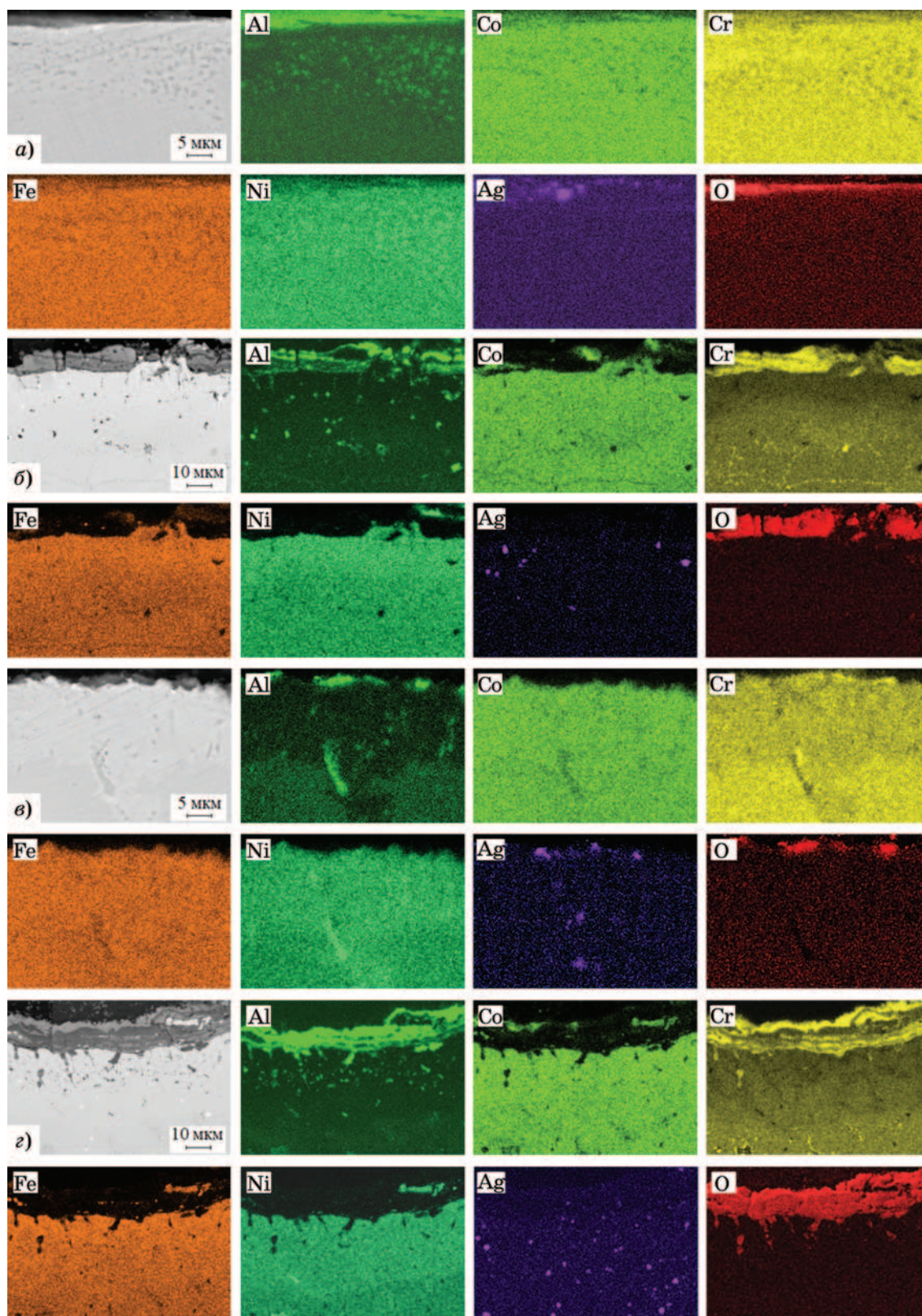
изошло в следующем порядке: от 50,70 до 50,92° (700 °С) и до 51,18° (900 °С).

Согласно условию Вульфа—Брэггов

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние, Å; θ — угол скольжения (брэгговский угол); n — порядок дифракционного максимума; λ — длина волны, Å.

Согласно формуле (2) чем больше значение синуса брэгговского угла, тем меньше будет значение межплоскостного расстояния. Таким образом, полученные данные по увеличению значений углов 2θ основных пиков ГЦК твердого раствора не указывают на увеличение растворимости серебра в твердом растворе после 50 ч изотермической выдержки. Такие изменения относятся к обеднению ГЦК твердого раствора по алюминию и хрому, так как данные элементы в процессе



Фиг. 9. Микрофотографии (РЭМ, обратноотраженные электроны) и соответствующие ЭДС карты распределения элементов на поперечных шлифах ВЭС: а, б — $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$; в, г — $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ после окисления при 700 (а, в) и 900 °С (б, г)

окисления перешли из твердого раствора в оксидную фазу, формируя поверхностную оксидную пленку. Более заметное изменение значений 2θ у образца с большим содержанием алюминия может быть связано с сопутствующим спинодальным распадом при изотермической выдержке, на что указывают авторы работы [28].

На фиг. 9 приведены результаты поэлементного ЭДС картирования поперечного среза образцов сплавов после окисления. Полученные результаты позволяют оценить толщину сформировавшегося на поверхности слоя. Для обоих образцов ВЭС после 50 ч изотермической выдержки при 700 °С толщина оксидной пленки не превышает 1–2 мкм, а после испытаний при 900 °С образовавшийся слой имеет толщину порядка 10–13 мкм. Для обоих сплавов на поперечных шлифах в приповерхностных слоях основного металла хорошо заметна зона, обедненная алюминием и хромом. Толщина ее варьируется от 5–10 мкм (поле окисления при 700 °С) до 20–30 мкм (после окисления при 900 °С).

Проведенное поэлементное картирование слоя, образовавшегося при 700 °С, показало, что он достаточно однородный и состоит из алюминия, хрома и кислорода. Более толстый оксидный слой, образовавшийся при 900 °С, демонстрирует слоистую микроструктуру с чередованием слоев, обогащенных (помимо кислорода) алюминием, со слоями, обогащенными хромом. При этом наружная зона у обоих образцов состоит из кислорода, хрома, кобальта и никеля, что соответствует результатам проведенного термодинамического моделирования (см. фиг. 1), согласно которым при высоких парциальных давлениях кислорода в системе возможно образование шпинелей. Подобная неоднородность сформировавшегося после окисления слоя отмечена и в работах [9, 12] для ряда ВЭС $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$. Внутренние слои состояли из Al_2O_3 , а наружные — из Cr_2O_3 и NiCr_2O_4 (шпинели).

Результаты экспериментов позволяют оценить кинетические характеристики процесса высокотемпературной газовой коррозии и, в частности, определить кинетическую постоянную и энергию активации высокотемпературного окисления исследуемых сплавов.

Вид кинетических кривых на фиг. 5 позволяет предположить, что окисление шло по

параболическому закону, для которого удельный прирост массы W в зависимости от времени можно описать функцией

$$W = k\sqrt{\tau}; \quad (3)$$

или

$$(\Delta m/A)^2 = k_p \tau, \quad (4)$$

где Δm — изменение массы, г; A — площадь поверхности, см^2 ; k_p — параболическая константа скорости окисления, $\text{г}^2/(\text{см}^4\cdot\text{с})$; τ — длительность выдержки, с.

Энергию активации процесса окисления можно найти, используя уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (5)$$

где k — константа скорости окисления (при температурах T_1 и T_2 , К), E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная га-

Таблица 3

Параболическая константа скорости окисления (k_p , $\text{г}^2/(\text{см}^4\cdot\text{с})$) и энергия активации (E_a , кДж/моль)

Сплав	t , °С	$k_p \cdot 10^{-13}$	E_a
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$	700	0,63	153,8
	900	16,1	
$\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$	700	0,27	182,7
	900	12,7	
$\text{Al}_{0,6}\text{CrFeCoNi}$ [12]	900	11,8	125,7
$\text{Al}_{0,5}\text{CrFeCoNi}$ [31]	800	3,08	
	900	8,91	
FeCoNiCrAl [35]	700	0,026	226,2
	800	0,4	
	900	4,9	
CrMnFeCoNi [36]	900	361	162
FeNiCoCr [37]	650	0,032	
	750	0,251	
Нержавеющая сталь 304Н [37]	650	0,02	113
	750	0,079	
То же,	800	22	138
AISI 304L [38]	900	23	

зовая постоянная ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Результаты расчетов по формулам (3)—(5) константы скорости окисления и энергии активации приведены в табл. 3.

Согласно представленным в табл. 3 данным скорость окисления исследуемых ВЭС вполне сопоставима с данными, приведенными в работах [12, 31, 37] для ряда высокоэнтропийных сплавов. По сравнению с ВЭС CrMnFeCoNi [36] и нержавеющей сталью AISI 304L (состав которой, мас. %: С 0,02; Cr 18; Ni 11; S 0,02; Si 0,8; Mn 1,9; Fe 68,26) [38] исследуемые в данной работе ВЭС $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$) показывают большее сопротивление высокотемпературной газовой коррозии.

Выводы. 1. У высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) в литом состоянии серебро не входит в состав твердых растворов, а выделяется отдельной фазой в виде глобул разных размеров, распределенных по всему объему изученных образцов состава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$). Поэтому влияние добавки серебра на микротвердость литых ВЭС аналогично влиянию меди и состоит в уменьшении значения этого показателя. После изотермической выдержки в течение 50 ч при 700 и 900 °С выявлено небольшое смещение основных пиков ГЦК твердого раствора. Однако полученные данные по увеличению значений углов 2θ основных пиков ГЦК твердого раствора не указывают на увеличение растворимости серебра в твердом растворе после проведенной изотермической выдержки.

2. Для исследованных образцов ВЭС реализуется параболический закон процесса окисления. Образующаяся оксидная пленка достаточно плотная, без видимых трещин и пор. Для обоих образцов ВЭС после 50 ч изотермической выдержки при 700 °С толщина оксидной пленки не превышала 1—2 мкм и 10—13 мкм после испытаний при 900 °С. Внутренние слои сформировавшегося слоя состоят из Al_2O_3 , а наружные — из Cr_2O_3 и шпинелей.

3. Легирование серебром не ухудшило стойкость ВЭС к высокотемпературной газовой коррозии. Изученные составы $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiAg}_{0,1}$ ($x = 0,25; 0,5$) демонстрируют меньшие скорости окисления, чем скорости, характерные для ряда ранее изученных ВЭС и некоторых промышленных сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, Z. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off / Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan // *Nature*. 2016. V. 534. P. 227—230. Doi: 10.1038/nature17981.
2. George, E.P. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms / E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan // *Acta Mater*. 2020. V. 188. P. 435—474. Doi: 10.1016/j.actamat.2019.12.015.
3. Yang, T. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy / T. Yang, Y.L. Zhao, J.H. Luan, B. Han, J. Wei, J.J. Kai, C.T. Liu // *Scripta Mater*. 2019. V. 164. P. 30—35. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.01.034.
4. Qiu, Z. Cryogenic deformation mechanism of CrMn-FeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process / Z. Qiu, C. Yao, K. Feng, Z. Li, P.K. Chu // *Int. J. Lightweight Mater. Manuf*. 2018. V. 1. P. 33—39. Doi: 10.1016/j.ijlmm.2018.02.001.
5. Kasar, A.K. Tribological properties of high-entropy alloys under dry conditions for a wide temperature range — A review / A.K. Kasar, K. Scalero, P.L. Menezes // *Materials*. 2021. V. 14. Art. 5814. Doi: 10.3390/ma14195814.
6. Du, L.M. Effects of temperature on the tribological behavior of $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy / L.M. Du, L.W. Lan, S. Zhu, H.J. Yang, X.H. Shi, P.K. Liaw, J.W. Qiao // *J. Mater. Sci. Technol*. 2019. V. 35. P. 917—925. Doi: 10.1016/j.jmst.2018.11.023.
7. Jin, B. $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiSi}$ high entropy alloy coatings with high microhardness and improved wear resistance / B. Jin, N. Zhang, H. Yu, D. Hao, Y. Ma // *Surf. Coat. Technol*. 2020. V. 402. Art. 126328. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126328.
8. Kumar, P. Recent progress in oxidation behavior of high-entropy alloys: A review / P. Kumar, T.-N. Lam, P.K. Tripathi, S.S. Singh, P.K. Liaw, E.-W. Huang // *APL Mater*. 2022. V. 10. Art. 120701. Doi: 10.1063/5.0116605.
9. Butler, T.M. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys / T.M. Butler, M.L. Weaver // *J. Alloys Compd*. 2016. V. 674. P. 229—244. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.02.257.
10. Jang, C. Oxidation behaviour of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments / C. Jang, D. Lee, D. Kim // *Int. J. Pres. Ves. Pip*. 2008. V. 85. № 6. P. 368—377. Doi: 10.1016/j.ijpvp.2007.11.010.
11. Ostovari Moghaddam, A. High temperature oxidation resistance of $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ and $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ high entropy alloys / A. Ostovari Moghaddam, N.A. Shaburova, M.V. Sudarikov, S.N. Veselkov, O.V. Samoilova, E.A. Trofimov // *Vacuum*. 2021. V. 192. Art. 110412. Doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110412.
12. Chen, L. High temperature oxidation behavior of $\text{Al}_{0,6}\text{CrFeCoNi}$ and $\text{Al}_{0,6}\text{CrFeCoNiSi}_{0,3}$ high entropy alloys / L. Chen, Z. Zhou, Z. Tan, D. He, K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein // *J. Alloys Compd*. 2018. V. 764. P. 845—852. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.036.

13. Самойлова, О.В. Изучение стойкости к высокотемпературному окислению высокоэнтروпийного сплава $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiSi}_{0.6}$ / О.В. Самойлова, Н.А. Шабурова, М.В. Судариков, Е.А. Трофимов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2022. Т. 78. № 11. С. 978—986. Doi: 10.32339/0135-5910-2022-11-978—986.
14. Yang, J.-J. Improvement in oxidation behavior of $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.3}$ high-entropy superalloys by minor Nb addition / J.-J. Yang, C.-M. Kuo, P.-T. Lin, H.-C. Liu, C.-Y. Huang, H.-W. Yen, C.-W. Tsai // J. Alloys Compd. 2020. V. 825. Art. 153983. Doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153983.
15. Шабурова, Н.А. Высокотемпературное окисление высокоэнтропийных сплавов систем $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiM}$ ($M = \text{Cu}, \text{Ti}, \text{V}$) / Н.А. Шабурова, А. Остовари Могаддам, С.Н. Веселков, М.В. Судариков, О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов // Физическая мезомеханика. 2021. Т. 24. № 4. С. 28—39. Doi: 10.24412/1683-805X-2021-4-28-39.
16. Daoud, H.M. Oxidation behavior of $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$, $\text{Al}_{23}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{15}$, and $\text{Al}_{17}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{17}$ compositionally complex alloys (high-entropy alloys) at elevated temperatures in air / H.M. Daoud, A.M. Manzoni, R. Volkl, N. Wanderka, U. Glatzel // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 17. № 8. P. 1134—1141. Doi: 10.1002/adem.201500179.
17. Dabrowa, J. Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$ high entropy alloys ($x = 0; 0.5; 1$) / J. Dabrowa, G. Cieslak, M. Stygar, K. Mroczka, K. Berent, T. Kulik, M. Danielewski // Intermetallics. 2017. V. 84. P. 52—61. Doi: 10.1016/j.intermet.2016.12.015.
18. Lu, J. Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang, N. Ni, L. Li, L. He, R. Mu, X. Zhao, F. Guo // Cor. Sci. 2020. V. 166. Art. 108426. Doi: 10.1016/j.corsci.2019.108426.
19. Lu, J. Effect of Al content on the oxidation behavior of Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang, L. Li, L. Fu, X. Zhao, F. Guo, P. Xiao // Cor. Sci. 2020. V. 170. Art. 108691. Doi: 10.1016/j.corsci.2020.108691.
20. Ostovari Moghaddam, A. A novel intermediate temperature self-lubricating $\text{CoCrCu}_{1-x}\text{FeNi}_x$ high entropy alloy fabricated by direct laser cladding / A. Ostovari Moghaddam, M.N. Samodurova, K. Pashkeev, M. Doubenskaia, A. Sova, E.A. Trofimov // Tribology Intern. 2021. V. 156. Art. 106857. Doi: 10.1016/j.triboint.2021.106857.
21. McAlister, A.J. The Ag—Al (silver—aluminum) system / A.J. McAlister // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. № 6. P. 526—533. Doi: 10.1007/BF02879428.
22. Karakaya, I. The Ag—Co (silver—cobalt) system / I. Karakaya, W.T. Thompson // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. № 3. P. 259—263. Doi: 10.1007/BF02869002.
23. Venkatraman, M. The Ag—Cr (silver—chromium) system / M. Venkatraman, J.P. Neumann // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. V. 11. № 3. P. 263—265. Doi: 10.1007/BF03029296.
24. Swartzendruber, L.J. The Ag—Fe (silver—iron) system / L.J. Swartzendruber // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1984. V. 5. № 6. P. 560—564. Doi: 10.1007/BF02868316.
25. Singleton, M. The Ag—Ni (silver—nickel) system / M. Singleton, P. Nash // J. Phase Equilib. 1987. V. 8. № 2. P. 119—121. Doi: 10.1007/BF02873194.
26. Mikhailov, G.G. Thermodynamic analysis of the deoxidation ability of aluminum in the melt of the Fe—Cr—C system at 1600 °C / G.G. Mikhailov, L.A. Makrovets, O.V. Samoilova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 969. Art. 012020. Doi: 10.1088/1757-899X/969/1/012020.
27. Hsu, U.S. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi -based equimolar high-entropy alloys / U.S. Hsu, U.D. Hung, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, C.C. Yang // Mater. Sci. Eng. A. 2007. V. 460—461. P. 403—408. Doi: 10.1016/j.msea.2007.01.122.
28. Wang, W.-R. Phases, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys at elevated temperatures / W.-R. Wang, W.-L. Wang, J.-W. Yeh // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 143—152. Doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.084.
29. Swalin, R.A. Thermodynamics of Solids, 2-nd ed. / R.A. Swalin. — New York: Wiley, 1972. 400 p.
30. Ogura, M. Structure of the high-entropy alloy $\text{Al}_x\text{CrFeCoNi}$: fcc versus bcc / M. Ogura, T. Fukushima, R. Zeller, P.H. Dederichs // J. Alloys Compd. 2017. V. 715. P. 454—459. Doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.318.
31. Abbaszadeh, S. Investigation of the high-temperature oxidation behavior of the $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy / S. Abbaszadeh, A. Pakseresht, H. Omidvar, A. Shafiei // Surf. Interf. 2020. V. 21. Art. 100724. Doi: 10.1016/j.surf.2020.100724.
32. Li, B.Y. Structure and properties of $\text{FeCoNiCrCu}_{0.5}\text{Al}_x$ high-entropy alloy / B.Y. Li, K. Peng, A.P. Hu, L.P. Zhou, J.J. Zhu, D.Y. Li // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. V. 23. P. 735—741. Doi: 10.1016/S1003-6326(13)62523-6.
33. Wang, Y. Microstructure and wear properties of nitrated AlCoCrFeNi high-entropy alloy / Y. Wang, Y. Yang, H. Yang, M. Zhang, S. Ma, J. Qiao // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 210. P. 233—239. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.05.029.
34. Zhu, J. High-temperature oxidation behaviours of AlCoCrFeNi high-entropy alloy at 1073—1273 K / J. Zhu, S. Lu, Y. Jin, L. Xu, X. Xu, C. Yin, Y. Jia // Oxid. Met. 2020. V. 94. P. 265—281. Doi: 10.1007/s11085-020-09991-6.
35. Kai, W. Air-oxidation of FeCoNiCr -based quinary high-entropy alloys at 700—900 °C / W. Kai, C.C. Li, F.P. Cheng, K.P. Chu, R.T. Huang, L.W. Tsay, J.J. Kai // Cor. Sci. 2017. V. 121. P. 116—125. Doi: 10.1016/j.corsci.2017.02.008.
36. Kim, Y.-K. High temperature oxidation behavior of Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy / Y.-K. Kim, Y.-A. Joo, H.S. Kim, K.-A. Lee // Intermetallics. 2018. V. 98. P. 45—53. Doi: 10.1016/j.intermet.2018.04.006.
37. Holcomb, G.R. Oxidation of CoCrFeMnNi high entropy alloys / G.R. Holcomb, J. Tyleczak, C. Carney // JOM. 2015. V. 67. № 10. P. 2326—2339. Doi: 10.1007/s11837-015-1517-2.
38. Lussana, D. Thermodynamic and kinetics aspects of high temperature oxidation on a 304L stainless steel / D. Lussana, D. Baldissin, M. Massazza, M. Baricco // Oxid. Met. 2014. V. 81. P. 515—528. Doi: 10.1007/s11085-013-9465-0.