

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



ВЕСЕЛКОВ СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

Специальность 1.4.4 Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук, доцент
Трофимов Евгений Алексеевич

Челябинск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	10
1.1 Особенности высокоэнтропийных сплавов	10
1.2 Окисление ВЭС	17
1.2.1 Система Al-Co-Cr-Fe-Ni	19
1.2.2 Система Mn-Co-Cr-Fe-Ni	29
1.2.3 Высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких металлов	37
1.2.4 Продукты окисления ВЭС	53
Выводы по главе 1	55
ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ПО, ИСПОЛЬЗОВАННОЕ В ХОДЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ	58
2.1 Оборудование и материалы, используемые для получения образцов	58
2.2 Оборудование для изучения морфологии, фазового и химического состава ...	59
2.2.1 Изучение фазового состава	59
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	61
2.2.3 Рентгеновская спектроскопия (EDS)	63
2.3 Оборудование для изучения окисления	63
2.4 Термодинамическое моделирование	65
2.4.1 Метод CALPHAD	65
2.4.2 Моделирование фазовых равновесий при высокотемпературном окислении ВЭС	66
2.4.3 Программное обеспечение для термодинамического моделирования и кинетических расчётов	70
Выводы по главе 2	71
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТВЁРДЫХ ОБРАЗЦОВ ВЭС	73
3.1 Обоснование выбора исследуемых систем ВЭС	73

3.2	Высокотемпературное окисление высокоэнтروпийных сплавов систем $Al_xCoCrFeNiM$ ($M = Cu, Ti, V, Si, Mn$)	74
3.2.1	Фазовый состав и микроструктурный анализ литых сплавов.....	74
3.2.2	Экспериментальное исследование процесса окисления.....	80
3.3	Высокотемпературное окисление высокоэнтропийных/среднеэнтропийных сплавов, содержащих вольфрам.....	93
3.3.1	Фазовый состав и микроструктурный анализ в литом состоянии.....	93
3.3.2	Экспериментальный анализ процесса окисления.....	97
	Выводы по главе 3	106
ГЛАВА 4.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ.....	108
4.1	Термодинамическое моделирование окисления твёрдых образцов ВЭС	108
4.2	Моделирование жидкофазного окисления расплавов высокоэнтропийных сплавов	114
4.3	О соотношении результатов экспериментов и термодинамического моделирования.....	128
	Выводы по главе 4	128
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	129
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

В настоящее время одним из перспективных направлений развития в области материаловедения являются исследования по созданию высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) и изучению их свойств.

Первые работы, направленные на получение и исследование высокоэнтропийных сплавов, были представлены учеными из Тайваньского университета [1–3]. Опираясь на предположение, что высокое значение конфигурационной энтропии смешения может способствовать подавлению образования интерметаллических фаз и стабилизации многокомпонентного однофазного твёрдого раствора металлов, было обнаружено, что для некоторых сплавов эквимоллярного состава, образованных пятью и более металлами, характерна однофазная структура (твёрдый раствор с ГЦК или ОЦК структурой). Поскольку предполагалось, что обнаруженное явление связано с высокой энтропией смешения, было предложено назвать сплавы, состоящие из пяти и более элементов в эквимоллярных или близких к эквимоллярным концентрациях высокоэнтропийными сплавами (ВЭС).

Дальнейшее исследование свойств высокоэнтропийных сплавов показало, что подобные многокомпонентные сплавы обладают такими привлекательными свойствами, как высокая твердость, износостойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость, хорошая низкотемпературная пластичность и сверхпластичные свойства [4–6].

Целью настоящей работы является систематическое изучение термодинамических и кинетических характеристик гетерогенных химических реакций окисления высокоэнтропийных сплавов, а также установление закономерностей в последовательности образования оксидных фаз, сопряжённых с высокоэнтропийными сплавами.

В связи с этим были поставлены **следующие задачи**:

- 1) Обобщение и систематизация информации о физико-химических парамет-

рах реакций взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряжённых фаз.

2) Разработка методик экспериментального и теоретического исследования гетерогенных химических реакций окисления высокоэнтропийных сплавов.

3) Комплексное физико-химическое исследование процесса окисления при температурах 700-1000 °С твёрдых эквимоллярных или близких к эквимоллярным металлических растворов методами термогравиметрии, порошковой дифракции, электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, с определением величин скорости и энергии активации реакций окисления и последовательности фазообразования.

4) Разработка методов представления результатов расчёта основных термодинамических параметров процессов взаимодействия “металлический раствор – сопряжённые оксидные фазы” для высокоэнтропийных металлических растворов. Расчёт диаграмм состояния металлических растворов, находящихся в равновесии с образующимися в ходе окисления сопряжёнными фазами.

Научная новизна работы

1) Впервые выполнены обобщение, систематизация и анализ имеющейся в литературе информации о физико-химических параметрах реакций взаимодействия высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряжённых оксидных фаз.

2) Получены новые экспериментальные данные о результатах взаимодействия ряда высокоэнтропийных и среднеэнтропийных сплавов, которые ранее не становились предметом такого исследования, с кислородом, позволившие определить кинетические характеристики окисления (константы скорости для изученных процессов при различных температурах, а также для систем Al-Co-Cr-Fe-Ni-Si и Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn – энергии активации процесса окисления), а также получить информацию о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными сплавами.

3) Впервые расчётным путём построены фазовые диаграммы, связывающие изменения в составе твёрдых металлических растворов, а также металлических расплавов, состав которых позволяет отнести их к высокоэнтропийным, с качественными изменениями в составе равновесных сложных фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы

Ряд изученных материалов показали высокий уровень сопротивления к высокотемпературному окислению, в связи с чем их можно рассматривать как перспективные материалы для изготовления деталей, работающих при повышенных температурах (детали газовых турбин, турбореактивных и реактивных двигателей и т.п.).

Продемонстрировано, как применение термодинамического моделирования позволяет прогнозировать образующиеся при высокотемпературным окислении ВЭС оксидные фазы, что может быть использовано в прикладных исследованиях, направленных на создание новых жаростойких сплавов.

Полученные результаты открывают путь для дальнейших исследований прикладного характера, поскольку подходы, используемые в работе, предусматривают возможность расширения круга возможных исследуемых сплавов, включая новые сплавы, имеющие перспективу применения в промышленности.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных в работе задач использованы следующие методы:

- выплавку части образцов ВЭС осуществляли методом индукционной плавки, другая часть образцов выплавлялась в дуговой печи в атмосфере аргона;
- исследование морфологии и химического состава металла и образовавшихся оксидных фаз осуществляли с помощью сканирующей (растровой) электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS);

- исследование процесса окисления выполнялось методами дифференциального термического анализа (дериватографии);
- термодинамическое моделирование и построение фазовых диаграмм осуществляли с помощью алгоритмов CALPHAD (с помощью специализированного программного комплекса FactSage).

Положения, выносимые на защиту

1) Результаты анализа и систематизации информации о физико-химических параметрах реакций высокоэнтропийных сплавов с кислородом с образованием сопряжённых оксидных фаз.

2) Результаты экспериментального исследования процесса окисления высокоэнтропийных сплавов, относящихся к системам Al-Co-Cr-Fe-Ni-M (где M – V, Ti, Cu, Si и Mn). Кинетические характеристики окисления, а также информация о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными высокоэнтропийными сплавами.

3) Результаты экспериментального исследования процесса окисления эквимольных сплавов MoTaTiCr, WTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaAlCr, WMoTaAlCr и WMoVTiCr. Кинетические характеристики окисления, а также информация о последовательности образования фаз, сопряжённых с изученными сплавами.

4) Комплекс фазовых диаграмм, связывающих изменения в составе высокоэнтропийных твёрдых и жидких металлических растворов, с качественными изменениями в составе равновесных оксидных фаз.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов работы обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств экспериментальных образцов, а также использованием современного специализированного программного

обеспечения (программного комплекса FactSage 8.0). Результаты, полученные в данной работе, соответствуют современным теоретическим представлениям и согласуются с экспериментальными и теоретическими данными, полученными и опубликованными другими авторами.

Личный вклад автора

Основу диссертационной работы составили результаты исследований, полученных автором в период с 2019 по 2023 гг. Вклад автора заключается в определении цели работы и постановке задач исследования, в обзоре литературных источников, в выполнении части экспериментальных работ, в анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, в выполнении работ по подбору методик термодинамического моделирования, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы представлены на следующих конференциях: 1) 13 Конференция аспирантов и докторов, Челябинск, 06-30 апреля 2021 г.; 2) The International Conference MELTS, 12-18 сентября, 2021 г., Екатеринбург, Россия; 3) III международная школа-конференция молодых ученых, 11-15 октября 2021 г., Екатеринбург, Россия; 4) 15 Конференция аспирантов и докторов, 17-30 апреля 2023г., Челябинск, Россия; 5) V международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», 09-13 октября 2023г., Санкт-Петербург, Россия; 6) 16 Конференция аспирантов, 22-26 апреля 2024 г., Челябинск, Россия; 7) XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России, 01-05 июля 2024г., Иваново, Россия.

Публикация результатов работы

Основные материалы диссертации изложены в 8 печатных работах, из них 4 публикации в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объём работы составляет 145 страниц, 64 рисунка и 12 таблиц. Список литературы содержит 138 наименований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Челябинской области (в рамках проекта № 20-43-740018).

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Е.А. Трофимову за поддержку, консультирование и помощь в работе. За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность PhD А. Остовари Могаддам, к.х.н. О.В. Самойловой, к.т.н. Н.А. Шабуровой, к.ф.-м.н. В.Е. Живулину, к.х.н. М.В. Сударикову.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Особенности высокоэнтروпийных сплавов

Высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс металлических соединений не менее чем с пятью основными элементами, концентрация которых варьируется в пределах от 5 до 35 ат.%. Особенность таких сплавов заключается в преимущественном формировании неупорядоченных твердых растворов, стабилизация которых (согласно исходному предположению) обеспечивается высокой энтропией смешения. Критерием возможности отнесения сплавов к ВЭС часто считают выполнение следующего требования: $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$, где ΔS_{mix} – рассчитанная идеальная конфигурационная энтропия смешения, а R – газовая постоянная [7]. Идеальная конфигурационная энтропия смешения зависит только от концентрации каждого элемента в сплаве и рассчитывается с помощью следующего уравнения [8-10]:

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

где c_i – концентрация компонента i . Для эквиатомных сплавов эта формула имеет более простой вид:

$$\Delta S_{mix} = -R \ln(N), \quad (2)$$

где N – количество компонентов в сплаве.

Большое значение энтропии смешения приводит к тому, что энтропия фазы (твёрдого металлического раствора) в целом возрастает, что приводит к уменьшению энергии Гиббса этой фазы, её стабилизации и повышению вероятности её образования по сравнению с другими фазами (в частности, по сравнению с интерметаллическими фазами). Поэтому ожидается, что в ВЭС при кристаллизации преимущественно формируется твердый раствор замещения.

Известно [11], что атомы элементов в ВЭС имеют равные шансы занять любой узел кристаллической решетки, что приводит к значительным её искажениям (рисунок 1). Искажение кристаллической решетки существенно влияет как на свойства, так и на структуру полученных сплавов.

Также ВЭС характеризуется замедленной диффузией элементов. Связано это с тем, что, когда атомы с равной долей вероятности начинают занимать узлы кристаллической решетки, они стремятся занять термодинамически выгодные положения, то есть узлы с наименьшей свободной энергией. Поэтому, между узлами кристаллической решетки потенциальная энергия изменяется, что влияет на энергию активации, а следовательно – и на диффузию. Авторами [12] было установлено, что энергия активации диффузии элементов в различных высокоэнтропийных матрицах намного больше, чем у чистых металлов, что эквивалентно тому, что в ВЭС замедленная скорость диффузии. Низкие значения скоростей диффузии атомов в таких системах влияют на такие свойства как: прочность при высокой температуре, медленный рост зерен, образование наноструктур и дисперсных выделений.

Одним из ключевых особенностей ВЭС является эффект перемешивания. Результаты, опубликованные в работах [13, 14], показывают, что различные методы синтеза и термообработки ВЭС, а также различия в их химическом составе могут существенно влиять на формирование разнообразных упорядоченных и неупорядоченных фаз. В статье [15] представлены результаты корреляционного анализа, демонстрирующие связь между пределом текучести, пластичностью, твердостью и упругостью ВЭС (см. рисунок 2), подтверждающие, что в сравнении с традиционными металлическими сплавами ВЭС обладают превосходными механическими свойствами.

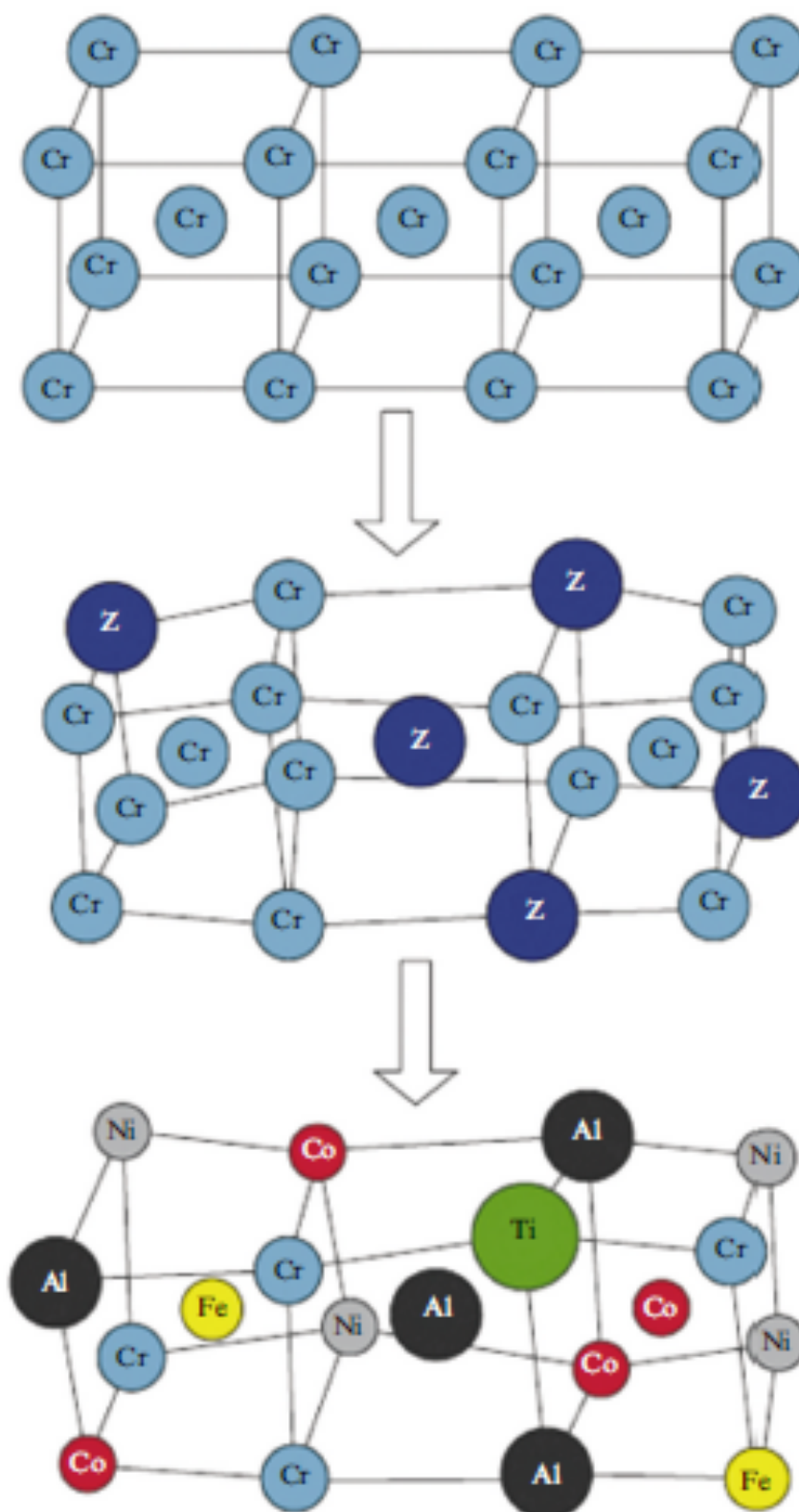


Рисунок 1 – Схема формирования ОЦК-решетки многокомпонентного сплава $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ [11]

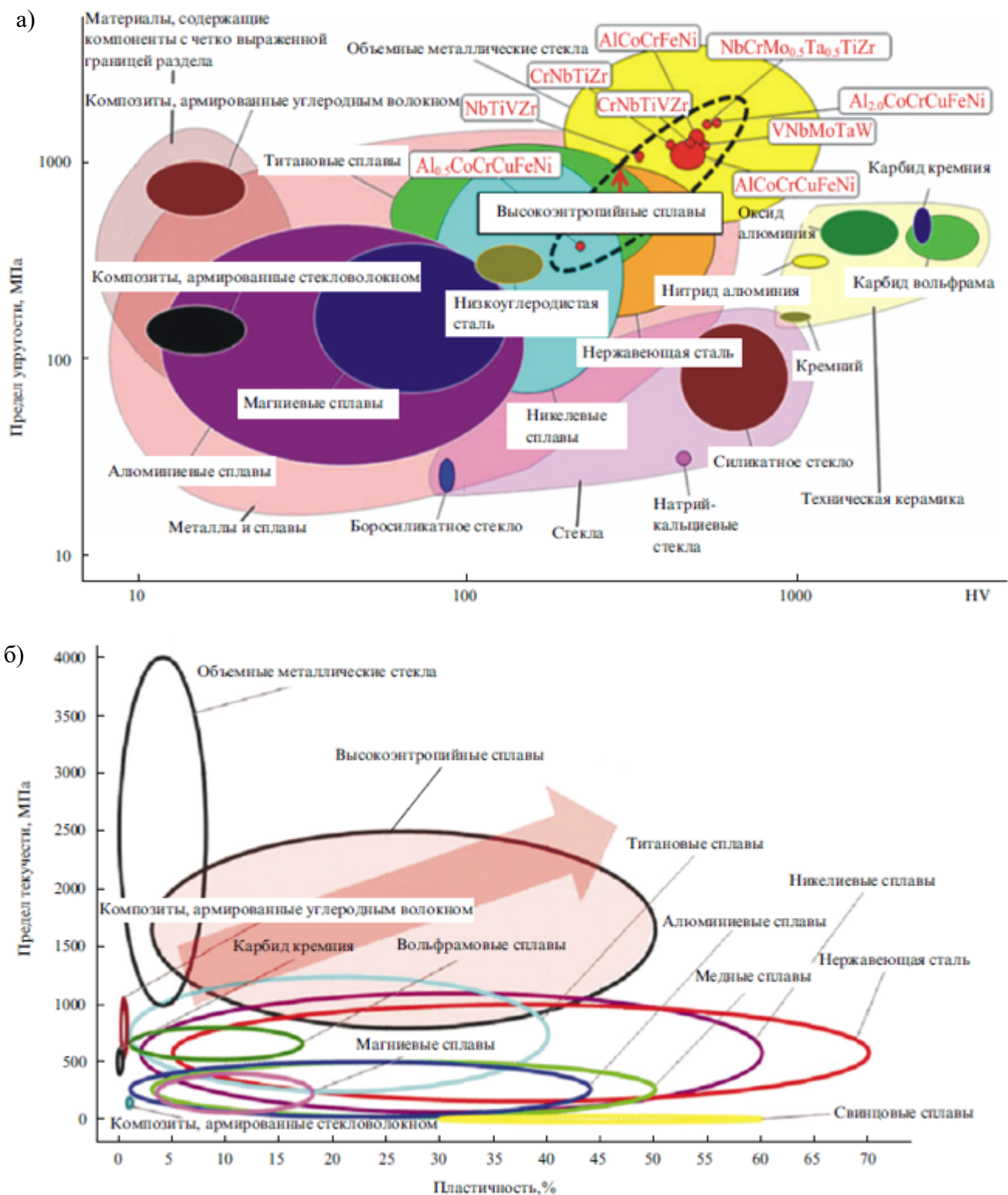


Рисунок 2 – Корреляция механических свойств для композитов, керамик, стекол, традиционных и высокоэнтропийных сплавов [15]:

а) предела упругости и твердости по Виккерсу;

б) предела текучести и пластичности

(растягивающей и сжимающей деформации при комнатной температуре).

Как говорилось выше, с увеличением числа элементов энтропия смешения логарифмически увеличивается (см. уравнение (2)). Известно, что термодинамическим условием протекания химических процессов в системе выступает изменение энергии Гиббса [16], которая связана с энтальпией, энтропией и температурой:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Из уравнения 3 следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ [17,18]. При этом общая энтропия смешения аддитивна, состоит из 4-х составляющих: колебательной (S_v), магнитной (S_m), конфигурационной ($S_{\text{конф}}$), и электронной (S_e) [17,18]:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_e. \quad (4)$$

Согласно предположению, представленному в исследовании [1], в многокомпонентных материалах, содержащих пять или более компонентов, конфигурационная энтропия ($S_{\text{конф}}$) играет ведущую роль. Это приводит к снижению общей свободной энергии системы за счет увеличения энтропийного вклада от смешения компонентов. В результате, наблюдается повышение стабильности образующегося твердого раствора.

Имеются, однако, данные [20,21], указывающие на ситуации, когда влияние энтропии смешения не играет решающей роли в формировании однофазных структур. В частности, в зависимости от химического состава, могут возникать неупорядоченные твердые растворы или даже аморфные структуры. Кроме того, в некоторых случаях [11,22] наблюдается формирование упорядоченных интерметаллических соединений.

Что касается условий фазообразования в ВЭС, то нельзя не учитывать классическое правило Юм-Розери, которое применяется для образования твердого раствора при разработки традиционных сплавов. Суть этого правила заключается в том, что для формирования твердого раствора необходимо использовать элементы

с близкими значениями атомных радиусов и электроотрицательностей [23]. Если не следовать этому, то будет формироваться не твердый раствор, а упорядоченные соединения. Поэтому авторы работы [24] предложили три основных правила образования твердых растворов в ВЭС:

1) Энтальпия смешения компонентов должна лежать в диапазоне от 10 до 40 кДж·моль⁻¹.

2) Отличия между атомными радиусами элементов должно составлять не более 12%;

3) Чтобы получить высокую энтропию смешения необходимо не менее 5 элементов в составе сплава.

Предложены и другие параметры, влияющие на формирование твердого раствора в ВЭС, например, коэффициенты Ω и δ .

Коэффициент δ описывает влияние различных атомных радиусов элементов и определяется по формулам (5, 6):

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

где r_i – атомный радиус i -го компонента, c_i – его концентрация (ат.%),

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (6)$$

где \bar{r} – средний атомный радиус.

Неоднородность размеров атомов, приводящая к искривлению кристаллической решетки, оказывает влияние на уровень энергии деформации, увеличивая ее. Это, в свою очередь, приводит к росту свободной энергии системы, делая процесс образования твердых растворов термодинамически невыгодным.

Параметр Ω также позволяет прогнозировать образование твердого раствора и зависит от энтропии и энтальпии смешения, а также от температур плавления

компонентов. Чем больше значение данного коэффициента, тем больше вероятность образования твердого раствора. Рассчитать этот параметр можно используя формулы (7) и (8):

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (7)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (8)$$

где T_m – средняя температура плавления n-элементного сплава, $(T_m)_i$ – точка плавления 1-го элемента.

Концентрация валентных электронов (VEC – valence electron concentration) является еще одним параметром, используемым для прогнозирования возможности образования ВЭС. VEC определяется по формуле [8, 9, 25]:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (9)$$

где VEC – это средневзвешенное значение VEC элементов, образующих сплав, учитывающее их концентрации в сплаве.

Этот параметр полезен при прогнозировании кристаллических структур фаз, которые образуются в ВЭС. Например, было обнаружено, что сплавы со значениями VEC более 8 стабилизируют фазы типа ГЦК, тогда как сплавы со значениями VEC ниже $\sim 6,87$ стабилизируют структуры с решёткой ОЦК [9,26]. Аналогичным образом, ожидается, что сплавы с VEC промежуточных значений образуют комбинацию фаз ГЦК и ОЦК.

Известны [27] и другие параметры, влияющие на образования фаз в ВЭС, например, энтропии несоответствия ($\Delta S_\sigma/k$) и плавления (ΔS_m). Процесс поиска параметров такого рода продолжается, однако ни один из разработанных к настоящему времени вариантов не обладает желаемой универсальностью.

1.2 Окисление ВЭС

На сегодняшний день можно выделить пять основных групп ВЭС [29,30]:

- 1) на основе металлов подгруппы железа и близких к ним переходных металлов – Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Cu;
- 2) на основе переходных тугоплавких металлов – Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W;
- 3) на основе платиноидов и золота;
- 4) на основе лёгких элементов – Al, Li, Sc, Mg, Ti, Si;
- 5) сплавы лантаноидов.

С точки зрения использования сплавов особый интерес представляет изучение их высокотемпературного окисления (в контексте изучения их стойкости к высокотемпературной коррозии). Изучение окисления ВЭС полезно для анализа образования ВЭС и анализа их поведения при высокотемпературной коррозии в газовой среде. Перспективы использования ВЭС в высокотемпературных средах значительны; однако до настоящего времени не разработаны эффективные модели для прогнозирования их поведения в ходе окисления. В ряде работ обобщены самые разные аспекты образования ВЭС [29–34], но практически ни один из таких обзоров не был посвящен окислению ВЭС при повышенных температурах (несмотря на то, что довольно большой объем информации такого рода был получен в ходе экспериментальных исследований). Единственным исключением является статья Chen и др. [35], где рассмотрены некоторые аспекты высокотемпературного окисления тугоплавких ВЭС (к тому же за прошедшее с выхода этой работы время опубликовано большое количество новых данных).

Некоторое представление о механизмах окисления ВЭС при высоких температурах может дать диаграмма Эллингема [36,37], которая показывает изменение энергии Гиббса образования оксидов металлов в зависимости от температуры и состава газовой фазы, однако анализ такого рода не учитывает взаимодействие металлов в сплавах, что делает получаемые в ходе этого анализа выводы не очень достоверными.

ВЭС на основе лёгких элементов и лантаноидов, учитывая свойства образующих их элементов, очевидно, окисляются очень легко и полностью. С другой стороны, возможность высокотемпературного окисления металлов платиновой группы при давлениях, близких к атмосферному, вряд ли заслуживает изучения.

Если проанализировать данные диаграммы Эллингема [36,37], а также соотношение Пиллинга-Бедворта [38] (которое является критерием сплошности образующейся оксидной пленки), можно сделать вывод, что наибольший интерес может представлять процесс окисления ВЭС на основе металлов подгруппы Fe и ВЭС на основе тугоплавких переходных металлов. Поэтому в нашей работе мы анализируем исследования, посвященные высокотемпературному окислению этих групп ВЭС. Следует отметить, что среди систем на основе подгруппы Fe наиболее изученными являются системы Al-Co-Cr-Fe-Ni и Mn-Co-Cr-Fe-Ni. Возможно, это связано с тем, что Al и Cr в их составе, которые, согласно диаграмме Эллингема, окисляются легче, чем другие компоненты этих сплавов (т.е. образование оксидов этих элементов термодинамически более вероятно) и имеют отношение Пиллинга-Бедворта больше единицы, придают защитные свойства пленкам, сформировавшимся из их оксидов.

Актуальность данного направления обусловлена потенциалом практического применения ВЭС в аэрокосмической промышленности, ядерной и химической инженерии, в новых областях энергетики, а также для других областей применения, для которых устойчивость сплавов к окислению является чрезвычайно важной характеристикой. Помимо создания новых жаропрочных материалов (например, лопаток газовых турбин, работающих при повышенных температурах), исследования в этой области помогут обосновать состав антикоррозионных покрытий, получаемых в том числе с помощью аддитивных технологий. Такие покрытия могут быть использованы в авиационной и ракетной технике, атомной промышленности и химическом машиностроении. Особый интерес представляют перспективы создания стойких к окислению ВЭС для использования в атомной промышленности для новейших термоядерных реакторов и ядерных реакторов IV поколения. Необходима

разработка новых материалов с повышенной термической и конструкционной стабильностью, высоким уровнем механических свойств, более высокой стойкостью к коррозии и радиации по сравнению с конструкционными материалами, используемыми в реакторах II и III поколений [39–42].

Системами ВЭС для которых процесс окисления изучен лучше всего, как уже было сказано ранее, являются Al-Co-Cr-Fe-Ni и Mn-Co-Cr-Fe-Ni.

1.2.1 Система Al-Co-Cr-Fe-Ni

Стойкость сплавов традиционных групп к окислению может быть в значительной степени улучшена путем добавления подходящего (обычно не слишком большого) количества Al, Cr и Si, поскольку при высоких температурах эти элементы могут образовывать плотный и стабильный оксидный слой на поверхности [43]. Высокоэнтропийные сплавы на основе металлов подгруппы железа имеют меньшие ограничения по составу, чем обычные конструкционные сплавы (например, нержавеющие стали, сплавы на основе Ni), и могут содержать более высокие концентрации таких элементов как алюминий, хром и кремний, которые необходимы для формирования защитных оксидных пленок [44]. Соответственно, такие ВЭС могут иметь большее сопротивление высокотемпературной газовой коррозии. Известно также, что ВЭС этой группы характеризуются низкой скоростью диффузии элементов [25, 45–47], что затрудняет образование частиц оксидов в объеме данных сплавов.

Среди высокоэнтропийных сплавов на основе металлов подгруппы железа система $Al_xCoCrFeNi$ является одной из наиболее тщательно изученных [46, 48–54]. Исследованы образцы этой системы с разной концентрацией Al. Известно также [55], что изменение концентрации Ni в данной системе также может сказываться на стойкости ВЭС к окислению за счет изменения соотношения ГЦК/ОЦК.

Большинство литературных источников, описывают высокотемпературное окисление ВЭС этой группы на воздухе, за исключением работ [48, 56], в которых

исследуется коррозионная стойкость этих сплавов при высоких давлениях в атмосфере, содержащей водяной пар. В частности, Liu Y. и др. в работе [48] изучали окисление высокоэнтропийных сплавов $Al_xCoCrFeNi$ ($x = 0,15; 0,4$) в сверхкритической воде. В котлоагрегатах ультра сверхкритического давления (УСД) за счет повышенных температуры и давления пара создается агрессивная среда, неблагоприятно сказывающаяся на состоянии котельных материалов. Для материалов, работающих в подобной среде необходим высокий уровень таких свойств, как жаропрочность и жаростойкость. Авторы работы [40] предположили, что высокоэнтропийные сплавы могут стать подходящим материалом, который можно использовать в котлоагрегатах УСД. Сплавы $Al_{0,15}CoCrFeNi$ и $Al_{0,4}CoCrFeNi$ (далее $Al_{0,15}$ и $Al_{0,4}$) были получены методом вакуумной индукционной плавки и литья, после чего окисление сплавов проводилось при температурах 550 и 600 °С и давлении 23 и 25,5 МПа в течение 70 ч, соответственно. Для сравнения также было проведено окисление сплава HR3C при 600 °С и 23 МПа в течение 70 часов (термостойкая сталь HR3C (25Cr-20Ni-Nb-N) является типичным сплавом, используемым в качестве материала для изготовления труб пароперегревателя и подогревателя в котлоагрегатах УСД). Морфология поверхности образцов после данного эксперимента для каждого случая показана на рисунке 3. Оксидные пленки, образовавшиеся на сплавах $Al_{0,15}$ и HR3C, имеют двухслойную структуру, где внешний слой состоит из оксида Fe_3O_4 , а внутренний из $FeCr_2O_4$, в то время как оксидная пленка на сплаве $Al_{0,4}$ в основном состояла из одного слоя шпинели $FeCr_2O_4$. По сравнению со сталью HR3C, на сплавах $Al_{0,15}$ и $Al_{0,4}$ (рисунки 3 и 4) были получены более тонкие слои оксидов с достаточно малым размером оксидных частиц, что указывало на заметно большую жаростойкость этих сплавов по сравнению со сталью HR3C.

Среди представленных в литературе данных по высокотемпературной газовой коррозии на воздухе для ВЭС на основе системы $Al_xCoCrFeNi$, наиболее полное исследование, на наш взгляд, было проведено Butler и др. [50–52].

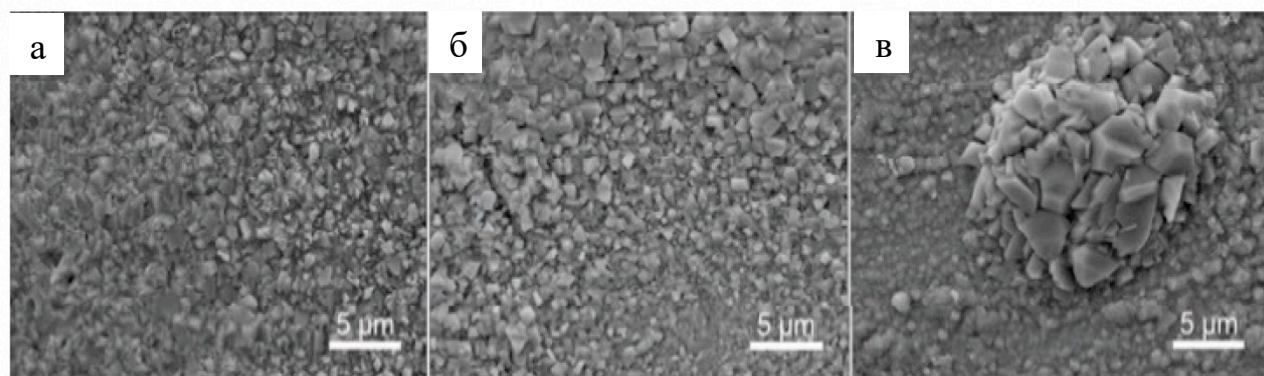


Рисунок 3 – Морфология поверхности оксидных пленок, сформировавшихся на поверхности сплавов после 70 ч окисления при 600 °С и давлении 23 МПа:

(а) $Al_{0,15}$; (б) $Al_{0,4}$; (в) HR3C [48]

Butler и Weaver [50] исследовали микроструктуру и механизмы окисления в серии ВЭС на основе $AlCoCrFeNi$. Сплавы состава $Al_x(NiCrCoFe)_{100-x}$ (где $x = 8, 10, 12, 15, 20$ и 30 ат.%) были получены путем плавления чистых компонентов (чистота $> 99,9\%$) в дуговой печи на водоохлаждаемом медном поду печи в атмосфере аргона. Окисление образцов ВЭС проводилось при 1050 °С на воздухе в трубчатой печи в течение 100 ч. После проведения эксперимента изучались структуры полученных сплавов. Авторы обнаружили, что изотермическое окисление ВЭС на воздухе при 1050 °С способствовало образованию пленок из Cr_2O_3 , Al_2O_3 , $NiCr_2O_4$, а также отдельной фазы AlN . Для ВЭС с низким содержанием Al (Al_8 и Al_{10}) внешний слой, состоящий из оксида Cr_2O_3 , образовывался одновременно с внутренним неоднородным слоем из оксида Al_2O_3 (рисунок 5а). Для ВЭС, содержащих 12 и 15 ат.% Al (Al_{12} и Al_{15}), одновременно с Cr_2O_3 образовывался внешний слой из шпинели $NiCr_2O_4$, за которым следовал внутренний несплошной слой из Al_2O_3 , а AlN выделялся в виде отдельной фазы (рисунок 5б). Для ВЭС с высоким содержанием Al (Al_{20} и Al_{30}) внешний слой, состоящий из оксида Cr_2O_3 , образовывался вместе с внутренним неоднородным слоем оксида Al_2O_3 и с небольшим количеством выделившейся фазы AlN (рисунок 5в). В целом было показано, что повышенное содер-

жание Al увеличивает стойкость к окислению, способствуя образованию непрерывной пленки из Al_2O_3 . Работа продемонстрировала, что компоненты композиционно сложных сплавов могут окисляться избирательно и при этом приводить к появлению защитных оксидных слоёв.

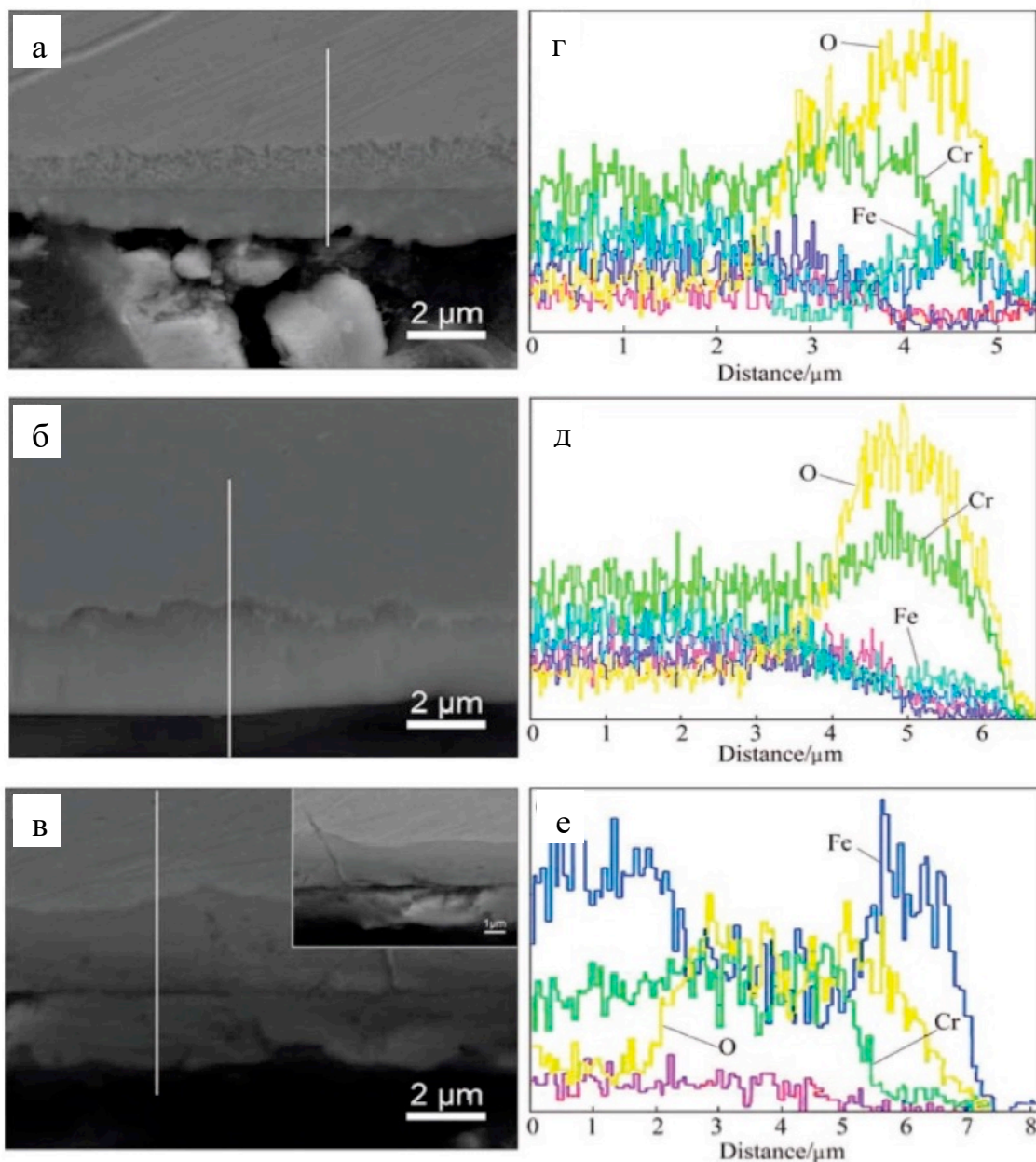


Рисунок 4 – SEM-изображения (а-в) и сканы линий EDS (г-е) в поперечном сечении поверхностей сплавов после 70 ч окисления при 600 °С и 23 МПа [48]: (а, г) $\text{Al}_{0,15}$; (б, д) $\text{Al}_{0,4}$; (в, е) HR3C

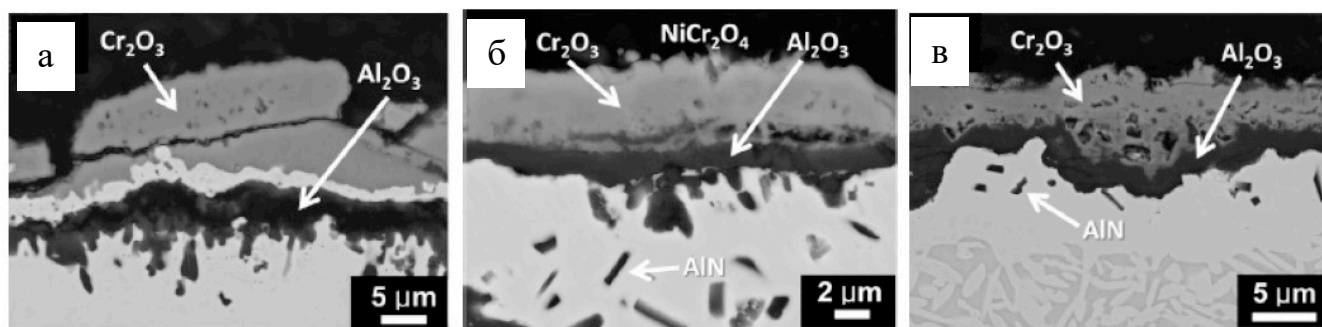


Рисунок 5 – Электронные изображения поперечного сечения ВЭС после 50 часов окисления при 1050 °С на воздухе: (а) Al₈; (б) Al₁₂; (в) Al₂₀ [50]

Повысить стойкость к окислению ВЭС системы Al-Co-Cr-Fe-Ni можно путем введения дополнительных легирующих элементов. Наиболее интересные результаты по легированию основного сплава медью были получены в [53,54].

Dabrowa J. и др. в работе [53] изучали влияние меди на способность к окислению ВЭС AlCoCrCu_xFeNi. Для этого методом плавления в дуговой печи были получены три различных высокоэнтропийных сплава: AlCoCrFeNi, AlCoCrCu_{0,5}FeNi и AlCoCrCuFeNi. Их кристаллические структуры – ОЦК, ОЦК и ОЦК + ГЦК соответственно. Все исследованные сплавы окислялись на воздухе в кварцевом реакторе при 1000 °С в течение 100 и 500 ч. Описанная обработка привела к тому, что сплав AlCoCrFeNi с решеткой ОЦК изменил свою структуру на двухфазную (ОЦК+ГЦК) Это произошло из-за обеднения приповерхностных слоев металла (непосредственно под окалиной) по алюминию (вследствие его окисления), в результате чего сформировались условия для образования слоя сплава с ГЦК структурой. Обработка сплава AlCoCrCu_{0,5}FeNi с решеткой ОЦК сопровождалась образованием небольших выделений третьей фазы, обогащенной медью. После 500 ч обработки часть ГЦК фазы превратилась в σ-фазу (Fe, Co)Cr, что сопровождалось ростом зерен с высоким содержанием (до 80 ат. %) меди. Поведение высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi во время окисления было очень похоже на AlCoCrCu_{0,5}FeNi. Наиболее заметным отличием являлось большее содержание фазы, обогащенной медью. Во время отжига стало заметно, что содержание Cu в этой фазе увеличилось с примерно 55 ат. % после 100 ч и до 80 ат. % после 500 ч

обработки. Фотографии структур сплавов, сделанных с помощью BSE (обратного рассеивания электронов) и точечный химический состав согласно EDS (микрорентгеноспектральный анализ, проведенный на энергодисперсионном спектрометре) после эксперимента представлены на рисунке 6.

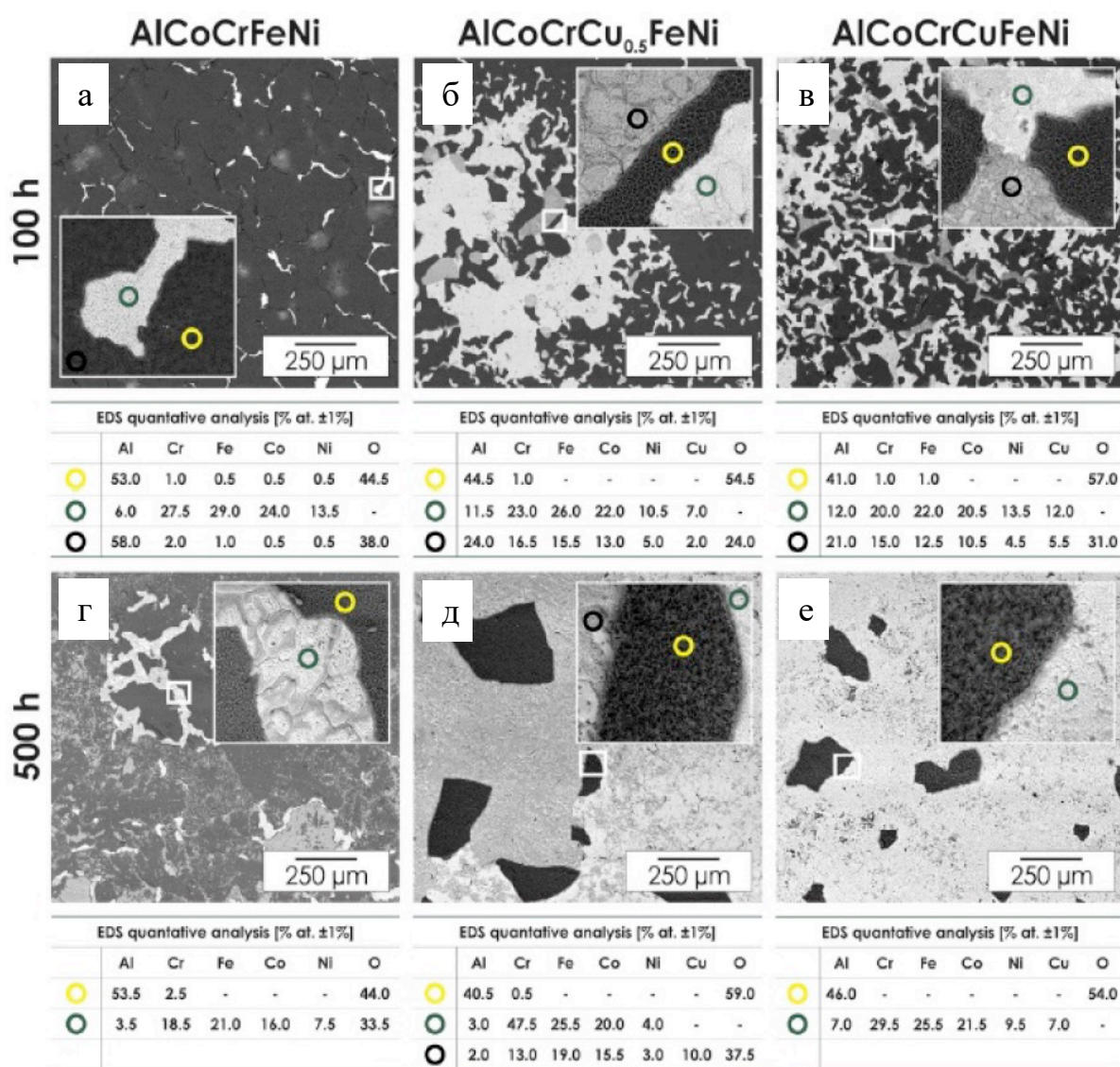


Рисунок 6 – Микроизображения, полученные в обратно рассеянных электронах (BSE), морфологии образцов после 100 часов окисления при 1000 °C (а – в) и после 500 часов окисления при 1000 °C (г – е): (а, г) AlCoCrFeNi (б, д) AlCoCrCu_{0.5}FeNi; (в, е) AlCoCrCuFeNi. Кружками на изображениях обозначены места проведения химического анализа EDS для каждого сплава, результаты анализа представлены в таблицах [53]

Для сплава AlCoCrFeNi после 100 часов выдержки при 1000°C на воздухе основным продуктом высокотемпературного окисления стал оксид алюминия Al_2O_3 (см. рисунок 6а), а уже после 500 часов при той же температуре структура окалины стала многофазной, состоящей из Al_2O_3 и фаз на основе шпинелей FeCr_2O_4 и FeCo_2O_4 (см. рисунок 6г). Для сплава $\text{AlCoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}$ после 100 часов выдержки при 1000°C (см. рисунок 6б) состав окалины характеризуется наличием как Al_2O_3 (в виде отдельной фазы), так и оксидов (вероятно шпинелей), содержащих все основные компоненты сплава, при этом следует отметить, что меди в этих оксидах содержится наименьшее (из всех металлов) количество (не более 2 ат. %). После 500 часов выдержки при 1000°C на воздухе для этого сплава (см. рисунок 6д) состав окалины меняется в сторону большего содержания меди (до 10 ат. %). Для сплава с большей концентрацией меди AlCoCrCuFeNi после 100 часов выдержки (см. рисунок 6в) фазовый состав окалины аналогичен составу сплава $\text{AlCoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}$. После 500 часов выдержки (см. рисунок 6д) в состав окалины входит только оксид алюминия.

Также в работе [53] было определено, что с увеличением содержания меди адгезия образовавшейся оксидной пленки по отношению к поверхности сплава ухудшалась. То есть для сплава AlCoCrFeNi (без меди) окалина на поверхности держалась относительно хорошо, для сплава AlCoCrCuFeNi (с медью) почти вся окалина отслаивалась от поверхности.

Daoud Н.М. и др. в работе [54] исследовали окисление ВЭС $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$, $\text{Al}_{23}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{15}$ и $\text{Al}_{17}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{17}$ (далее Al_8 , Al_{23} и Al_{17}) при высоких температурах на воздухе. В ходе обработки при 800°C в течение 200 часов все сплавы продемонстрировали небольшое изменение массы. На поверхности образца сплава Al_{23} появились три оксида, включая оксид алюминия (внутренний оксидный слой), затем оксид хрома и никеля, и далее оксид железа (внешний слой). Сплав Al_8 показал более высокий прирост массы при 1000°C , при этом на поверхности образовались оксидные слои на основе оксида хрома и оксида алюминия. Отслаивание оксидного слоя от поверхности наблюдалось на образцах сплавов Al_{17} и Al_{23} при 1000°C .

Хорошо известно, что легирование высокоактивными элементами (например, Y или Hf) в обычных сплавах (например, сплавы NiCoCrAl, NiAl или FeCrAl) может значительно улучшить стойкость к окислению [57–64]. Учитывая данный факт, в работе Lu J. и др. [49] высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi, был легирован Y/Hf (0,02 ат. %). Эксперимент по быстрому окислению проводили в камерной печи. В ходе нагрева его скорость составляла 200 °С / мин, затем следовала выдержка при 1100 °С в течение 5 мин на воздухе, с последующим воздушным охлаждением с помощью вентилятора. Эксперимент по изотермическому окислению проводили при 1100 °С в камерной печи в атмосфере воздуха в течение различных периодов времени, варьирующихся от 1 до 1000 часов. Данный сплав обладал превосходной стойкостью к окислению и при этом сохранял высокую механическую прочность и жаростойкость при высоких температурах. Оксидный слой, образованный на ВЭС AlCoCrFeNiYHf, преимущественно состоял из зерен α -Al₂O₃, на границах которых были найдены небольшие количества оксидов с участием легирующих элементов – иттрия и гафния (например, Y₃Al₅O₁₂ и HfO₂) – см. рисунок 7. Этот слой являлся однородным по толщине и через 1000 ч при 1100 °С имел толщину всего лишь $4,6 \pm 0,3$ мкм. Поверхность раздела оксид / сплав являлась гладкой и чистой, на ней не образовывались поверхностные дефекты. В работе [65] также показано, что легирование высокоактивными элементами Y/Ta/Hf при совместном их введении в сплав, значительно увеличивает стойкость к окислению.

Данные разных авторов по определению прироста массы при окислении ВЭС на основе системы Al-Co-Cr-Fe-Ni сведены в таблицу 1. Сводная информация, приведенная в таблице 1, дополнена рассчитанной нами энергией активации (использованы данные для выдержки 20 ч).

Проанализировав данные таблицы 1, можно отметить, что наилучшие результаты для основного сплава были получены для состава Al₃(CoCrFeNi)₇ [50]; добавки меди повышают коррозионную стойкость (состав AlCoCrCuFeNi [53]); а сплав с добавкой кремния и без железа в своем составе показал наибольшее сопротивление к окислению (Al₃Co₂Cr₇Ni₇Si [52]). При этом все три сплава характеризуются наличием защитной оксидной пленки на основе Al₂O₃, а также возможностью

образования слоя Cr_2O_3 . В работе Lu и др. [49] наблюдается крайне низкая скорость коррозии сплава AlCoCrFeNiYHf ($k_p = 1,9 \times 10^{-13} \text{ г}^2\text{см}^{-4}\text{с}^{-1}$), что, вероятно, объясняет отсутствие данных по приросту массы. Таким образом, можно считать установленным, что добавки иттрия и гафния положительно влияют на коррозионную стойкость ВЭС на основе системы Al-Co-Cr-Fe-Ni .

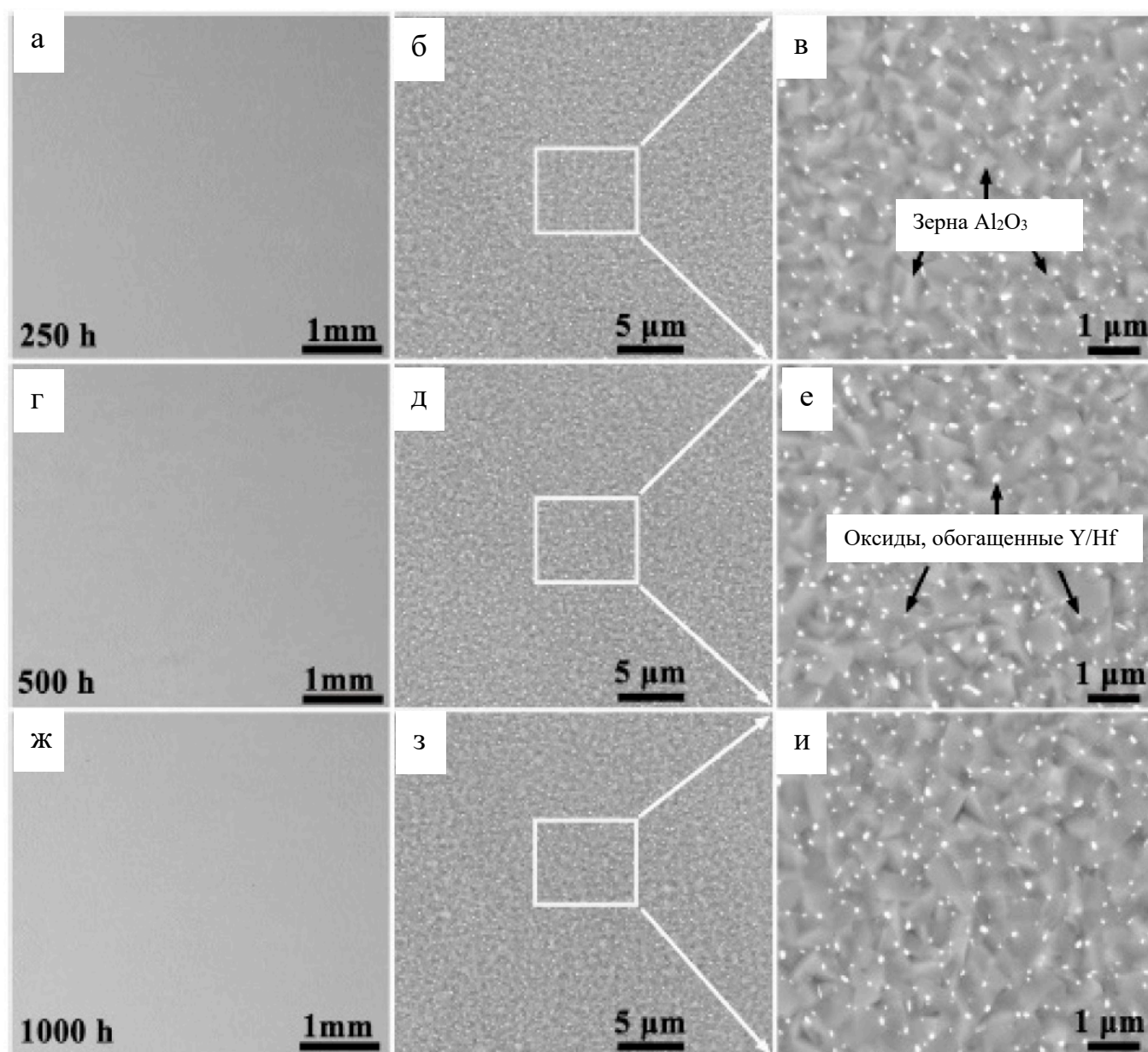


Рисунок 7 – Морфология поверхностного слоя окалины, образованной на сплаве AlCoCrFeNiYHf после изотермического окисления при 1100 °C:

(а–в) 250 ч; (г–е) 500 ч и (ж–и) 1000 ч [49]

Таблица 1 – Увеличение массы при окислении на воздухе ВЭС на основе системы Al-Co-Cr-Fe-Ni

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²				Источ- ник	Энергия актива- ции, кДж/моль
		1 ч	5 ч	20 ч	50 ч		
В порядке убывания прироста массы за 1 ч при 1050 °C							
Al ₁₅ (CoCrFeNi) ₈₅	1050	0,40	0,85	1,62	1,68	[50]	-
Al ₂₀ (NiCoCrFe) ₈₀ (отоженный)	1050	0,20	0,81	1,16	1,52	[51]	-
Al ₈ (CoCrFeNi) ₉₂	1050	0,18	0,82	1,50	1,70	[50]	-
Al ₁₀ (CoCrFeNi) ₉₀	1050	0,17	0,72	1,28	1,10	[50]	-
Al ₁₂ (CoCrFeNi) ₈₈	1050	0,15	0,63	1,08	1,12	[50]	-
Al ₂₀ (CoCrFeNi) ₈₀	1050	0,11	0,62	0,88	0,98	[50]	-
Al ₁₅ (CoCrFeNi) ₈₅ (отоженный)	1050	0,10	0,90	1,40	1,83	[51]	-
Al ₈ (CoCrFeNi) ₉₂ (ото- женный)	1050	0,10	0,61	1,30	1,85	[51]	-
Al ₁₂ (CoCrFeNi) ₈₈ (отоженный)	1050	0,10	0,60	1,17	1,60	[51]	-
Al ₃₀ (CoCrFeNi) ₇₀	1050	0,07	0,45	0,50	0,49	[50]	-
Al ₄ Co ₅ Cr ₅ Ni ₅ Si	1050	0,06	0,35	0,40	0,43	[52]	-
Al ₂ Co _{4,5} Cr _{4,5} Ni _{4,5} Fe _{4,5}	1050	0,05	0,40	0,85	1,50	[52]	-
Al ₃ Co ₂ Cr ₇ Ni ₇ Si	1050	0,04	0,09	0,08	0,09	[52]	-
Al ₃₀ (CoCrFeNi) ₇₀ (отоженный)	1050	0,03	0,45	0,52	0,60	[51]	-
В порядке убывания прироста массы за 20 ч при 1000 °C							
Al _{0,5} CoCrCu _{0,5} FeNi ₂	800	-	-	4,00	18,00	[54]	199
	1000	-	-	23,00	40,00		
Al _{1,5} CoCr _{1,5} Cu _{0,5} FeNi	800	-	-	3,00	19,00	[54]	137
	1000	-	-	10,00	17,00		
AlCoCrCuFeNi	800	-	-	3,00	11,00	[54]	125
	1000	-	-	9,00	10,00		
AlCoCrFeNi	1000	-	0,27	0,50	0,72	[53]	-
AlCoCrCu _{0,5} FeNi	1000	-	0,21	0,32	0,43	[53]	-
AlCoCrCuFeNi	1000	-	0,02	0,11	0,21	[53]	-
В порядке убывания прироста массы за 1ч при 1100 °C							
AlCoCrFeMo _{0,5} NiSiTi	500	0,9	1,2	1,7	2,3	[46]	35
	800	0,3	1	2,2	3,7		
	1100	2,5	3,5	6,2	9		
AlCrFeMo _{0,5} NiSiTi	500	1,3	1,7	2,8	3	[46]	29
	800	1	1,8	2,8	8		
	1100	2,2	3,1	4,9	7,1		

Влияние добавок гафния кажется многообещающим, что наводит на мысль о возможном положительном эффекте добавок тантала или вольфрама. Также возможно имеет смысл рассматривать комплексный эффект легирования медью в сочетании с золотом, серебром и платиной (по данным диаграммы Эллингема).

Можно отметить, что литературные данные в основном носят эмпирический характер и представляют собой только результаты экспериментов. Отсутствует анализ механизма влияния на процесс высокотемпературной газовой коррозии добавления различных элементов в базовый сплав Al-Co-Cr-Fe-Ni. В связи с этим возникает вопрос о пробелах в представленных исследованиях. В частности, по нашему мнению, для описания зависимости фазового состава образующихся продуктов коррозии от состава сплава и давления кислорода в системе целесообразно использовать инструменты термодинамического моделирования. Также обращает на себя внимание недостаток данных о кинетических закономерностях высокотемпературного окисления ВЭС на основе системы Al-Co-Cr-Fe-Ni.

1.2.2 Система Mn-Co-Cr-Fe-Ni

Другая система ВЭС, сплавы на основе которой также неоднократно исследовались с точки зрения механизмов и результатов их окисления – это система Mn-Co-Cr-Fe-Ni. Интерес к этой системе связан в том числе и с тем, что коэффициенты диффузии в сплавах MnCoCrFeNi ниже, чем в традиционных сплавах с решеткой ГЦК [66]. Стойкость к высокотемпературной газовой коррозии ВЭС этой группы сплавов наиболее подробно исследована в работах [66,67]. Остановимся на результатах этих работ подробнее.

В исследовании [66] для восьми высокоэнтропийных сплавов MnCoCrFeNi (включая сплавы, фактически относящиеся к подсемействам CoCrFeNi и MnCoFeNi (условные обозначения сплавов ВЭС-1 – ВЭС-8)) был проведен эксперимент по окислению на воздухе в течение 1100 ч при 650 °C и 750 °C. Авторы изучали кинетику окисления, измеряя прирост массы образцов. Химический состав

сплавов представлен в таблице 2. Способность этих сплавов к окислению была сопоставлена с никелевым суперсплавом 230 (N06230) и аустенитной нержавеющей сталью 304Н (S30409). Пять ВЭС были легированы небольшими количествами Nb и Cr для улучшения прочности сплава. Шесть ВЭС были легированы Y в попытке снизить уровень серы в сплавах, а также для увеличения стойкости к окислению. В хромосодержащих системах ВЭС, хром, по мнению авторов, должен был обеспечивать более высокую устойчивость к окислению по сравнению с системами без него.

Таблица 2 – Химический состав сплавов [66]

Сплав	Fe	Ni	Co	Mn	Cr	Nb	Al	другие	Y	O	N	C	S
	мас. %								ppm				
ВЭС-1	24,85	25,89	26,00	0,51	22,66	-	0,07	-	-	14	67	82	135
ВЭС-2	17,39	21,47	21,68	20,27	19,14	-	-	-	-	11	64	68	136
ВЭС-3	17,18	22,15	21,45	19,91	19,17	0,11	-	-	1206	19	19	219	14
ВЭС-4	31,01	17,86	17,63	16,25	17,15	0,09	-	-	418	14	51	174	4
ВЭС-5	29,26	17,57	16,95	15,24	20,85	0,09	-	-	1033	3	15	159	11
ВЭС-6	39,80	15,42	14,89	13,62	16,06	0,17	-	-	969	10	7	262	<1
ВЭС-7	46,86	12,88	12,54	11,72	15,80	0,16	-	-	357	5	29	303	15
ВЭС-8	22,63	26,06	26,82	24,47	-	-	-	-	243	5	10	81	26
304Н	70,51	8,29	0,23	1,09	18,71	-	0,09	0,46 Si	-	-	-	400	40
230	0,40	59,76	0,33	0,51	22,15	-	0,46	14,40 W	-	-	-	1000	-
								1,26 Mo					
								0,47 Si					

Результаты измерений изменения массы показаны на рисунке 8а, 8б для 650 °С и 750 °С соответственно. Наилучшая стойкость к окислению при обеих температурах была обнаружена у сплавов 230, 304Н и ВЭС-1, которые имели довольно низкий общий прирост массы. Ни сплав 230, ни ВЭС-1 не имели следов отслоения. Сплав 304Н показал небольшое уменьшение массы после 800 ч при 750 °С.

Тонкая оксидная пленка на CoCrFeNi (ВЭС-1) в основном состояла из оксида хрома (предположительно Cr₂O₃) с небольшим количеством оксида марганца на внешней части пленки.

Все сплавы MnCoCrFeNi (от ВЭС-2 до ВЭС-7) подвергались более быстрому окислению, чем ВЭС-1. При этом (особенно это было заметно при 750 °С) наблюдалось отслаивание оксидной плёнки. Толщина образующегося оксидного слоя по

сравнению со сплавом ВЭС-1 для этих сплавов была больше; наружные слои окалина были обогащены марганцем, а внутренние слои (вблизи границы раздела сплав/окалина) – оксидом Cr. Сплавы ВЭС-6 и ВЭС-7, содержащие больше Fe и меньше Cr, чем другие сплавы этой серии, имели иную структуру окалины (рисунок 9). Окалина для этих двух сплавов также была многослойной, состоящей из разных оксидов. Наружный и внутренний (на границе раздела с металлом) оксидные слои были обогащены марганцем, а внутренние слои окалины были обогащены железом. Содержание хрома в слоях постепенно уменьшалось по мере продвижения от матрицы к наружному слою окалины.

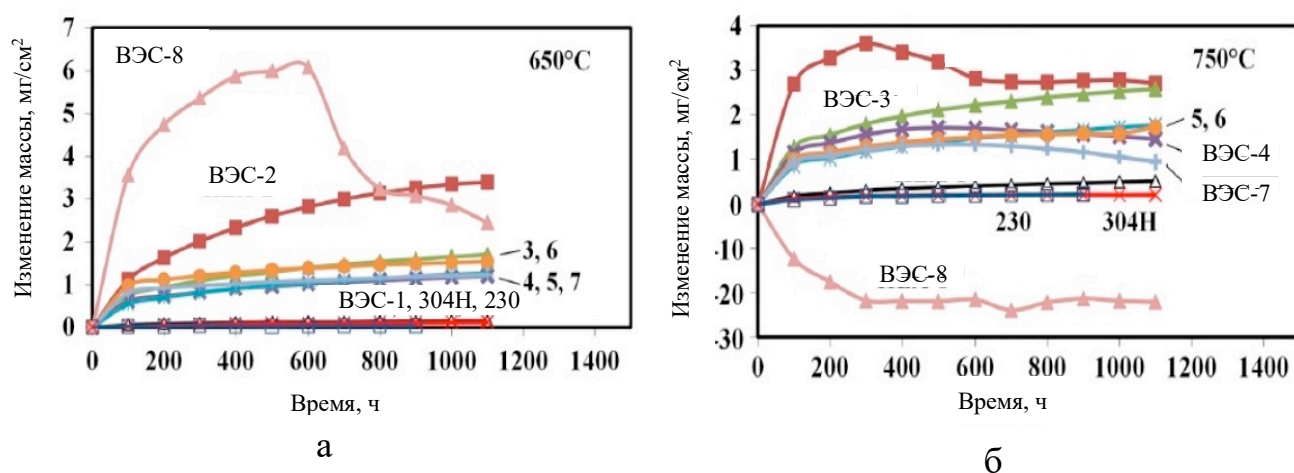
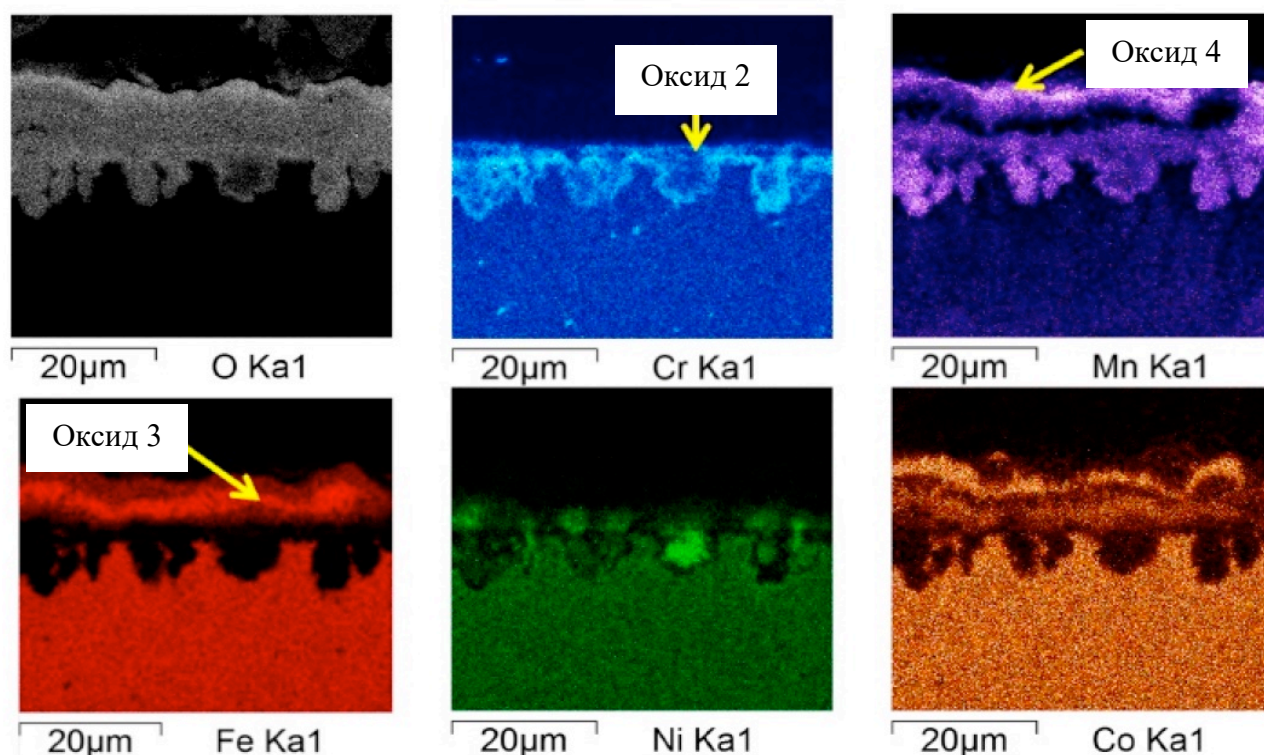


Рисунок 8 – Изменение массы при измерениях на воздухе в зависимости от времени: (а) при 650 °С; (б) при 750 °С [66]

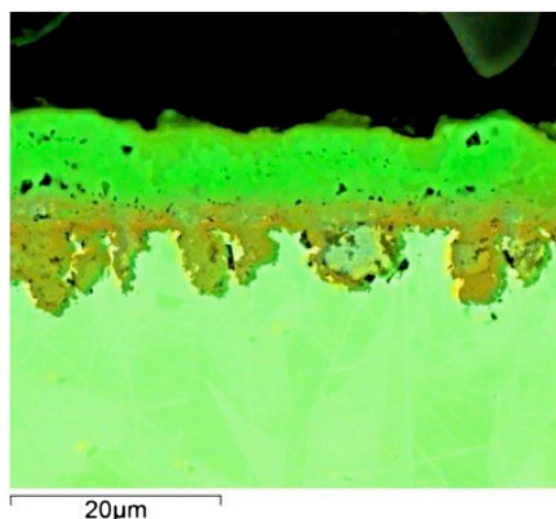
По сравнению со сплавами от ВЭС-3 до ВЭС-7, сплав ВЭС-2 продемонстрировал более высокую скорость окисления и большую степень отслоения оксидного слоя. Это различие в характеристиках окисления объясняется авторами отсутствием Y и/или повышенным количеством серы в ВЭС-2. Было показано, что добавление Y, главным образом для снижения количества серы в сплаве, улучшает и стойкость к окислению этих ВЭС, скорее всего, за счет улучшения адгезии оксидного слоя к сплаву.

Сплав MnCoFeNi (ВЭС-8) (без Cr) демонстрирует гораздо более высокие скорости окисления и отслоения окалины, чем хромсодержащие сплавы (рисунок 10).

Термодинамические расчеты показали, что в сплавах с хромом, в которых на границе раздела сплав/окалина образовывалась шпинель $MnCr_2O_4$, предотвращается дальнейшее окисление марганца, в то время как в ВЭС-8 образование $MnFe_2O_4$ на границе раздела сплав/окалина не мешает дальнейшему окислению Mn.



а

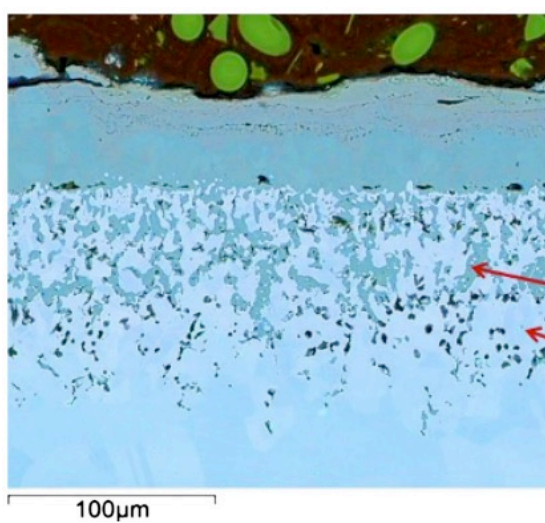
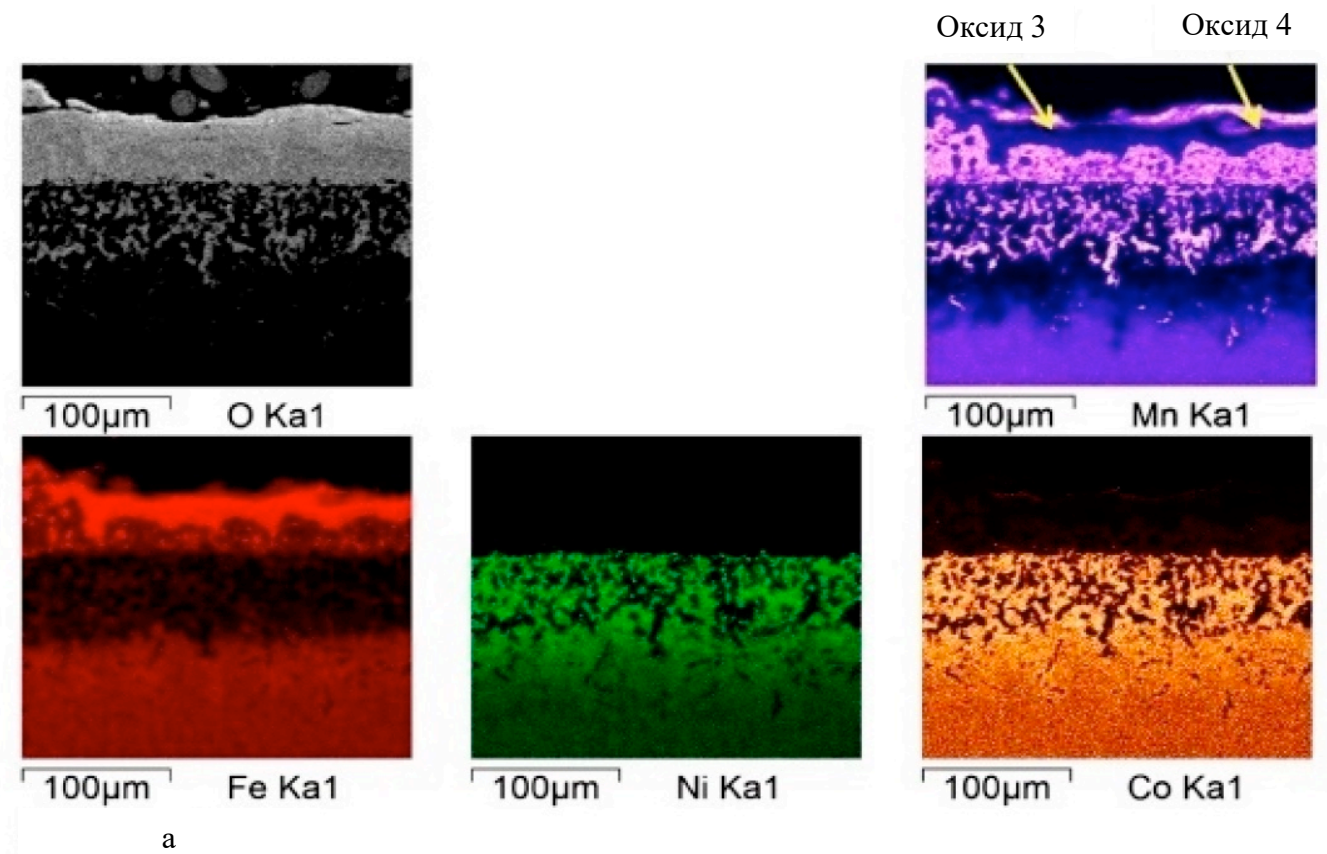


б

ат. %	O	Fe	Cr	Mn	Co	Ni
Оксид 4 (Mn)	79 ± 2	5,2 ± 2,1	0,7 ± 1	15 ± 1	-	-
Оксид 3 (Fe)	68 ± 1	30 ± 1	0,3 ± 1	2,1 ± 1	-	-
Оксид 2	66 ± 1	11 ± 3	7,3 ± 3	8,7 ± 1	3,8 ± 1	3,8 ± 1
Оксид 1 (мет-оксид граница)	63 ± 1	2,9 ± 1	15 ± 4	15 ± 3	-	3,9 ± 1,4
Ni область	50 ± 1	3,3 ± 2,2	13 ± 1	9,2 ± 1	-	24 ± 2
Под металл	-	52 ± 3	15 ± 1	4,1 ± 1,4	14 ± 1	15 ± 2
Номинальный	-	47	17	12	12	12

в

Рисунок 9 – ВЭС-7, выдержанный в течение 1100 ч при 650 ° C на воздухе:
(а) карты распределения элементов; (б) изображение BSE; (в) данные о химическом составе, ат. % [66]



ат. %	O	Mn	Ni	Co	Fe
Оксид 4 (Mn)	70 ± 7	26 ± 6	-	1,6 ± 1,3	2,1 ± 1,2
Оксид 3 (Fe)	67 ± 1	2,2 ± 1	-	-	31 ± 1
Оксид 2	63 ± 1	9,3 ± 1	-	-	28 ± 1
Оксид 1	57 ± 1	27 ± 1	0,4 ± 1	4,3 ± 1	11 ± 1
Внутренний оксид	57 ± 1	32 ± 4	1,4 ± 1	3,2 ± 1,4	6,6 ± 2,6
Металлическая засыпка	-	3,6 ± 2,4	43 ± 5	37 ± 5	16 ± 7
Номинальный	-	25,5	25,4	26	23,1

б

в

Рисунок 10 – ВЭС-8, выдержанный в течение 1100 ч при 650 °С на воздухе [66]:
 (а) карты распределения элементов; (б) изображение BSE; (в) данные о химическом составе, ат. %

Главный вывод, который можно сделать из результатов, представленных в работе [66] заключается в том, что, если ВЭС системы MnCoCrFeNi будут использоваться в высокотемпературных окислительных средах, следует ориентироваться на использование сплавов, характеризующихся достаточно низким содержанием Mn и при этом довольно высоким содержанием Cr.

Laplanche и др. в работе [67] попытались сосредоточиться на исследовании свойств сплава $Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Ni_{20}$ (состав в ат. %), (далее MnCoCrFeNi). Авторы, ссылаясь на исследование Rist A. и др. [68], полагали, что, когда этот ВЭС подвергается окислению, то образуются оксиды марганца и хрома, а не оксиды железа, кобальта и никеля, поскольку свободные энергии Гиббса образования первых оксидов являются более отрицательными, чем у последних. Кроме того, авторы исходили из того, что присутствие марганца, который используется в качестве стабилизатора аустенитной фазы в аустенитных сталях, оказывает вредное влияние на стойкость к окислению. Это связано с образованием шпинели, обогащенной марганцем в оксидном слое, так как скорость диффузии катионов металлов сквозь Mn шпинель выше, чем сквозь защитный слой из оксида хрома. Кроме того, в работе Wild R.K. [69] сообщалось, что переход марганца из металла в окалину приводит к уменьшению доли марганца вблизи границы раздела оксид/металл. Поскольку диффузия Mn в ВЭС MnCoCrFeNi, как известно [66], является медленной, авторам было интересно определить, не контролирует ли этот этап (а не диффузия сквозь оксидный слой) общую скорость окисления. С этой целью авторы подвергли ВЭС MnCoCrFeNi изотермическому окислению на воздухе при температурах от 500 до 900 °C в течение разных промежутков времени (до 100 часов).

Для получения 1 кг ВЭС $Mn_{20}Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Ni_{20}$ (состав в ат. %) в работе [67] чистые металлы (чистота 99,9 мас. %) подвергали индукционной плавке в тигле из оксида алюминия. После чего расплав ВЭС разлили в цилиндрическую стальную форму (диаметр 40 мм, высота 120 мм), футерованную диоксидом циркония. Слиток размещали в вакуумированной кварцевой трубке и гомогенизировали при 1200 °C в течение 48 часов. Затем начальный диаметр гомогенизированного слитка (40 мм) был уменьшен в ходе прокатки при комнатной температуре до 16,5 мм. Шлифы

прокатанного прутка перекристаллизовывали при 1000 °С в течение 1 ч, что привело к формированию однородной микроструктуры со средним размером зерна 36 мкм. После этого было проведено исследование окисления полученного металла.

Термогравиметрический анализ окисления данного высокоэнтропийного сплава MnCoCrFeNi в ходе испытаний изначально демонстрировал линейную зависимость прироста массы от времени, которая становилась параболической на более длительных промежутках времени. График Аррениуса для параболической константы скорости дал значение энергии активации 130 кДж/моль, что сравнимо с диффузией Mn в оксидах марганца (~ 122 кДж/моль) [70], но намного ниже, чем при скорости диффузии Mn в ВЭС (~ 288 кДж/моль) [66]. Диффузия Mn через оксид является лимитирующим процессом [66]. При 600 °С оксидная пленка состояла в основном из α -Mn₂O₃ с тонким слоем Cr₂O₃ около границы раздела между оксидной окалиной и ВЭС. α -Mn₂O₃ сохранялась до 800 °С, но превращалась в Mn₃O₄ в интервале температур между 800 и 900 °С. В результате окисления металлическая основа сплава MnCoCrFeNi частично обеднялась хромом и марганцем, в то время как вблизи оксидной плёнки образовывались поры (рисунок 11).

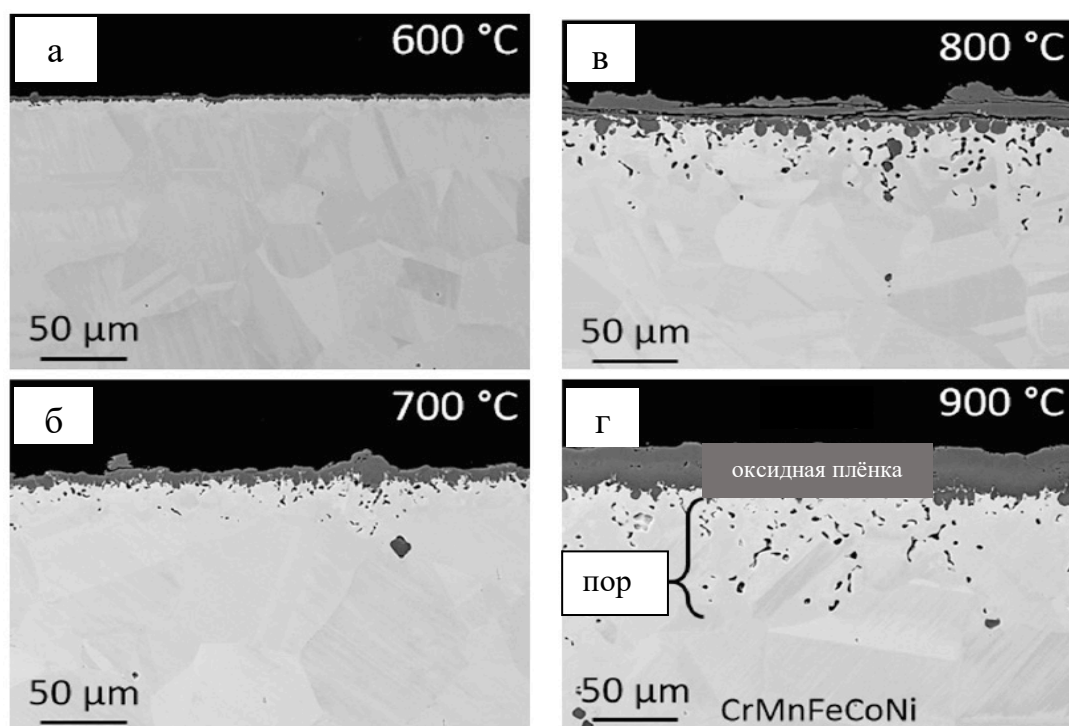


Рисунок 11 – SEM-изображения оксидных слоев ВЭС MnCoCrFeNi в поперечном сечении через 100 ч при: (а) 600 °С; (б) 700 °С; (в) 800 °С; (г) 900 °С [67]

Данные разных авторов по определению прироста массы при окислении ВЭС на основе системы Mn-Co-Cr-Fe-Ni сведены в таблицу 3.

Анализируя данные таблицы 3, отметим, что наилучшую коррозионную стойкость показал сплав $Mn_{0,5}Co_{26}Cr_{22}Fe_{25}Ni_{26}$ [66], оксидная пленка которого состояла только из Cr_2O_3 . Это согласуется с расчетом энергии активации, согласно которому скорость реакции окисления для этого сплава будет самой низкой из всех. Добавки иттрия не повлияли на коррозионную стойкость представленных сплавов.

Таблица 3 – Прирост массы при окислении на воздухе ВЭС на основе системы Mn-Co-Cr-Fe-Ni

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²				Энергия активации, кДж/моль	Источник
		5 ч	10 ч	50 ч	100 ч		
Mn ₂₄ Co ₂₆ Fe ₂₃ Ni ₂₆ (с добавлением Y) (ВЭС-8)	650	-	-	20	3,5	-	[66] В порядке убывания прироста массы за 1 ч при 650 °C
	750	-	-	-6	-13		
Mn ₂₀ Co ₂₂ Cr ₁₉ Fe ₁₇ Ni ₂₁ (ВЭС-2)	650	-	-	0,5	1,2	111	
	750	-	-	1,5	2,8		
Mn ₂₀ Co ₂₂ Cr ₁₉ Fe ₁₇ Ni ₂₂ (с добавлением Y) (ВЭС-3)	650	-	-	0,5	1,0	28	
	750	-	-	0,8	1,3		
Mn ₁₄ Co ₁₅ Cr ₁₆ Fe ₄₀ Ni ₁₅ (с добавлением Y) (ВЭС-6)	650	-	-	0,5	0,9	77	
	750	-	-	0,5	1,0		
Mn ₁₆ Co ₁₈ Cr ₁₇ Fe ₃₁ Ni ₁₇ (с добавлением Y) (ВЭС-4)	650	-	-	0,4	0,9	137	
	750	-	-	0,7	1,1		
Mn ₁₅ Co ₁₇ Cr ₂₁ Fe ₂₉ Ni ₁₇ (с добавлением Y) (ВЭС-5)	650	-	-	0,4	0,5	56	
	750	-	-	0,6	1,0		
Mn ₁₂ Co ₁₂ Cr ₁₆ Fe ₄₇ Ni ₁₃ (с добавлением Y) (ВЭС-7)	650	-	-	0,4	0,5	123	
	750	-	-	0,5	1,0		
Mn _{0,5} Co ₂₆ Cr ₂₂ Fe ₂₅ Ni ₂₆ (с добавлением Y) (ВЭС-1)	650	-	-	0,10	0,15	162	
	750	-	-	0,05	0,10		
MnCoCrFeNi	600	-	0,10	0,20	0,35	130	[67]
	700	0,10	0,35	0,65	10,5		
	800	0,25	0,75	1,40	2,25		
	900	0,60	1,25	2,15	-		

Сплавы Mn-Co-Cr-Fe-Ni представляются менее привлекательными с точки зрения их коррозионной стойкости, чем сплавы, описанные в предыдущем разделе. Сравнивая таблицы 1 и 3, можно отметить, что температура окислительных испытаний для сплавов Mn-Co-Cr-Fe-Ni ниже на 300–400 градусов, чем температура испытаний ВЭС системы Al-Co-Cr-Fe-Ni. С другой стороны, влияние дополнительных элементов на окисление ВЭС на основе Mn-Co-Cr-Fe-Ni изучено недостаточно, и можно предположить, что добавка алюминия будет способствовать образованию сплошной защитной оксидной пленки на поверхности этих сплавов

1.2.3 Высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких металлов

Тугоплавкие ВЭС – это сплавы на основе нескольких компонентаов в качестве которых выступают, такие элементы как W, Mo, Ta, Nb, V, Ti, Zr и Hf [71,72]. Тугоплавкие ВЭС, как правило, кристаллизуются с формированием ОЦК кристаллической решётки [73]. Данная группа высокоэнтропийных сплавов обладает превосходными механическими свойствами при высоких температурах, поэтому изучение их окисления при повышенных температурах также очень важно. В литературе [74–76], было высказано предположение, что ВЭС с высокими концентрациями тугоплавких металлов, обычно превышающими 50 ат. %, могут использоваться в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, главным образом из-за их высоких температур плавления, сохранения прочности при повышенных температурах, достаточной пластичности и ударной вязкости при комнатной температуре. При этом, однако, известно, что стойкость к окислению таких ВЭС довольно низка, потому что тугоплавкие элементы, такие как Ti, Zr и Hf, обладают сильным сродством к кислороду, при этом их оксиды обладают низкой адгезией по отношению к металлу. Кроме того, оксиды V имеют низкую температуру плавления, а оксиды Mo и W – низкие температуры кипения [30].

Имеется ряд исследований поведения ВЭС на основе тугоплавких элементов при высокотемпературном окислении [73,77–100]. Рассмотрим наиболее интересные, по нашему мнению, результаты.

В работе авторов Butler T.M. и др. [79] были получены сплавы NbTiZrV и NbTiZrCr эквимольного состава методом вакуумной дуговой плавки, а также было проведено исследование поведения этих сплавов при окислении на воздухе при 1000 °C. Сплав NbTiZrV показал высокую скорость окисления на воздухе при 1000 °C и полностью окислился через 8 часов. Окисление в обоих сплавах протекало по границам зерен путем внутреннего (диффузионного) окисления. Оксидный слой состоял из TiO_2 , V_2O_5 , TiNb_2O_7 и $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$. Такой слой не обладал достаточными защитными свойствами.

Авторы Gorr B. и др. [82] путем дуговой плавки получили ВЭС AlCrMoNbTi эквимольного состава и исследовали окисление этого сплава на воздухе при температурах 900 °C, 1000 °C и 1100 °C. Скорость окисления при 1000 °C была выше, чем при 900 °C. Прирост массы при 1000 °C был выше по сравнению с 1100 °C.

Поверхность образца сплава была покрыта пористым и толстым оксидным слоем, не обладавшим защитными свойствами и состоявшим из различных оксидов. Однако в некоторых местах образовался несплошной и тонкий, но богатый оксидом хрома слой, который до некоторой степени защищал металл от дальнейшего окисления. Кроме того, при длительном воздействии более высоких температур наблюдалось образование слоя оксида алюминия. Устойчивость к окислению ВЭС значительно улучшилась при добавлении 1 ат.% Si. Общий прирост массы Si-содержащего ВЭС в одинаковых условиях эксперимента был существенно ниже, чем у ВЭС без Si. На поверхности Si-содержащего ВЭС образовались тонкие и сплошные оксидные слои богатые алюминием и хромом. Авторы объяснили повышение стойкости к окислению тем, что добавки Si влияют на активность Cr и / или Al в сплаве, приводя к более высокой их подвижности, что способствовало образованию защитных слоев Cr_2O_3 и Al_2O_3 .

В продолжение работ Gorr B. и др. в исследовании [83] изучали окисление таких ВЭС, как AlCrMoTiW, AlCrMoNbTi и AlCrMoTaTi, при 1000 °C и 1100 °C. AlCrMoTaTi показал наибольшую стойкость к окислению. W- и Nb-содержащие

ВЭСы показали умеренные значения прироста масс и сложную кинетику окисления. На этих сплавах формировался неоднородный оксидный слой с пористыми и толстыми участками.

Авторы Chang С.-Н. и др. [87] получили вакуумно-дуговой плавкой ряд ВЭС HfTaTiNbZr и изучили влияние содержания алюминия на особенности окисления образцов таких сплавов. ВЭС без алюминия демонстрировал увеличение прироста массы при повышении температуры окисления. Это ясно указывает на то, что образующиеся оксидные слои не смогли обеспечить защиту от окисления при высокой температуре. Добавление всего 1% Al увеличивало стойкость к окислению и обеспечивало прочный барьер для окисления в диапазоне температур 700–900 °С. Однако защита от окисления не была достаточно эффективной уже при более высоких температурах (1100 и 1300 °С). Образование менее плотных оксидных слоёв при 1300 °С позволило кислороду легко диффундировать в ВЭС и, таким образом, не защищало от окисления.

Waseem O.A. и Ryu H.J. [93] разработали тугоплавкий высокоэнтروпийный сплав $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{V}_z\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{10}$ (далее – $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{V}_z\text{-Q}$). Изучение высокотемпературного окисления $\text{Al}_x\text{Ta}_y\text{V}_z\text{-Q}$ (проводимого в течение 1 ч при 1000 °С с использованием термогравиметрического анализа) выявило улетучивание оксидов при окислении сплава. Поэтому в целях улучшения стойкости сплава к окислению состав был модифицирован. Модифицированная формула сплава – $\text{Al}_{10}\text{CrMo}_x\text{NbTiZr}_{10}$ (далее – Mo-х). Образцы данного сплава Mo-х (где х – ат.% Mo (Mo-0, Mo-4, Mo-8)) подвергали окислению при 1000 °С в течение 50 ч на воздухе. Термогравиметрический анализ показал повышенную стойкость к окислению состава $\text{Al}_{10}\text{CrNbTiZr}_{10}$ (Mo-0). Приращение массы образца после окисления в течение 1 часа при 1000 °С на воздухе составило всего 1 мг/см². Это объясняется образованием защитных слоев из оксидов алюминия и хрома. Образцы, содержащие 4 ат.% Mo (Mo-4) и 8 ат.% Mo (Mo-8), окислились полностью (сгорели и рассыпались) через 10 ч, тогда как $\text{Al}_{10}\text{CrNbTiZr}_{10}$ (Mo-0) остался неизменным и показал прибавку в массе ~ 24 мг/см² только через 50 часов. EDS анализ оксидной пленки, образовавшейся после 50 ч окисления, выявил наличие в её составе CrNbO_4 , Al_2O_3

и Al_2TiO_5 , что объясняло повышенную стойкость к окислению Mo-0. Результаты позволили авторам говорить о потенциале этого сплава для высокотемпературных применений.

Авторами Müller F. и др. [94] был изучен механизм высокотемпературного окисления на воздухе ряда тугоплавких высокоэнтропийных сплавов: NbMoCrTiAl (рисунок 12), AlCrMoNb (рисунок 13), AlCrMoTaTi (рисунок 14) и AlCrMoTa (рисунок 15) в интервале температур от 900 до 1100 °С. Авторы стремились выяснить роль элементов Ti, Nb и Ta на стойкость к окислению.

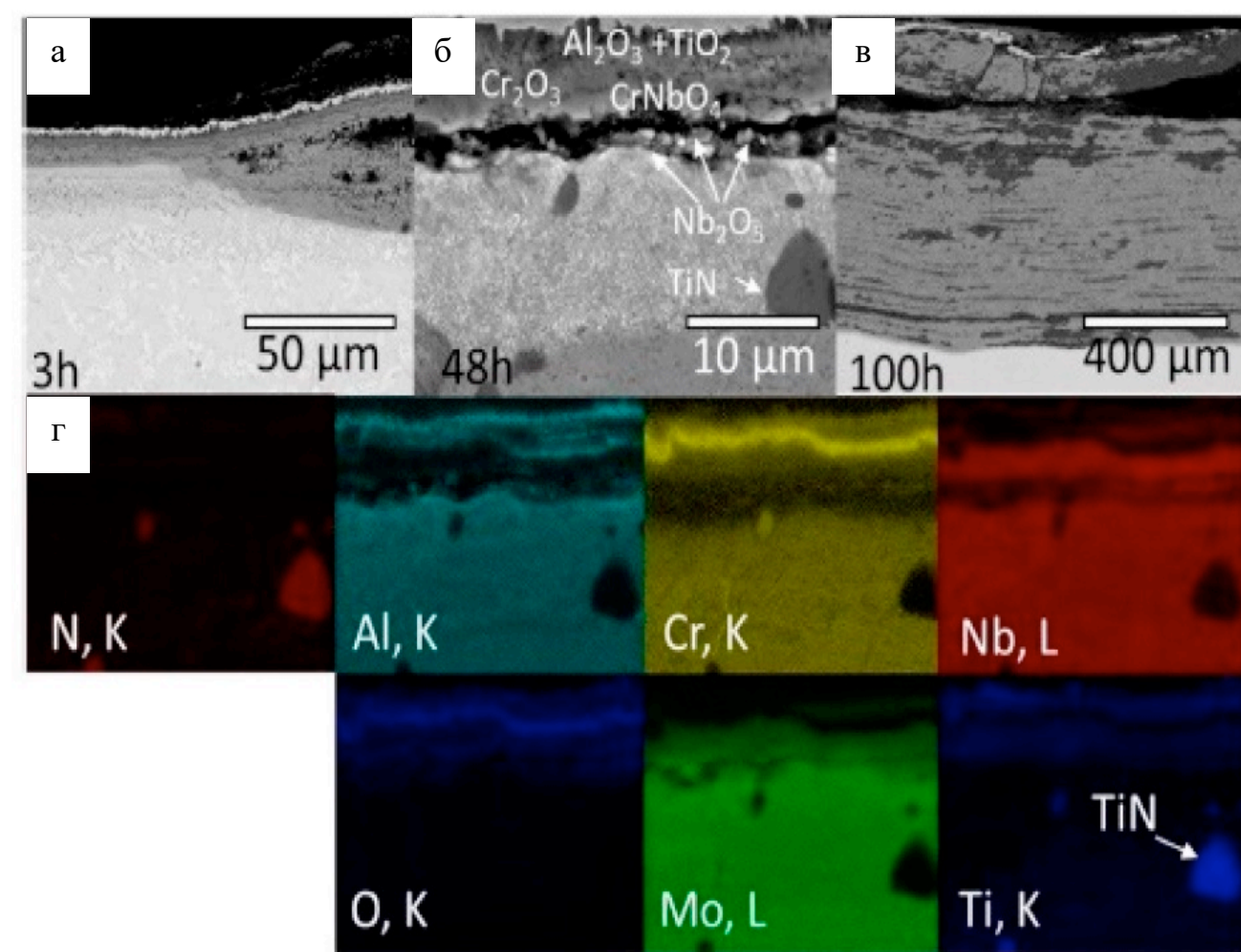


Рисунок 12 – BSE изображения ВЭС NbMoCrTiAl после окисления на воздухе в течение 3 ч (а), 48 ч (б) и 100 ч (в) при 1000°С и EDX картирование (г) в поперечном сечении [94]

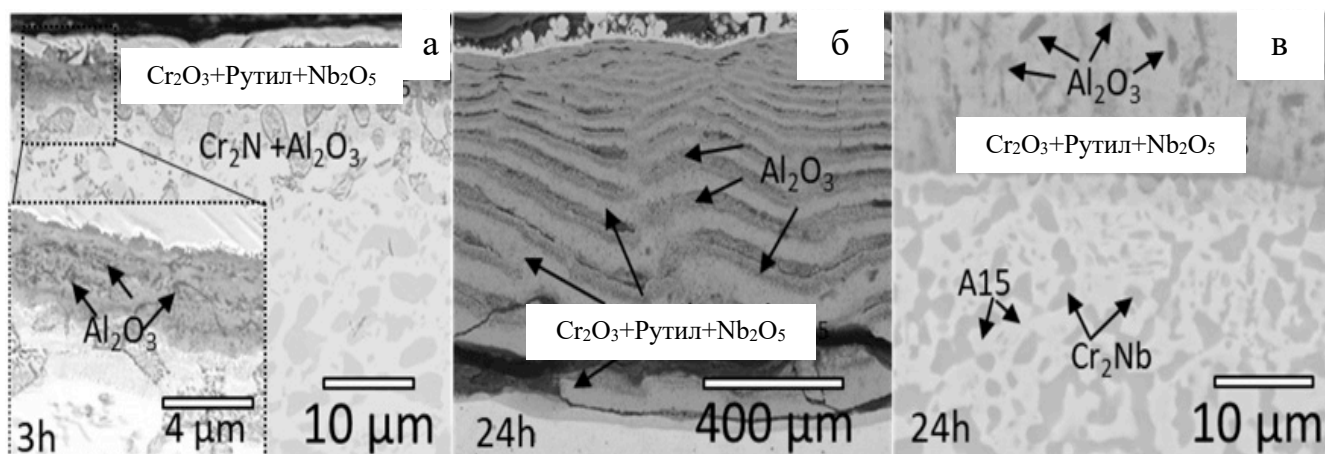


Рисунок 13 – BSE изображения сплава NbMoCrAl после окисления на воздухе в течение 3 ч (а), 48 ч (б) и 100 ч (в) при 1000°C.

Фаза Al_{15} на фото (в) – $\text{Al}(\text{Mo}, \text{Nb})_3$ [94]

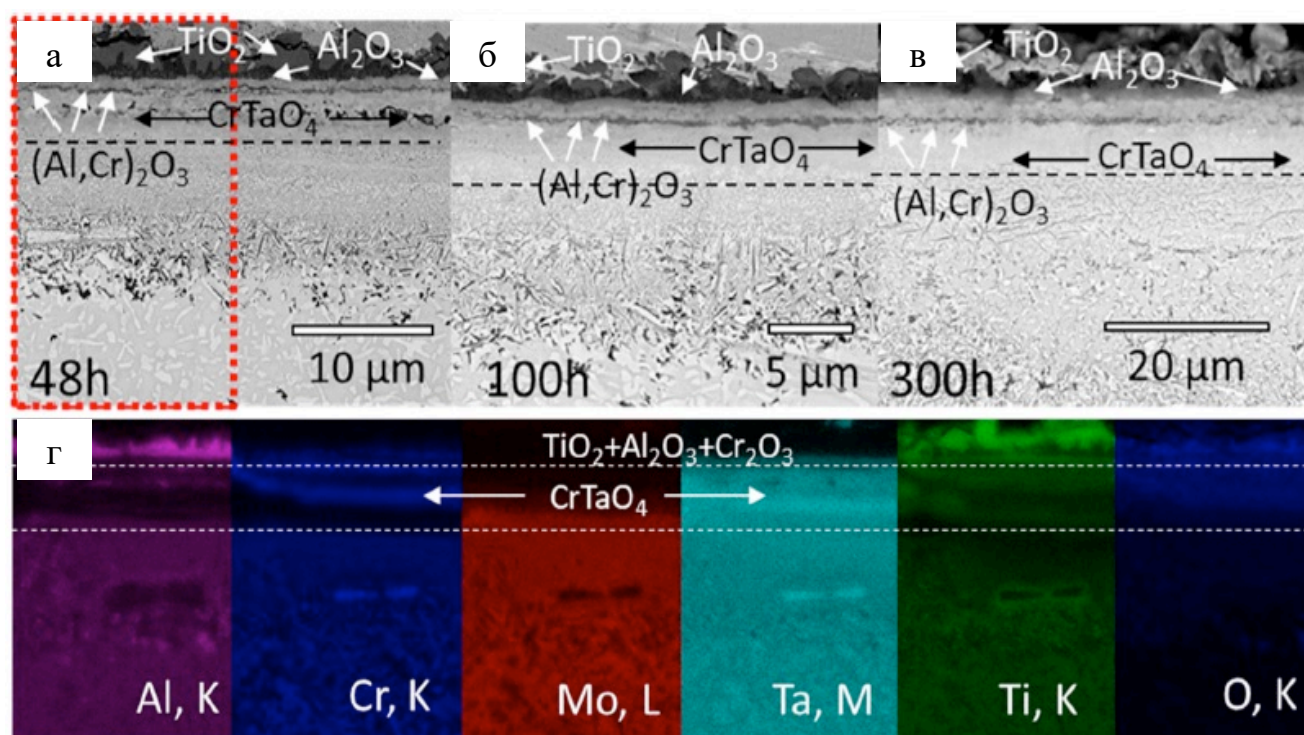


Рисунок 14 – BSE изображение ВЭС TaMoCrTiAl после окисления на воздухе в течение 48 ч (а), 100 ч (б) и 300 ч (в) при 1000 °C и картирование EDX (г) в поперечном сечении (отмеченная зона на (а)) [94]

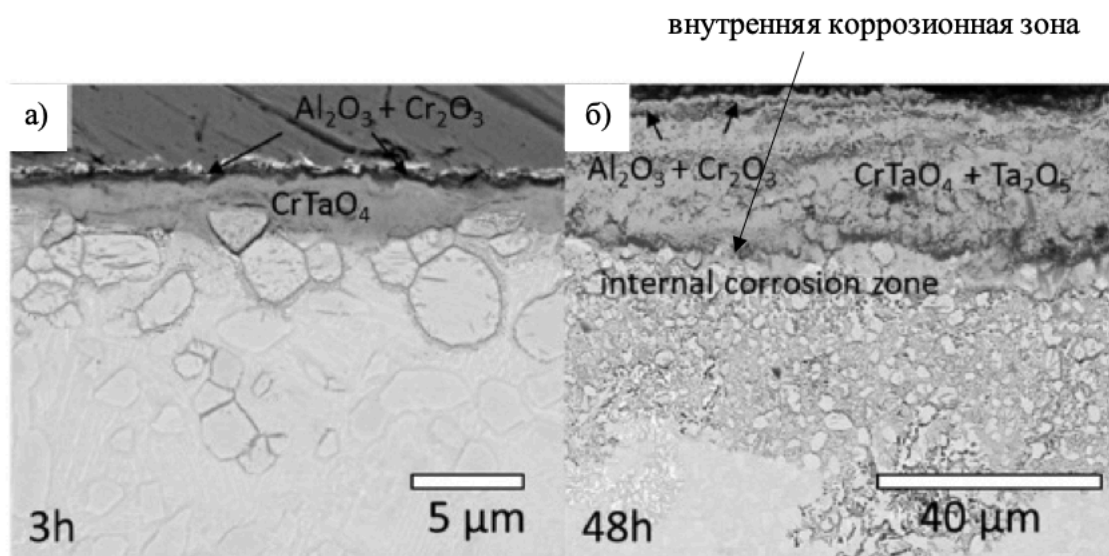


Рисунок 15 – BSE изображение ВЭС TaMoCrAl после окисления на воздухе в течение 3 ч (а), 48 ч (б) при температуре 1000 °С [94]

Проведённые исследования показали превосходную стойкость перечисленных выше сплавов к окислению на воздухе. Авторы статьи связывают это с образованием защитных слоев из оксидов Al_2O_3 , Cr_2O_3 и CrTaO_4 (в частности, для TaMoCrTiAl при 1000 °С), а также с медленной диффузией кислорода через слой оксида CrTaO_4 . Хотя в системах с ниобием (NbMoCrTiAl и NbMoCrAl) также происходило образование защитных оксидных слоев, состоящих из Al_2O_3 , Cr_2O_3 и CrNbO_4 , сильное анизотропное термическое расширение полиморфных модификаций Nb_2O_5 приводило к образованию пор и отслаиванию оксидного слоя. Присутствие титана в сплавах NbMoCrTiAl и TaMoCrTiAl играло решающую роль в образовании защитных слоев из оксидов типа рутила (таких как CrTaO_4), одновременно уменьшая количество оксидов, негативно сказывающихся на стойкости к окислению (Nb_2O_5 , Ta_2O_5). Проведённое исследование, по мнению авторов, открывает путь к дальнейшему развитию стойких к окислению тугоплавких ВЭС.

В работе Сао Y. и др. [95] исследовалось высокотемпературное окисление (при 1000 °С) трех сплавов с составами, соответствующими формулам $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{Zr}$, $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{ZrAl}$ и $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{ZrAlMo}_{0,5}$. Результаты показали, что окисление сплавов $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{Zr}$ (рисунок 16) и $\text{AlNbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ (рисунок 17) контролируется диффузией

и эти сплавы окисляются по экспоненциальному закону. Однако скорость окисления сплава $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{ZrAlMo}_{0,5}$ (рисунок 18) ограничена межфазовой реакцией и окисление в этом случае происходит по линейному закону.

Закон, описывающий процесс окисления (линейное окисление или экспоненциальное окисление [73,101]), позволяет судить о стойкости окисляющихся сплавов. Линейное окисление, как правило, свидетельствует о низкой стойкости сплава из-за того, что образующиеся оксидные слои слабо защищают от дальнейшего окисления. Экспоненциальное окисление обычно свидетельствует о высокой устойчивости к окислению (благодаря образованию защитных оксидных слоёв).

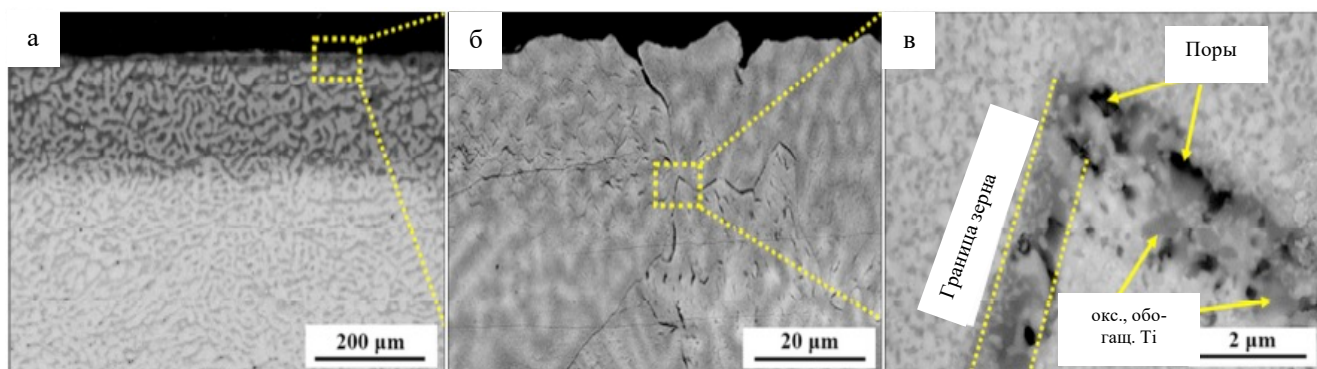


Рисунок 16 – Микроструктуры оксидных слоев ВЭС $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{Zr}$, окисленного при 1000 °С в течение 10 ч: (а) общий вид; (б) увеличенный вид поверхности; (в) детали оксидов в поверхности [95]

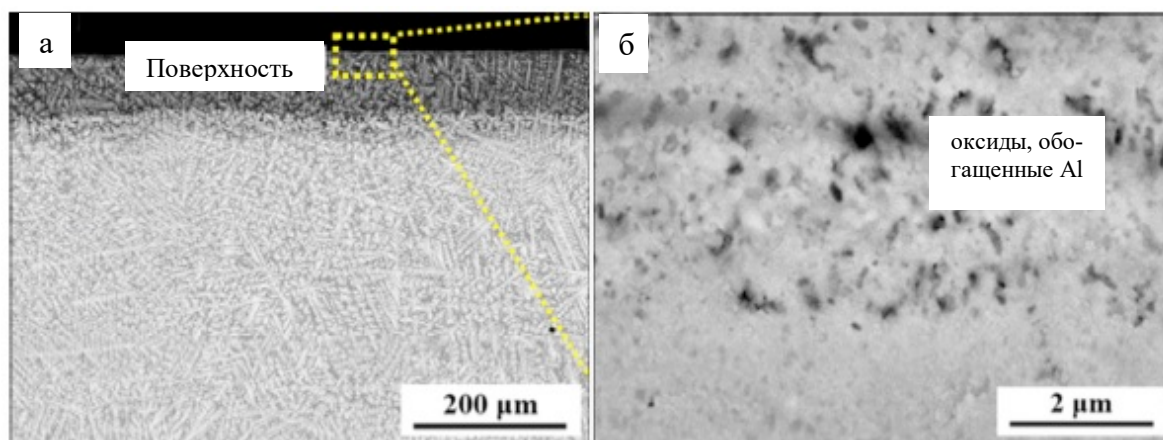


Рисунок 17 – Микроструктуры оксидных слоев ВЭС $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{ZrAl}$, окисленного при 1000 °С в течение 10 ч: (а) общий вид; (б) детали оксидов в поверхности [95]

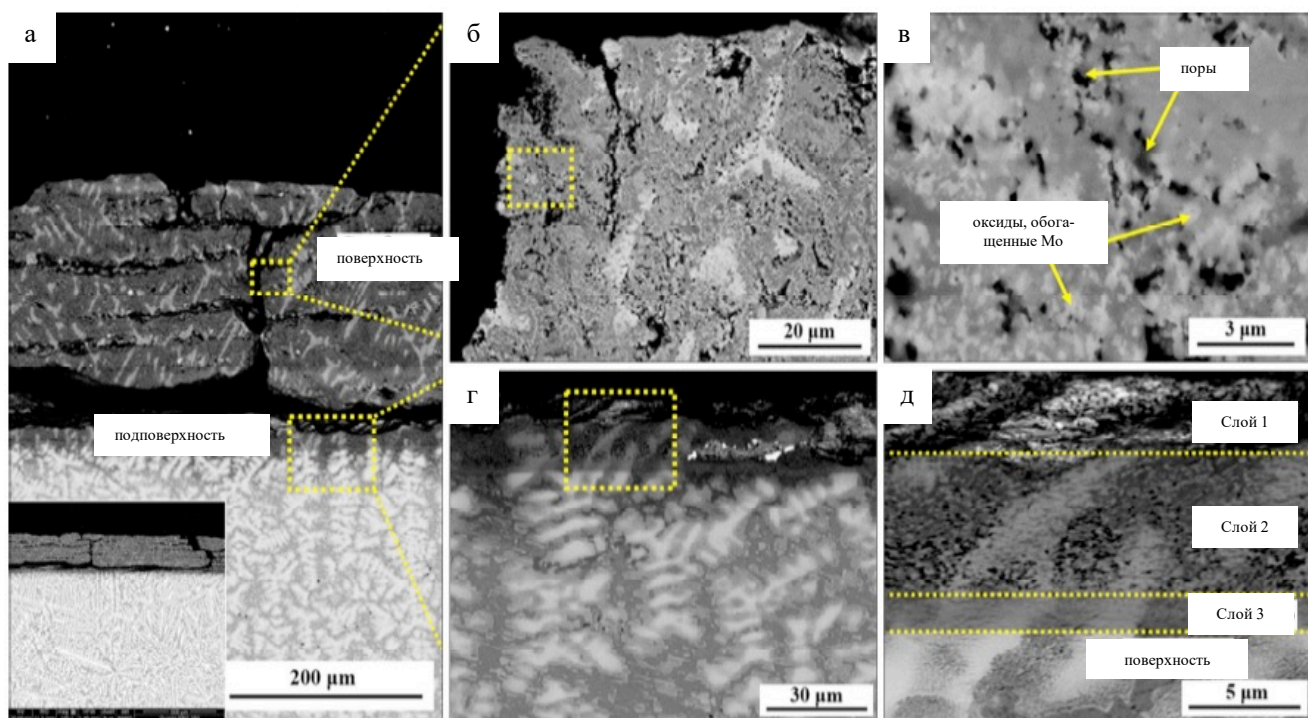


Рисунок 18 – Микроструктуры оксидных слоев ВЭС $\text{TiNbTa}_{0,5}\text{ZrAlMo}_{0,5}$, окисленного при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 ч: а) общий вид; (б) увеличенный вид поверхности; (в) детали оксидов в поверхности; (г) увеличенный вид подповерхностного слоя; (д) детали оксидов в подповерхностном слое [95]

Сао и др. [95] определили, что TiO_2 , Nb_2O_5 , Ti_3O_5 и ZrO_2 являются основными компонентами оксидного слоя на образце сплава $\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$. Наличие Al в сплаве привело к появлению в оксидном слое на образце сплава $\text{AlNbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ плотного слоя Al_2O_3 с высокой адгезией к основе. Защитный слой из Al_2O_3 обеспечивал высокую стойкость к окислению тугоплавких ВЭС. Добавление Mo вызывало значительное снижение стойкости к окислению, в основном из-за образования MoO_3 , который испарялся во время высокотемпературного окисления. Испарение MoO_3 оставляет обширные поры в приповерхностной зоне и способствует образованию трещин, что приводит к быстрому окислению сплава $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$.

В работе [96] была исследована стойкость к окислению тугоплавких средне-энтропийных сплавов (СЭС) $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{10}\text{V}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_5$, $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{12}\text{V}_7\text{Cr}_7\text{Nb}_7$ и $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{15}\text{V}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{10}$ (ат.%). На рисунке 19 приведены кривые окисления данных сплавов, окисленных при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 100 ч. Результаты показали, что все три

тугоплавких ВЭС образуют оксиды типа рутила. Среди изученных СЭС $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{10}\text{V}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_5$ показал наилучший результат – прирост массы за 100 ч составил около 40 мг/см^2 . $\text{Ti}_{67}\text{Al}_{12}\text{V}_7\text{Cr}_7\text{Nb}_7$ менее устойчив к окислению из-за образования Nb_2O_5 .

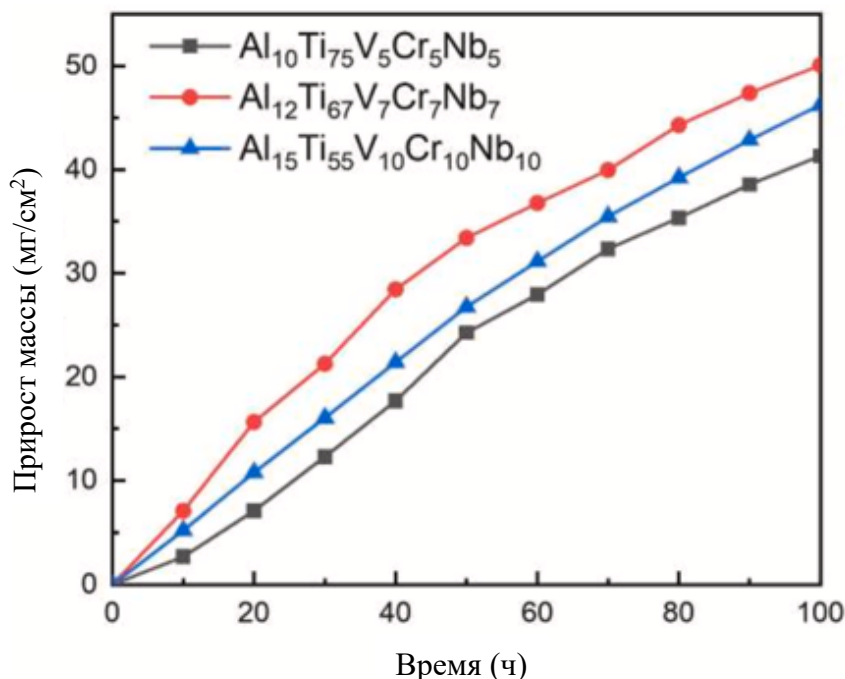


Рисунок 19 – Зависимости прироста массы от времени для СЭС, окисленных при $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 100 часов [96]

В исследовании [97] был проведен анализ устойчивости к окислению при высоких температурах для тугоплавких СЭС Al_xCrTaTi ($x=0; 0,15; 0,25; 0,35$). Из данных о приросте массы сплавов при окислении, показанных на рисунке 20, видно, что с увеличением времени окисления масса трех сплавов после окисления постепенно увеличивается. Среди них сплав $\text{Al}_{0,15}$ имеет больший привес, а его масса после 100 ч окисления увеличивается на $24,3 \text{ мг/см}^2$. С увеличением содержания Al тенденция к приросту массы существенно уменьшается, и прирост массы $\text{Al}_{0,25}$ и $\text{Al}_{0,35}$ после 100 ч окисления составляет всего $7,3 \text{ мг/см}^2$ и $5,4 \text{ мг/см}^2$, соответственно. Продукты окисления на поверхности сплавов СЭС Al_xCrTaTi после окисления при $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов были проанализированы методом XRD (см.

рисунок 21). Оксидами, образующимися при окислении исходного сплава Al_0 являются преимущественно $CrTaO_4$, TiO_2 и Cr_2O_3 . В сплавах, содержащих Al, появляются пики, характерные для Al_2O_3 , что указывает на то, что добавка Al приводит к образованию Al_2O_3 в продуктах окисления.

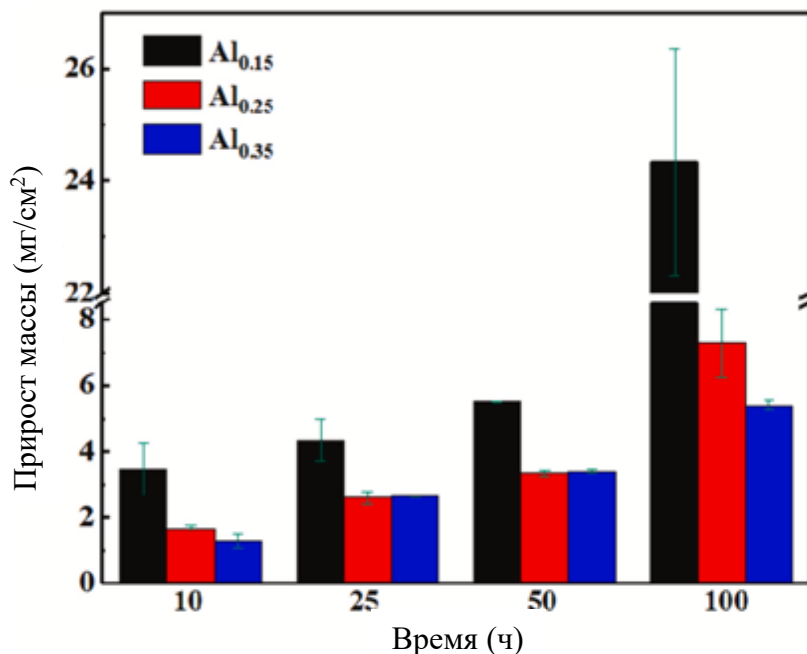


Рисунок 20 - Прирост масс, окисленных при 1000 °С СЭС в зависимости от времени окисления [97]

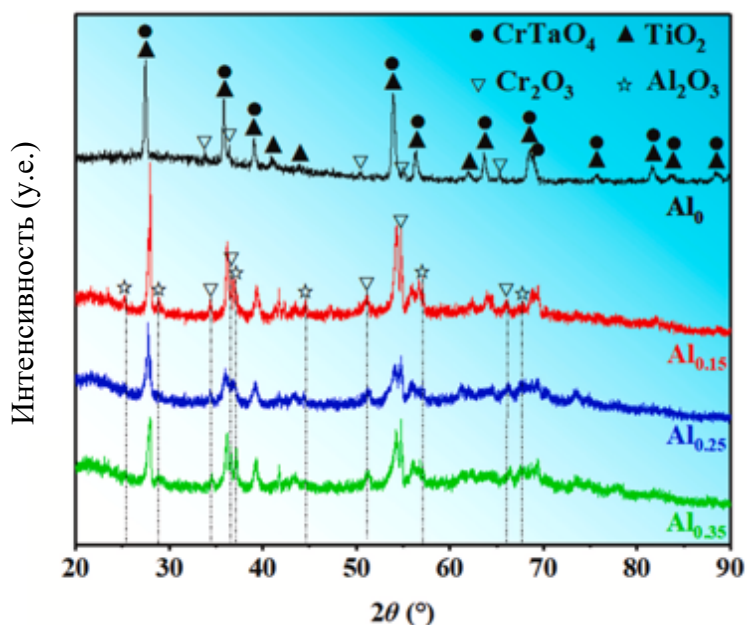


Рисунок 21 – Дифрактограммы продуктов окисления сплавов $Al_xCrTaTi$ после 10 ч окисления [97]

Авторы также отметили, что для сплава с большой добавкой Al характерна низкая адгезия оксидного слоя к поверхности металла, что приводит к отслаиванию оксидного слоя под действием внешней силы и снижению стойкости к окислению.

Работа [98] интересна тем, что в ней авторы разработали два новых однофазных, так называемых, тугоплавких комплексно-обогащенных сплава $Nb_{40}Ti_{40}Ta_{10}Cr_{10}$ (Cr₁₀) и $Nb_{45}Ti_{30}Ta_{15}Al_{10}$ (Al₁₀). Эти два сплава показали хорошую стойкость к окислению при 800 °С (<7,32 мг/см² после 20-часовой выдержки) – см. рисунок 22. Cr₁₀ демонстрирует гораздо меньшую скорость окисления по сравнению с Al₁₀, что объясняется доминированием оксида $Ti_{1-2x}(Nb,Ta)_xCr_xO_2$ типа рутила (см. рисунок 23), который в меньшей степени отличается плотностью от сплава по сравнению с $(Nb,Ta)_2O_5$, на что указывает низкие значения коэффициента Пиллинга-Бедворта (PBR) 1,03–1,76.

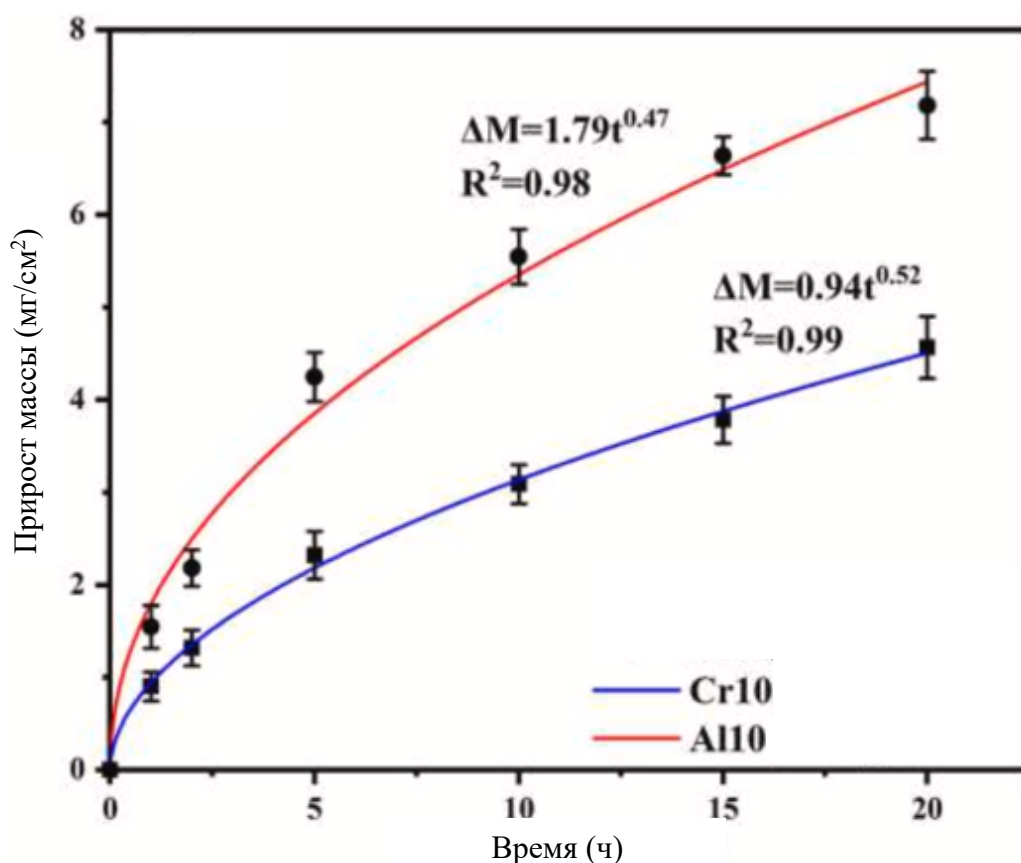


Рисунок 22 – Кривые прироста массы при окислении сплавов, окисленных при 800 °С в течение 20 часов [98]

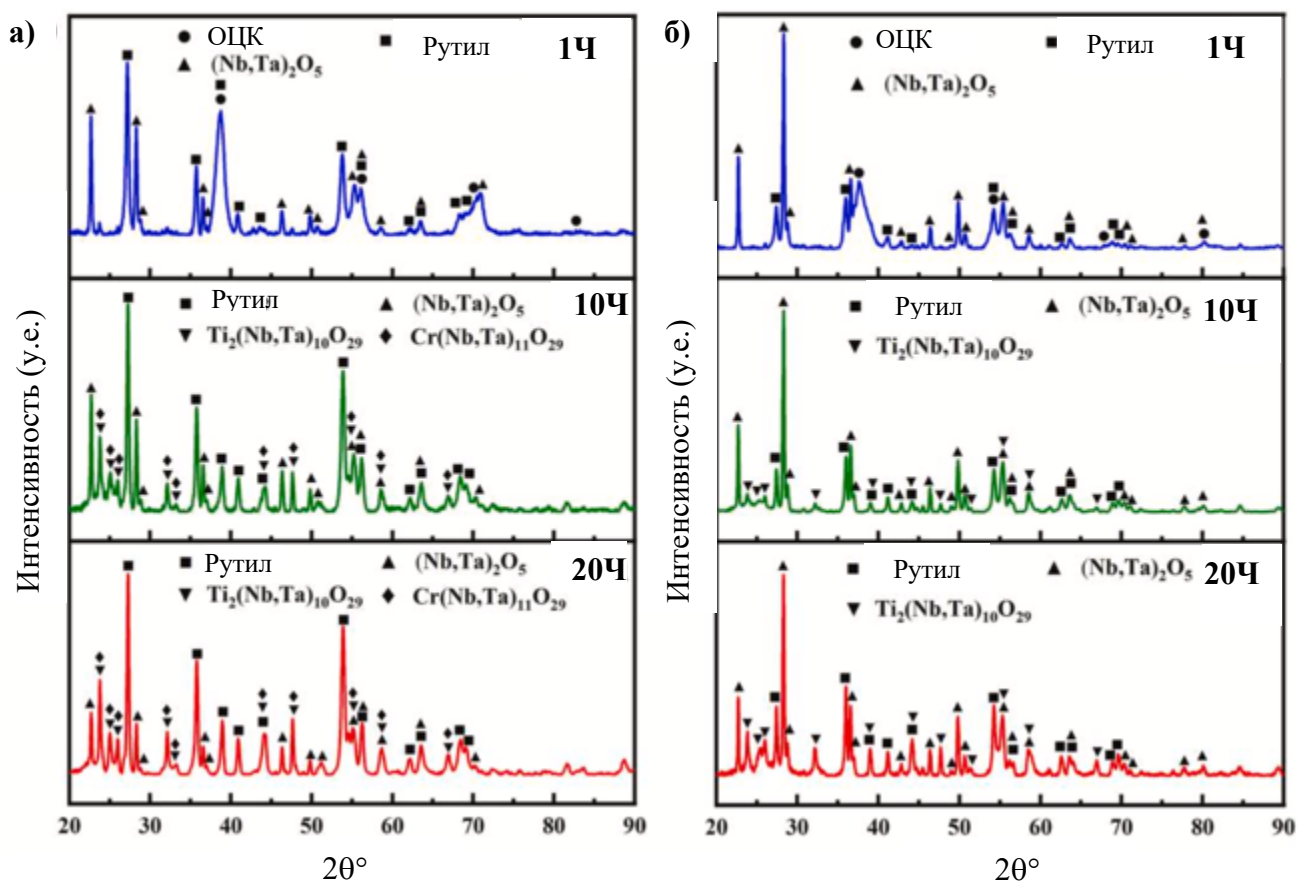


Рисунок 23 – Дифрактограммы Cr_{10} (а) и Al_{10} (б) после окисления при 800 °С с разным временем выдержки [98]

Di Ouyang и др. [99] в своей работе исследовали поведение тугоплавкого СЭС $\text{Ti}_{38}\text{V}_{15}\text{Nb}_{23}\text{Hf}_{24}$ в ходе окисления при 700-1300 °С на воздухе в течение 1 ч. На рисунке 24 приведены данные прироста массы от времени при разных температурах. По характеру кривых видно, что наблюдалось два различных типа окисления. Ниже 1000 °С на поверхности образовывалась плотная сложная оксидная пленка, а выше 1000 °С в матрице сплава ниже границы раздела окалина/сплав происходило внутреннее окисление с образованием игольчатого HfO_2 . Внутреннее окисление вызвано достаточным количеством диффундирующего внутрь кислорода.

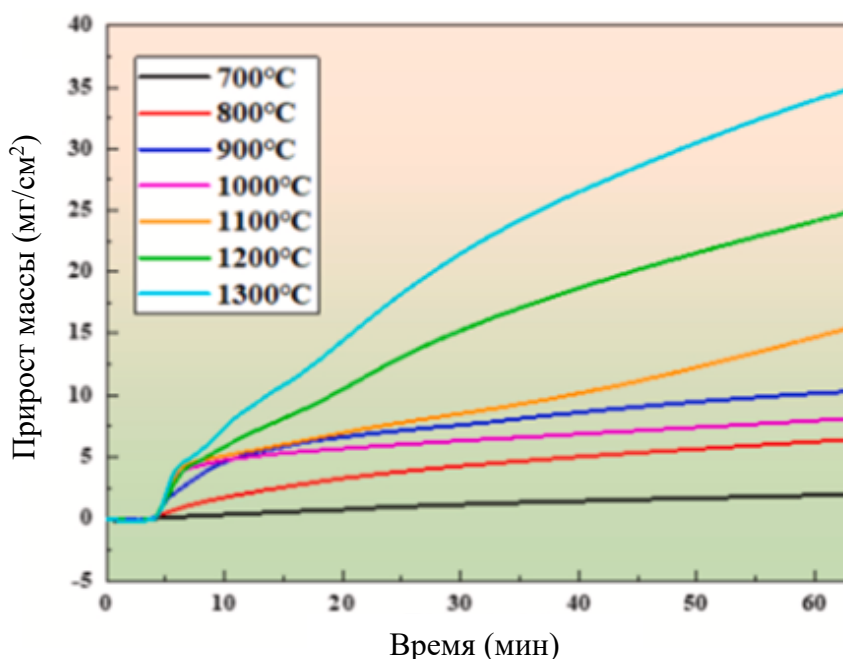


Рисунок 24 – Кривые прироста массы при окислении сплава $\text{Ti}_{38}\text{V}_{15}\text{Nb}_{23}\text{Hf}_{24}$, окисленного при 700-1300 °C в течение 1 часа [99]

В работе [100] исследовано поведение тугоплавких $(\text{HfCo})_{100-x}(\text{NbMo})_x$ ($x = 0; 10; 25; 40; 75; 100$ (ат.%) СЭС со структурой ОЦК+В2, подвергнутых циклическому окислению при 1000 °C. Также здесь приведены результаты для сплавов HfCo и NbMo, которые сопоставлены с результатами окисления основных модификаций изученных СЭС. Важно обратить внимание, что в данной работе было проведено циклическое окисление сплавов, а не изотермическое, как это обычно делается в такого рода исследованиях. Как указывают авторы, циклические испытания могут вызвать откалывание оксидной пленки и даже разрушение образца из-за накопления термических напряжений, поэтому важно изучить сопротивление материалов к таким испытаниям. На рисунке 25 приведены результаты изучения прироста массы сплавов, окисленных в рамках проведенного исследования. Сплав $(\text{HfCo})_{90}(\text{NbMo})_{10}$ оказался более устойчивым к окислению по сравнению с другими СЭС за счет образования на поверхности окалины, состоящей из оксида CoO, а также других оксидов (см. рисунок 26). Сплавы $(\text{HfCo})_{40}(\text{NbMo})_{60}$ и $(\text{HfCo})_{25}(\text{NbMo})_{75}$ разрушились после 5 ч окисления.

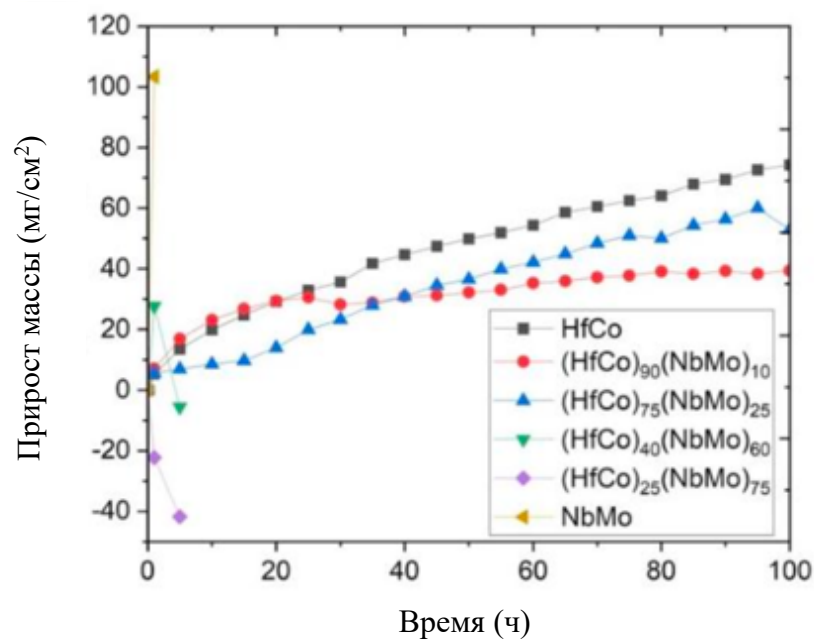


Рисунок 25 – Прирост массы сплавов после испытаний на циклическое окисление при 1000 °С [100]

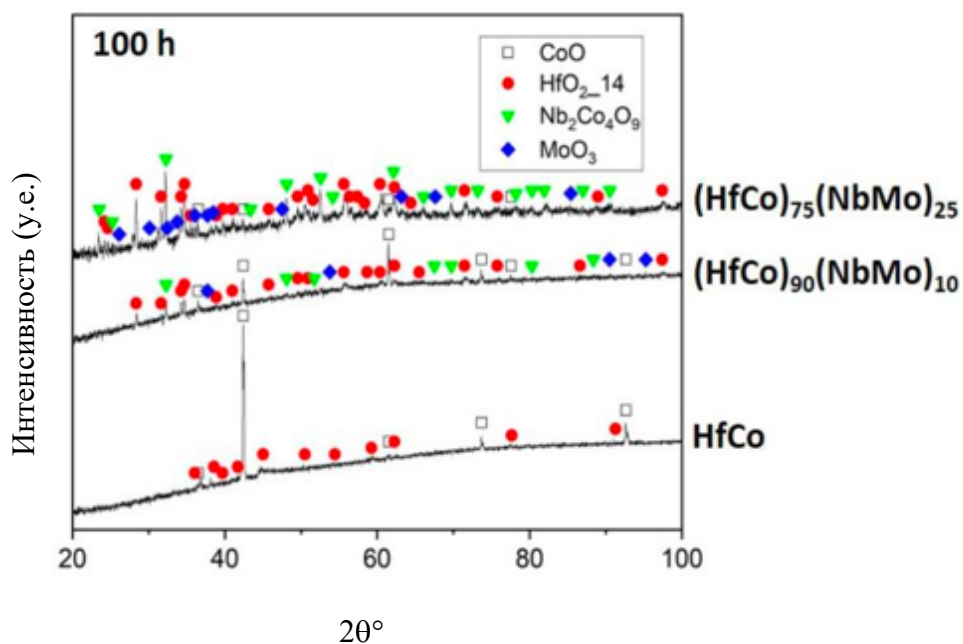


Рисунок 26 – Дифрактограммы сплавов HfCo, (HfCo)₇₅(NbMo)₂₅ и (HfCo)₉₀(NbMo)₁₀ после окисления при 1000 °С в течение 100 ч [100]

Данные разных авторов о приросте масс при окислении на воздухе тугоплавких ВЭС и СЭС сведены в таблицу 4. Данные в основном расположены в порядке убывания прироста массы (жирным шрифтом) за 1 ч при 1000 °С.

Таблица 4 – Прирост массы при окислении тугоплавких ВЭС и СЭС

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²				Энергия активации, кДж/моль	Источник
		1 ч	3 ч	20 ч	50 ч		
CrMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr	1000	55	110	-	-	-	[73]
NbTiVZr	1000	30	100	-	-	-	[79]
HfNbTaTiZr	700	3	9	45	53	59	[87]
	900	18	25	29	39		
	1000	17	-	-	-		
	1100	20,5	30	48	51		
	1300	25	75	225	250		
NbTa _{0,5} TiZr	1000	15	35	90	-	-	[95]
Al _{0,5} Cr _{0,5} MoNbTiZr	1000	13,38	-	-	-	-	[88]
NbTiZrCr	1000	13	25	60	83	-	[79]
AlCrNbTiZr	1000	10,66	-	-	-	-	[89]
Ti ₃₈ V ₁₅ Nb ₂₃ Hf ₂₄	700	2,4	-	-	-	106	[99]
	800	6,0	-	-	-		
	900	7,6	-	-	-		
	1000	10,0	-	-	-		
	1100	15,0	-	-	-		
	1200	25,0	-	-	-		
	1300	35,0	-	-	-		
Cr _{1,5} Mo _{0,5} NbTiZr	1000	9,4	-	39	-	-	[88]
CrMoNbTiZr	1000	8,77	-	-	-	-	[88]
Al _{0,5} HfNbTaTiZr	700	3	4	8	10	132	[87]
	900	6	10	11	12		
	1000	8,5	-	-	-		
	1100	12	17	25	38		
	1300	25	100	248	250		
AlMoNbTiZr	1000	8,25	-	-	-	-	[88]
(HfCo) ₉₀ (NbMo) ₁₀	1000	7,75	12,85	35	38	-	[100]
(HfCo) ₇₅ (NbMo) ₂₅	1000	7,3	8	14	55	-	[100]
Al _{1,5} Mo _{0,5} NbTiZr	1000	7,29	-	-	-	-	[88]
Al _{1,5} Cr _{0,5} NbTiZr	1000	6,3	-	20	-	-	[88]
Al _{0,5} Cr _{1,5} NbTiZr	1000	6,1	-	-	-	-	[88]
AlHfNbTaTiZr	700	1	2	5	8	137	[87]
	900	5	6	9	11		
	1000	6	-	-	-		
	1100	8	14,5	18,5	33		
	1300	25	49	177	250		
AlMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr	1000	5	17	75	-	-	[95]
AlNb _{1,5} Ta _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5}	1000	5	10	25	38	-	[92]
AlCr _{0,5} Mo _{0,5} NbTiZr	1000	4,29	-	21	-	-	[88]
AlCrNbTiZr	800	3	5	8	10	180	[89]
	1000	4	13	23	52		
	1200	5	17	90	185		
AlNbTa _{0,5} TiZr	1000	4	10	35	-	-	[95]
AlNbTiZr	1000	3,8	-	-	-	-	[85]
Al _{0,5} CrMo _{0,5} NbTiZr	1000	3,46	-	-	-	-	[88]

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²				Энергия активации, кДж/моль	Источник
		1 ч	3 ч	20 ч	50 ч		
CrMoNbTaV	900	2	8	25	-	92	[91]
	1000	3	13	42	-		
	1100	7,5	22	12	-		
Al ₁₀ Cr ₂₄ Mo ₈ Nb ₂₄ Ti ₂₄ Zr ₁₀ (Mo-8)	1000	3,0	-	-	-	-	[93]
AlCrMoTiW	1000	2,3	3,8	6,2	-	-	[78]
Al ₁₀ Cr ₂₅ Mo ₄ Nb ₂₅ Ti ₂₅ Zr ₁₀ (Mo-4)	1000	2,0	-	-	-	-	[93]
Al _{0,5} Mo _{1,5} NbTiZr	1000	1,27	-	-	-	-	[88]
AlCrMoTaTi	1000	1,15	1,25	1,9	2,2	-	[94]
Al ₁₀ Cr ₂₇ Nb ₂₇ Ti ₂₇ Zr ₁₀ (Mo-0)	1000	1,0	-	17	24	-	[93]
AlCrMoNbTi-1at%Si	900	0,1	0,2	0,3	0,5	309	[95]
	1000	0,5	1,0	2,2	5,9		
	1100	0,6	1,2	2,9	6,4		
AlCrMoNbTi	900	0,1	0,2	0,3	0,4	395	[95]
	1000	0,5	0,7	3,2	9,0		
	1100	0,7	0,9	5,55	8,0		
Cr _{0,5} Mo _{1,5} NbTiZr	1000	0,5	-	-	-	-	[88]
AlNbMoCr	1000	0,3	0,6	14,3	-	-	[94]
AlCrMoNbTi	1000	0,3	0,6	3,1	12,5	-	[94]
AlCrMoTaTi-1at%Si	900	0,1	0,15	0,35	0,45	134	[90]
	1000	0,25	0,4	0,8	1,3		
	1100	1	1,55	2,6	4,0		
HfNbTiZr	1000	0,25	-	-	-	-	[85]
AlCrMoTaTi	900	0,1	0,15	0,2	0,25	284	[90]
	1000	0,15	0,3	0,5	0,6		
	1100	0,55	1,0	2,0	3,05		
AlTaMoCr	1000	~0	0,3	0,4	1,3	-	[94]
Ti ₇₅ Al ₁₀ V ₅ Cr ₅ Nb ₅	800	0,7	1,8	10	22,7	-	[96]
Ti ₆₇ Al ₁₂ V ₇ Cr ₇ Nb ₇	800	1,2	3	14,5	30,9	-	[96]
Ti ₅₅ Al ₁₅ V ₁₀ Cr ₁₀ Nb ₁₀	800	0,8	2,2	16,8	26,3	-	[96]
Al _{0,15} CrTaTi	1000	-	-	-	~5,5	-	[97]
Al _{0,25} CrTaTi	1000	-	-	-	~3,6	-	[97]
Al _{0,35} CrTaTi	1000	-	-	-	~3,7	-	[97]
Nb ₄₀ Ti ₄₀ Ta ₁₀ Cr ₁₀ (Cr ₁₀)	800	0,94	1,66	4,46	-	-	[98]
Nb ₄₅ Ti ₃₀ Ta ₁₅ Al ₁₀ (Al ₁₀)	800	0,84	3,00	7,32	-	-	[98]

Согласно данным таблицы 4, наилучшая коррозионная стойкость наблюдалась у сплавов HfNbTiZr [85], AlCrMoTaTi [90] и AlTaMoCr [94]. Все три сплава имеют различный состав оксидной пленки. Для сплава HfNbTiZr продукты окисления содержат NbO, ZrO₂, TiO₂; для сплава AlCrMoTaTi – Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, CrTaO₄,

для сплава $\text{AlTaMoCr} - \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CrTaO}_4$. Отметим, что для двух последних составов соединения Mo в продуктах окисления отсутствуют.

Сводная информация, представленная в таблице 4, дополнена рассчитанной энергией активации (данные использованы для выдержки в течение 20 ч, кроме [99] – здесь данные взяты для выдержки в течение 1 ч). Материалы с высокой энергией активации окисления обладают высокой стойкостью к окислению.

1.2.4 Продукты окисления ВЭС

Проведенный анализ литературы позволил составить список продуктов окисления ВЭС, обнаруженных в экспериментах (таблица 5). Данные представлены по мере усложнения состава образующейся оксидной пленки. Šulháněk P. и др. в работе [102] утверждают, что для образования защитной пленки, состоящей только из Al_2O_3 , необходимая концентрация алюминия в сплаве должна быть более 20 ат. %. Для сплавов, представленных в таблице 5, концентрация Al этого показателя не достигает. Таким образом, состав наблюдаемых оксидных пленок очень сложен и разнообразен.

Таблица 5 – Состав продуктов окисления ВЭС

Сплав	t, °C	Время, ч	Продукт окисления	Источник
AlCrMoTiW	1000	40	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	[78]
AlCrMoNbTi	900-1100	48	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	[82]
NbTiZrCr	1000	100	$\text{NbCrO}_4, \text{ZrO}_2$	[79]
$\text{Al}_2\text{Co}_{4,5}\text{Cr}_{4,5}\text{Fe}_{4,5}\text{Ni}_{4,5}$	1050	5-500	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$	[52]
$\text{Al}_4\text{Co}_5\text{Cr}_5\text{Ni}_5\text{Si}$	1050	5-500	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$	[52]
$\text{Al}_3\text{Co}_7\text{Cr}_2\text{Ni}_7\text{Si}$	1050	5-500	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{AlN}$	[52]
$\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$ (x = 0; 0,5 и 1,0 ат.%)	1000	100 500	Al_2O_3 , шпинели с Cr и Co	[53]
$\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCu}_{0,5}\text{FeNi}_2$	800-1000	200	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$, оксиды Fe и Ni	[54]
$\text{Al}_{1,5}\text{CoCr}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{FeNi}$	800-1000	200	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$, оксиды Fe и Ni	[54]

Сплав	t, °C	Время, ч	Продукт окисления	Источ- ник
AlCoCrCuFeNi	800-1000	200	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , оксиды Fe и Ni	[54]
Al _x (CoCrFeNi) (x = 8, 10, 12, 15, 20 и 30 ат.%)	1050	100	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄ , AlN	[50]
AlCoCrFeNi-0,02ат%Y- 0,02ат%Hf	1100	1-1000	Al ₂ O ₃ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , HfO ₂	[49]
MnCoCrFeNi (ВЭС 1-ВЭС 8)	650-750	1100	Cr ₂ O ₃ , оксиды Mn и Fe, MnCr ₂ O ₄	[66]
CoCrFeMnNi	500-900	100	α-Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	[67]
AlCrMoTaTi	900-1100	3-300	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CrTaO ₄	[94]
AlCrMoTa	900-1100	3-300	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , CrTaO ₄	[94]
AlCrMoNbTi	900-1100	3-300	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	[94]
AlCrMoNb	900-1100	3-300	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	[94]
AlCrMoNbTi	1000-1100	48	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂	[84]
AlCrMoTiW	1000-1100	48	Al ₂ (WO ₄) ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂	[83]
Al _x CoCrFeNi (x = 0,15; 0,4 ат.%)	550-600	70	Fe ₃ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ (Cr ₂ O ₃) (Al ₂ O ₃)	[48]
AlCrMoTaTi	900-1100	48	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , CrTaO ₄	[90]
AlCrMoTaTi-1ат%Si	900-1100	48	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , CrTaO ₄	[90]
AlCrMoTaTi	1000-1100	48	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , CrTaO ₄	[90]
Al _{0,15} CrTaTi	1000	10-100	CrTaO ₄ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ и Cr ₂ O ₃	[97]
Al _{0,25} CrTaTi	1000	10-100	CrTaO ₄ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ и Cr ₂ O ₃	[97]
Al _{0,35} CrTaTi	1000	10-100	CrTaO ₄ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ и Cr ₂ O ₃	[97]
NbTa _{0,5} TiZr	1000	10	TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , Ti ₃ O ₅ , ZrO ₂	[95]
CrNbTi-10ат%Al- 10ат%Zr-x ат%Mo	1000	1-50	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , AlTiO ₅ , CrNbO ₄	[94]
NbTiVZr	1000	100	TiO ₂ , V ₂ O ₅ , TiNb ₂ O ₇ , Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇	[79]
AlNbTa _{0,5} TiZr	1000	10	TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , Ti ₃ O ₅ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	[95]
AlCrNbTiZr	800-1200	5-50	CrNbO ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrNb ₂ O ₇	[89]
AlMo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr	1000	10	TiO ₂ , Nb ₂ O ₅ , Ti ₃ O ₅ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , MoO ₃	[95]
AlNbTiZr	600-1000	50	AlNbO ₄ , Ti ₂ ZrO ₆ , Al ₂ O ₃ , NbO, ZrO ₂ , TiO ₂	[85]
CrMoNbTaV	900-1100	25	Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ , CrTaO ₄ , CrNbO ₄ , Ta ₉ VO ₂₅ , Nb ₉ VO ₂₅	[91]

$\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$	600-900	100	V_2O_5 , VO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , TiNb_2O_7 , AlNbO_4 , $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$, ZrO_2	[85]
$(\text{HfCo})_{90}(\text{NbMo})_{10}$	1000	1-100	CoO , HfO_2 , $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$, MoO_3	[100]
$(\text{HfCo})_{75}(\text{NbMo})_{25}$	1000	1-100	CoO , HfO_2 , $\text{Nb}_2\text{Co}_4\text{O}_9$, MoO_3	[100]
$\text{Ti}_{75}\text{Al}_{10}\text{V}_5\text{Cr}_5\text{Nb}_5$	800	100	Оксиды рутилового типа	[96]
$\text{Ti}_{67}\text{Al}_{12}\text{V}_7\text{Cr}_7\text{Nb}_7$	800	100	Оксиды рутилового типа, Nb_2O_5	[96]
$\text{Ti}_{55}\text{Al}_{15}\text{V}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{10}$	800	100	Оксиды рутилового типа	[96]
$\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{40}\text{Ta}_{10}\text{Cr}_{10}(\text{Cr}_{10})$	800	20	$(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$, $\text{Ti}_2(\text{Nb,Ta})_{10}\text{O}_{29}$, $\text{Cr}(\text{Nb,Ta})_{11}\text{O}_{29}$	[96]
$\text{Nb}_{45}\text{Ti}_{30}\text{Ta}_{15}\text{Al}_{10}(\text{Al}_{10})$	800	20	$(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$, $\text{Ti}_2(\text{Nb,Ta})_{10}\text{O}_{29}$	[98]
$\text{Ti}_{38}\text{V}_{15}\text{Nb}_{23}\text{Hf}_{24}$	700-1300	1	$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, $\text{Hf}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$, TiNb_2O_7 , Nb_2O_5 , $\text{V}_3\text{Ti}_6\text{O}_{17}$, HfO_2 , $\text{V}_2\text{Ti}_7\text{O}_{17}$	[99]

Выводы по главе 1

Анализ литературных данных о процессах окисления ВЭС позволяет сделать следующие выводы:

1. Исследования в области окисления высокоэнтропийных сплавов являются актуальными и обладают практической ценностью. Это связано, прежде всего, с необходимостью создания сплавов, которые сочетали бы высокий уровень механических характеристик и жаропрочность с жаростойкостью, а также необходимостью совершенствования процессов получения и обработки ВЭС и металломатричных композитов на их основе.

2. На настоящем этапе таких исследований интерес учёных сосредоточен главным образом на экспериментальном изучении процесса высокотемпературного окисления конкретных ВЭС, относящихся к двум группам таких сплавов: сплавы на основе металлов подгруппы железа и других переходных металлов IV периода периодической системы, а также сплавы на основе тугоплавких переходных металлов IV–VI групп. При этом такие исследования фактически находятся на начальном этапе и не охватывают все основные подгруппы таких сплавов.

3. Перспективные жаропрочные и коррозионностойкие ВЭС можно найти в сплавах системы Al-Co-Cr-Fe-Ni. Добавление других элементов в этот основной сплав по-разному влияет на его свойства: добавки Si, Ti, Y и Hf повышают стойкость таких сплавов к высокотемпературной газовой коррозии; добавки Mo отрицательно влияют на коррозионную стойкость, так как оксиды Mo характеризуются низкими температурами испарения, и даже при низких концентрациях Mo присутствие оксидов Mo в оксидном слое может привести к нарушению целостности окалины, вызвать её рыхлость и пористость; введение Zr и Ta до конца не изучено; влияние добавок Cu также требует дополнительных исследований, но уже очевидно, что при достаточно высоких концентрациях Cu (когда его количество сравнимо с количествами других элементов, образующих многокомпонентную основу), адгезия образовавшегося оксидного слоя относительно поверхности матрицы невысокая; такая пленка легко отслаивается и ломается.

4. ВЭС системы Mn-Co-Cr-Fe-Ni менее устойчивы к высокотемпературной газовой коррозии, чем сплавы без Mn. Механизм окисления таких сплавов еще требует изучения; однако известно, что на таких сплавах образуется многофазная не сплошная окалина. Слои окалины, содержащие оксид Mn, являются пористыми, легко отслаиваются и не препятствуют дальнейшему окислению сплава.

5. Результаты исследований устойчивости ВЭС на основе тугоплавких металлов к высокотемпературной коррозии противоречивы. Согласно литературным данным, наиболее устойчивыми к высокотемпературному окислению сплавами являются ВЭС системы Al-Cr-Mo-Ta-Ti. В присутствии Ta Mo не участвует в процессе окисления, поэтому оксид Mo в окалине отсутствует. При отсутствии алюминия, оксиды тугоплавких металлов не обладают достаточными защитными свойствами.

6. Важнейшими элементами, которые способствуют повышению стойкости ВЭС к окислению, являются Al и Cr. Благодаря этим элементам могут образовываться сплошные пленки из оксидов Al_2O_3 или Cr_2O_3 с высокой адгезией к металлу, которые препятствуют направленной диффузии кислорода в матрицу сплава. Эти же элементы могут вступать в реакцию с другими элементами в ВЭС (например, Fe

и Ni), что может привести к образованию пленок из шпинелей, которые также увеличивают стойкость к окислению. Такие элементы, как Si, Y и Hf могут также улучшить стойкость к окислению.

7. Наличие тугоплавких элементов, таких как W, Mo, Ta, Nb, V, Ti, Zr и Hf, может придать ВЭС повышенную прочность при высоких температурах, однако часть этих элементов (прежде всего Mo, W и V) может способствовать ускорению окисления сплавов, частью основы, которых они являются (прежде всего, из-за образования летучих оксидов).

8. В сплавах, в которых одним из основных элементов является Ti, он играет решающую роль в образовании защитных слоев из оксидов CrTaO_4 , TiO_2 , Ti_3O_5 и ZrO_2 одновременно уменьшая количество оксидов, снижающих жаростойкость (Nb_2O_5 , Ta_2O_5).

9. Экспериментальные данные использованы для оценки кинетических параметров процессов окисления ВЭС (констант скорости реакций окисления и энергий активации этих процессов), что позволило выполнить количественное сопоставление стойкости исследованных сплавов к высокотемпературной коррозии.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ПО, ИСПОЛЬЗОВАННОЕ В ХОДЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Оборудование и материалы, используемые для получения образцов

В процессе эксперимента для взвешивания исходных компонентов использовались аналитические весы модели CAS XE-300. Для выплавки образцов использовались металлические гранулы и порошки, характеризующиеся высоким уровнем чистоты ($> 99,9$ мас.%).

После подготовки шихты для многокомпонентной системы $Al_xCoCrFeNiM$, где М обозначает Cu, Si, Mn, Ti, V, плавление проводилась в глиноземных тиглях с графитовыми крышками в индукционной печи типа УПИ-60-2. Температурный режим составлял $1600\text{--}1650^\circ\text{C}$ и поддерживался в течение 15 минут. Выплавка проводилась в восстановительной атмосфере. После завершения плавки тигли осторожно извлекали и помещали на холодную стальную плиту для охлаждения до комнатной температуры.

Из застывших слитков массой порядка 30 г. вырезали образцы с размерами порядка $6\times6\times10$ мм, которые затем подвергались полировке.

В рамках подготовки образцов W-содержащих систем ВЭС/СЭС, процедура начиналась с точного взвешивания чистых металлических порошков, которые затем тщательно смешивали в агатовой ступке. После этого полученную смесь прессовали в таблетки, которые помещались на медный под лабораторной аргонодуговой печи с системой водяного охлаждения и подвергали процессу дугового плавления в защитной атмосфере аргона. Для достижения химической однородности слитки неоднократно, до пяти раз, переплавляли, после чего их каждый раз переворачивали.

Из остывших слитков массой порядка 10 г. вырезали образцы с размерами порядка $5\times5\times3$ мм, которые в последующем подвергались полировке.

2.2 Оборудование для изучения морфологии, фазового и химического состава

Для изучения фазового состава применялся метод порошковой рентгеновской дифракции (XRD) посредством прибора Rigaku Ultima IV с использованием медного K α -излучения с длиной волны $\lambda=0.15406 \text{ \AA}$.

Анализ микроструктуры был осуществлен при помощи сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM7001F, комплектованного системой энергодисперсионной спектроскопии (EDS) Oxford INCA X-max 80. Данное оборудование также использовалось для исследования состава и морфологии оксидных слоев.

2.2.1 Изучение фазового состава

Порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV, применяемый в данном исследовании, служит для определения кристаллической структуры материалов посредством анализа дифракции рентгеновского излучения. В ходе его работы образец вещества облучается рентгеновским излучением. Волны излучения, взаимодействуя с кристаллической решеткой, изменяют свое направление, создавая дифракционную картину, интенсивность излучения на которой может быть представлена в виде так называемой дифрактограммы, с пиками, отражающими особенности кристаллической структуры исследуемого материала.

Рентгеновская трубка и детектор, которые размещаются на гониометре, являются ключевыми компонентами дифрактометра. Гониометр – система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца излучением рентгеновской трубки, другое определяет детектируемый сигнал (то есть угол отражения излучения от образца).

Принципиальная схема дифрактометра Брег-Брентано показана на рисунке 27.

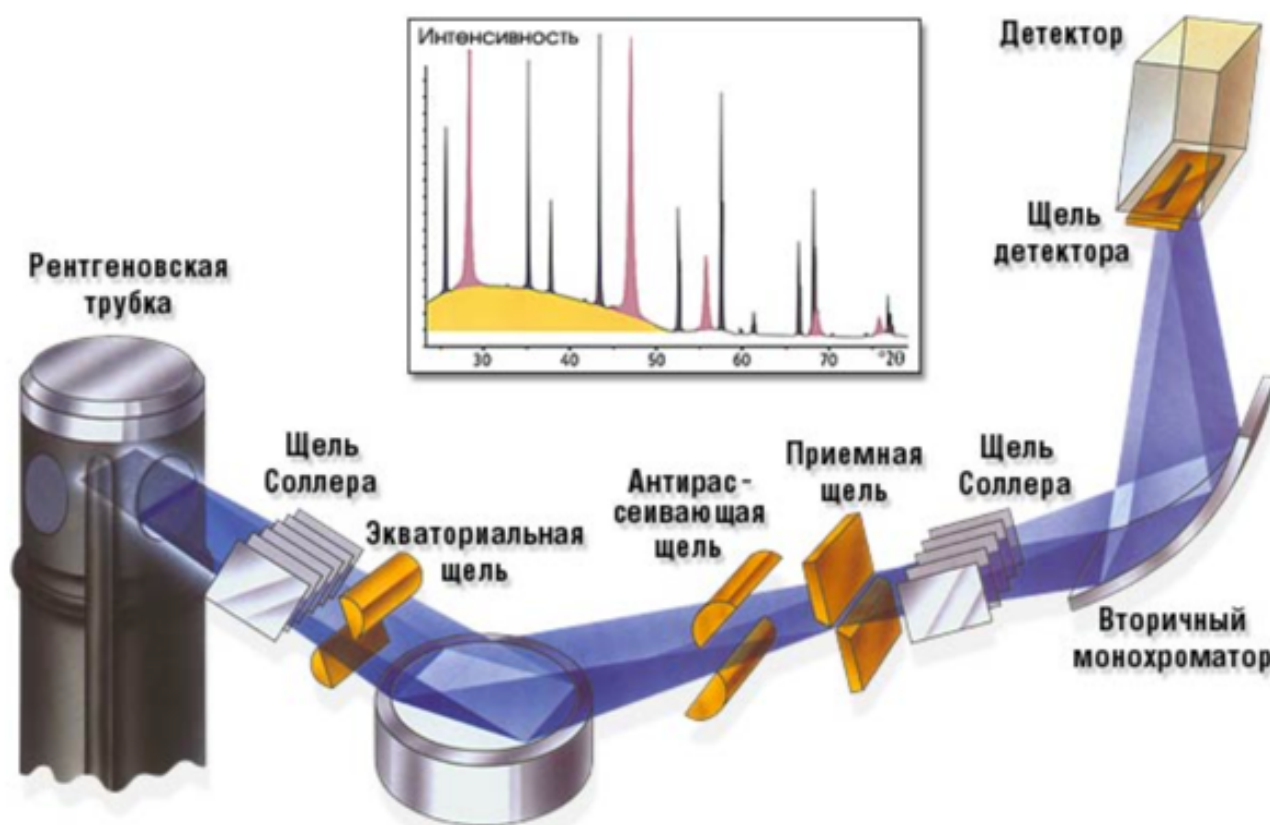


Рисунок 27 – Дифрактометр в геометрии Брегга-Брентано. Принципиальная схема
[\[https://www.lab-solutions.ru/xrd-difraktometriya\]](https://www.lab-solutions.ru/xrd-difraktometriya)

Дифракционная картина, возникающая в результате взаимодействия рентгеновских лучей с образцом, подвергается анализу.

В ходе такого анализа применяется специализированный математический алгоритм, который позволяет делать выводы о пространственном расположении атомов в изучаемой кристаллической решетке. Анализ пиков на дифрактограмме позволяет определить углы дифракции. Используя эти данные, следуя закону Вульфа-Брэгга можно вычислить межплоскостное расстояние в кристаллической решетке и межатомные расстояния, что в свою очередь дает возможность оценить характеристики кристаллической структуры материала. Полученная информация может быть использована для определения степени кристалличности исследуемого вещества, размеров кристаллитов, идентификации компонентов и определения фазового состава кристаллических образцов.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

Принцип действия использованного в ходе изучения образцов сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 7001F основан на взаимодействии электронного пучка с исследуемой поверхностью. Это устройство обладает высокой разрешающей способностью для детального анализа образцов, находящихся в условиях высокого вакуума. Микроскоп Jeol JSM 7001F предоставляет возможность работы в различных режимах, каждый из которых дает уникальную информацию о поверхности образца. В частности, в ходе нашей работы использовались следующие режимы:

1. Режим обратно рассеянных электронов (BSE) – применяется для создания изображений (карт) различной яркости, что позволяет визуализировать элементы с разной атомной массой и делать выводы о распределении элементов.
2. Режим вторичных электронов (SEI) – обеспечивает получение детализированных изображений поверхности исследуемых образцов.

Сканирующий электронный микроскоп, в своей классической конфигурации, включает в себя несколько ключевых компонентов: источник электронов, электронно-оптическую систему, камеру для размещения образцов, детекторы для сбора данных и систему визуализации для демонстрации изображений (как показано на рисунке 28). Работа устройства основана на генерации электронов в электронной пушке, их последующем ускорении и направлении к образцу. Взаимодействие электронного луча с образцом и трансляция полученного сигнала детекторами на экран позволяет визуализировать изучаемую поверхность. В зависимости от исследовательских задач, микроскоп может работать в различных режимах, каждый из которых предоставляет определенный тип сигнала.



Рисунок 28 – Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа [103]

2.2.3 Рентгеновская спектроскопия (EDS)

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS) представляет собой аналитический метод, применяемый для исследования элементного состава или химической структуры образца.

В данной работе использовалась энергодисперсионная система X-max 80 от компании Oxford Instruments для EDS-анализа. Эта система позволяет идентифицировать химический состав материала на основе энергии рентгеновских лучей, испускаемых атомами под воздействием электронного луча. Когда электроны взаимодействуют с образцом, они рассеиваются, вызывая испускание рентгеновских лучей, которые затем регистрируются EDS-детектором. Сигналы, полученные от детектора, анализируются спектрометром, который предоставляет данные о качественном и количественном составе элементов в образце.

Используя приставку X-max 80, можно также проводить картирование элементного состава, что дает возможность визуализировать распределение элементов в исследуемом образце.

2.3 Оборудование для изучения окисления

Исследование процессов окисления образцов выполнялось в изотермических условиях с использованием дериватографа Q-1500D.

Этот прибор позволяет проводить комплексный термический анализ, одновременно фиксируя изменения в температуре и массе образца, а также энтальпии и скорости температурных изменений.

В прошлом результаты фиксировались на светочувствительной бумаге, прикреплённой к фоторегистрационному барабану, как это показано на рисунке 29. Однако в современных условиях данные изменения регистрируются в цифровом формате, что, в конечном счёте, позволяет получать графическое представление результатов изменения в виде кривых на экране компьютера.

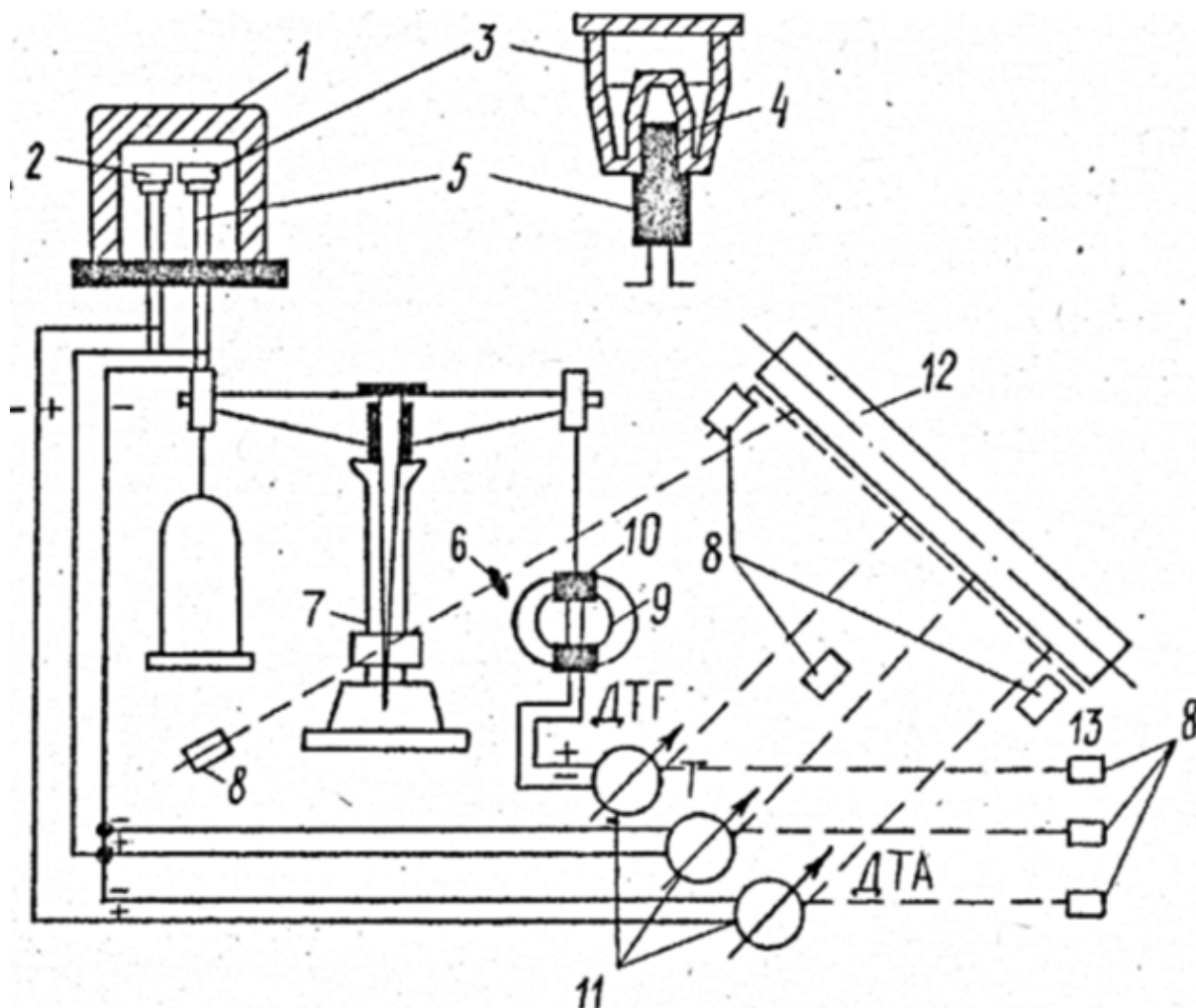


Рисунок 29 – Схема дериватографа Q-1500D: 1 – печь; 2 – тигель с инертным веществом; 3 – тигель с исследуемым веществом; 4 – термопара; 5 – фарфоровая трубка; 6 – увеличительные линзы; 7 – весы; 8 – осветитель; 9 – подковообразный магнит; 10 – индукционная катушка; 11 – зеркальные гальванометры; 12 – барабан; 13 – фотобумага

[https://bstudy.net/794715/spravochnik/derivatograf_1500]

2.4 Термодинамическое моделирование

2.4.1 Метод CALPHAD

Метод CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) в настоящее время является общепринятым подходом для расчета фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм. Фазовые диаграммы на протяжении многих лет служат ключевым инструментом для предсказания поведения систем в разнообразных условиях. Изначально они базировались на графической интерпретации экспериментальных данных о равновесии, однако развитие методов и средств термодинамического моделирования, которое происходило параллельно с развитием вычислительных возможностей ЭВМ, позволило подойти к ситуации, когда расчётные способы построения фазовых диаграмм на равных конкурируют с экспериментальными подходами. Метод CALPHAD позволяет моделировать термодинамические свойства отдельных фаз и их взаимодействие в многокомпонентных системах.

Расчет фазовой диаграммы методом CALPHAD опирается на оценку термодинамических характеристик всех фаз, поскольку диаграмма в конечном счёте отражает равновесные термодинамические свойства системы, которые являются агрегатом свойств её компонентов. Метод CALPHAD основан на сборе экспериментальных данных о термодинамических свойствах различных фаз. Эти данные в свою очередь используются для создания математических моделей фаз, образующих рассматриваемую систему. Параметры моделей оптимизируются для точного соответствия экспериментальным результатам, что позволяет моделировать термодинамические свойства фаз и фазовые диаграммы. При этом, данный метод способен предсказывать поведение системы в условиях, для которых отсутствуют экспериментальные данные, включая метастабильные состояния. Разумеется, следует учитывать, что CALPHAD не всегда может быть надёжным инструментом прогнозирования из-за возможного отсутствия данных или некорректной оптимизации параметров. Поэтому к полученным результатам следует относиться с осторожностью.

Важным этапом использования метода CALPHAD является выбор подходящих математических моделей для энергии Гиббса каждой фазы, что обеспечивает их реалистичное и удобное описание. Энергия Гиббса служит универсальным критерием для расчета термодинамических параметров. Преимущество CALPHAD заключается в возможности комбинировать описания различных подсистем, позволяя учитывать различия между моделью и реальностью через разложение в степенной ряд по температуре, давлению и составу.

Ключевым для методики CALPHAD стало развитие специализированного программного обеспечения, способного рассчитывать равновесные составы анализируемых систем и визуализировать результаты проведенных расчётов. Созданное к настоящему времени специализированное ПО связано с обширными термодинамическими базами, где самые надёжные (по результатам оценок) термодинамические данные об изученных материалах, будь то сплавы, полупроводники или шлаки, представлены с максимальной точностью. Разнообразие используемых моделей порождает экосистему термодинамических баз данных, доступных как на безвозмездной, так и на коммерческой основе. Программные решения, реализующие разнообразные алгоритмы, позволяют рассматривать равновесия в системе под множеством углов, не ограничиваясь традиционными рамками температуры, давления и состава. Это позволяет, например, фиксировать равновесие при неизменном объеме или определять его исходя из конкретного химического потенциала элемента, что открывает новые возможности для понимания процессов, реализующихся в исследуемых системах.

2.4.2 Моделирование фазовых равновесий при высокотемпературном окислении ВЭС

Обобщение информации, представленной в разделе 1.4.4, важно не только с точки зрения прогнозирования возможных защитных свойств образующейся ока-

лины, но и для анализа возможности получения упрочняющих металл керамических частиц при целенаправленном насыщении поверхностных слоев сплава кислородом.

На сегодняшний день накоплен значительный объем эмпирических данных, которые позволяют сделать более глубокие теоретические обобщения имеющихся экспериментальных данных о такого рода процессах. Одним из таких подходов является термодинамическое моделирование фазовых равновесий, которое, как уже было сказано, известно, как мощный инструмент для анализа высокотемпературных процессов, в том числе высокотемпературного окисления. Моделирование такого рода позволяет достаточно корректно прогнозировать состав продуктов окисления сложных металлических сплавов в зависимости от их состава и условий окисления.

Однако если говорить о термодинамических характеристиках высокоэнтروпийных систем, то в настоящее время термодинамические расчеты по ним сводятся в основном к расчету энтропии и энтальпии смешения в многокомпонентных системах [25]. В некоторых других работах с использованием алгоритмов CALPHAD проводилось моделирование фазовых равновесий, которые реализуются при кристаллизации ВЭС. Результаты таких и подобных расчётов можно найти в [49] и [104–107].

Также существуют работы, в которых результаты расчета фазовых диаграмм представлены в виде изосоставных разрезов. Zhang C. и др. [107] таким образом анализируют систему $Al_x-Co-Cr-Fe-Ni$. Zhang F. и др. в [108] представили результаты расчета фазовых диаграмм систем $Co-Cr-Fe-Mn-Ni$, $Co-Cr-Fe-Mn-Cu$ и $Cr-Nb-Ti-V-Zr$. Guruvidyathri и др. [109] представляют результаты моделирования фазовых равновесий для 52 ВЭС, сравнивая их с экспериментальными результатами. Данные, представленные в [109], показывают, что термодинамическое моделирование может быть успешно использовано для прогнозирования образования нежелательных интерметаллических фаз (в частности, топологически плотноупакованных фаз), особенно для ВЭС, содержащих переходные металлы.

Моделирование результатов процессов, протекающих при высокотемпературном окислении ВЭС, в литературе встречается крайне редко. Ferrari и Körmann [110] попытались моделировать процессы, реализующиеся в сплаве MnCoCrFeNi в вакууме и при атмосферном давлении для взаимодействия с атомами кислорода. Osei-Agyemang и Balasubramanian [111] демонстрируют расчет изменения свободной энергии Гиббса адсорбции атомов кислорода на поверхности ВЭС в зависимости от парциального давления кислорода от 10^{-9} до 102 бар для 300–1500 К.

Пример использования CALPHAD для моделирования фазовых равновесий при высокотемпературном окислении ВЭС $Al_x\text{-Co-Cr-Fe-Ni}$ ($x = 8, 12, 15, 20, 30$ ат.%) представлен в [112]. Результаты моделирования высокотемпературного окисления исследуемых образцов с использованием алгоритмов CALPHAD показаны на рисунке 30. Расчет проводился с использованием базы данных TCNI8 (база для суперсплавов на основе Ni) в ThermoCalc. В своих расчетах Butler использовал метод моделирования, продемонстрированный в работе [113] для системы Co-Al-W.

Согласно результатам моделирования [112] (см. рисунок 30), оксидные фазы начинают формироваться на поверхности сплава $Al_x\text{CoCrFeNi}$, когда активность кислорода превышает 10^{-14} . Согласно моделированию, при достаточно высоких значениях активности кислорода продукты окисления представляют собой шпинели. При активности кислорода в диапазоне 10^{-8} – 10^{-14} на поверхности образцов, согласно расчетам, должен образоваться твердый раствор оксидов $(Al,Cr)_2O_3$ или Al_2O_3 .

Butler [112] приходит к выводу, что результаты моделирования соответствуют результатам его экспериментов, и аналогичный термодинамический анализ можно использовать для предсказания поведения ВЭС при высоких температурах. Однако работы по подобному моделированию для других ВЭС не проводились, что открывает большие перспективы с точки зрения дальнейших работ по моделированию фазовых равновесий при газовой коррозии.

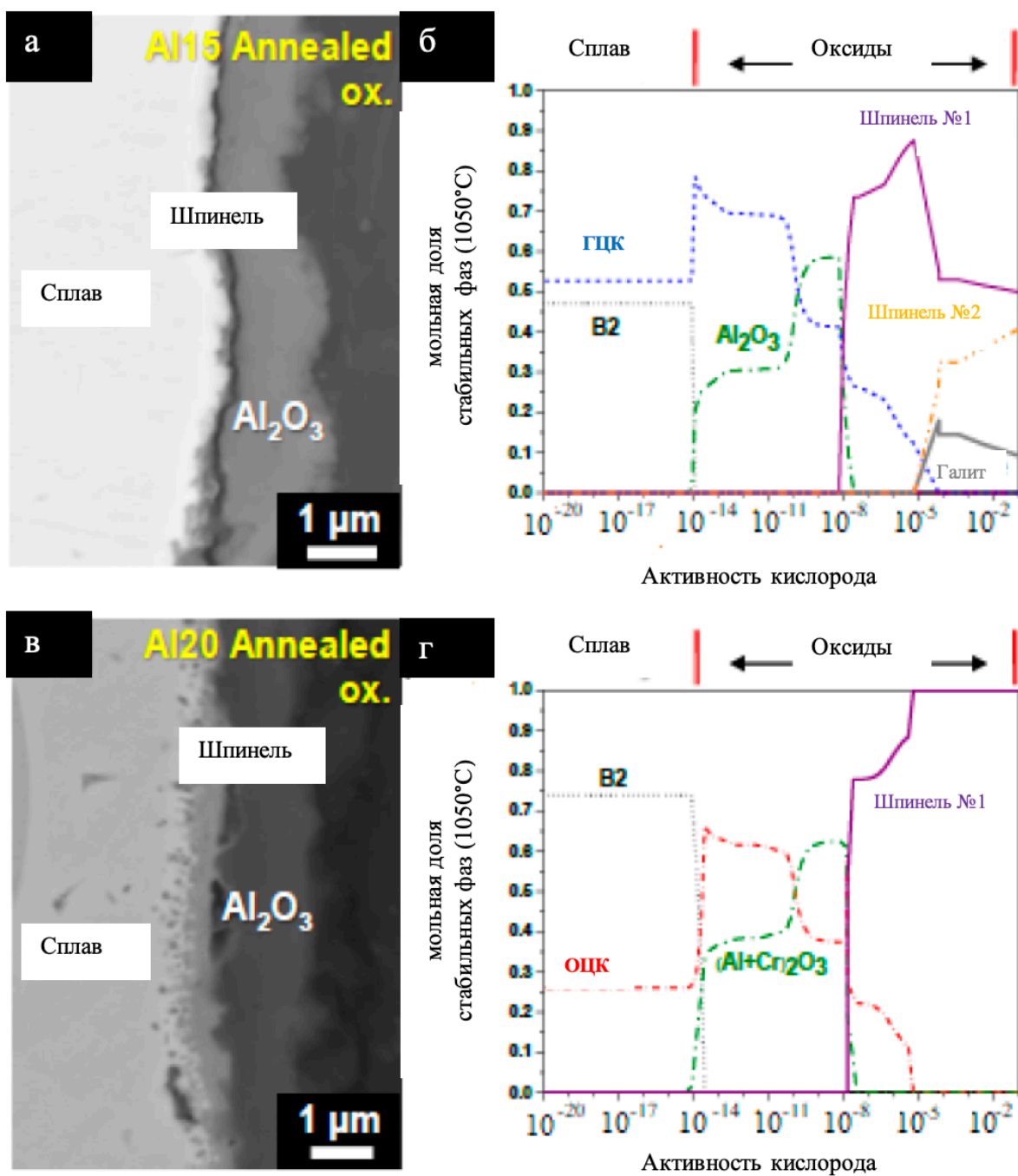


Рисунок 30 – Повернутые на 90° по часовой стрелке BSE-изображения, отождествленных ВЭС Al₁₅ и Al₂₀ после 50 ч окисления (а) и (в), соответственно; наряду с рассчитанными изотермическими (для 1050°C) фазовыми диаграммами для ВЭС Al₁₅ и Al₂₀, с различной активностью кислорода (б) и (г), соответственно [112]

В рамках данной диссертационной работы в процессе термодинамического моделирования окисления систем Al–Co–Cr–Fe–Ni с добавками Cu, Ti и V продемонстрирована зависимость их фазового состава от количества кислорода в системе. В контексте проведенного нами исследования, использование программного пакета FactSage (версии от 7.3 до 8.0) позволило расширить возможности проведения расчетов с использованием методики CALPHAD, что заметно отличает проведённую работу от подходов, использованных в исследовании [113], где использовался Thermo-Calc. В рамках нашей работы предложено отображение на осях абсцисс рассчитываемых графиков логарифма парциального давления кислорода, в отличие от логарифма активности кислорода, что практикуется в исследовании [113]. Кроме того, на оси ординат мы использовали единицы измерения массы. Для моделирования фаз ГЦК, ОЦК и для описания газообразного кислорода применялась база данных Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) (Франция, 2011 г.), а для описания оксидных фаз использовалась база данных FToxid совместно с некоторыми данными базы FactPS. Производители двух последних баз – Thermfact/CRCT (Канада) и GTT-Technologies (Германия) совместно.

2.4.3 Программное обеспечение для термодинамического моделирования и кинетических расчётов

Термодинамическое моделирование в процессе исследования выполнялось посредством программного пакета FactSage (окно главного меню программы показано на рисунке 31), который включает в себя базы данных, модули для термодинамических расчетов различного типа, а также вспомогательные модули. С помощью данного программного пакета можно реализовывать широкий спектр термодинамических расчетов, а также представлять результаты расчётов в виде таблиц, графиков или диаграмм. Из всех представляемых данным пакетом возможностей, особо востребованными в ходе настоящей работы стали возможности модулей для расчета равновесий в сложных многокомпонентных системах (“Equilib”), а также

модуль, позволяющий рассчитывать фазовые диаграммы различных типов (“Phase Diagram”).

В процессе выполнения расчётов кинетических параметров, в качестве вспомогательного средства в работе использовали специально разработанные с этой целью проекты для программного пакета MathCad, а также MS Excel.



Рисунок 31 – Окно главного меню программного комплекса FactSage (версия 8.0)

Выводы по главе 2

Определены методы и оборудование для изучения процесса высокотемпературного окисления твёрдых образцов ВЭС:

– выбраны методы получения образцов ВЭС: индукционная плавка и аргонодуговая плавка;

- для исследования морфологии и химического состава образцов выбраны методы сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии;
- для исследования кристаллической структуры и фазового состава выбран метод рентгеновской порошковой дифрактометрии;
- для термодинамического описания результатов процессов окисления образцов ВЭС предложено использовать алгоритмы CALPHAD;
- для термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах «высокоэнтропийные сплавы / продукты их окисления» предложено использовать возможности программного комплекса FactSage (версии 7.3-8.0).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТВЁРДЫХ ОБРАЗЦОВ ВЭС

3.1 Обоснование выбора исследуемых систем ВЭС

Учитывая, что добавки Cu, Ti или V повышают стойкость сплавов и нержавеющей сталей, легированных Ni [114–117], к высокотемпературной газовой коррозии, аналогичного эффекта можно ожидать и для ВЭС. Однако, экспериментальных данных о высокотемпературном окислении таких ВЭС как $Al_xCoCrFeNiM$ ($M = Cu, Ti, V$) в литературе представлено очень мало. В одном источнике [53] сообщалось, что Cu может отрицательно влиять на адгезию оксидной пленки, однако, и этот эффект почти не изучен. Базовая система ВЭС из пяти компонентов $AlCoCrFeNi$, а также эта система с добавками Y, Hf и Si демонстрирует способность сопротивляться коррозии в условиях высокотемпературного окисления, но на данный момент в литературе нет данных, позволяющих судить о влиянии Ti, Cu и V на стойкость ВЭС к высокотемпературному окислению, что вызвало необходимость проведения экспериментальных исследований.

Как следует из литературных источников, кремний оказывает положительное влияние на стойкость к окислению ВЭС $AlCoCrFeNiSi$ [118], однако причины и механизм этого влияния кремния изучен недостаточно. Некоторое улучшение коррозионной стойкости отмечено при температуре 800 °C при отношении Al/Si равном 2 [118]. Для дальнейшего изучения влияния Si целесообразно увеличить концентрацию кремния в сплаве и довести соотношение Al/Si до единицы.

С другой стороны, известно, что марганец характеризуется низкой скоростью диффузии по сравнению с железом при высоких температурах [66], что создает предпосылки для тщательного изучения влияния марганца на окисление ВЭС. Согласно литературным данным, ВЭС $CoCrFeNiMn$ не проявляют значительной стойкости к окислению [66, 67]. Одной из возможных причин предположительно является отсутствие алюминия в составе изученных ранее ВЭС.

Тугоплавкие W-содержащие ВЭС перспективны для высокотемпературного применения в качестве материала для ядерных реакторов благодаря высокой температуре их плавления и высокой теплопроводности [119]. Однако до сих пор отсутствуют систематические исследования устойчивости W-содержащих ВЭС к окислению.

В связи с вышесказанным в настоящей диссертационной работе изучалась устойчивость к высокотемпературному окислению ВЭС на основе системы AlCoCrFeNi с добавками V, Si, Ti, Cu и Mn, а также устойчивость к окислению тугоплавких ВЭС/СЭС, содержащих W в качестве одного из основных компонентов.

3.2 Высокотемпературное окисление ВЭС систем $Al_xCoCrFeNiM$ ($M = Cu, Ti, V, Si, Mn$)

В работе были изучено окисление сплавов следующих составов: $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$, $Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7}$, $Al_{0,25}CoCrFeNiV$, $Al_{0,25}CoCrFeNiMn$ и $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$. Большее содержание Al и Ni в ВЭС с Ti было связано с тем, что в этом сплаве могла в больших количествах образоваться γ' -фаза, что могло привести к существенному отклонению состава матрицы от валового состава сплава.

3.2.1 Фазовый состав и микроструктурный анализ литых сплавов

На рисунке 32 показаны дифрактограммы литых образцов ВЭС $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$, $Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7}$ и $Al_{0,25}CoCrFeNiV$. Видно, что структура $Al_{0,25}CoCrFeNiV$ и $Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7}$ представлена в основном двумя фазами: ГЦК и ОЦК. Структура $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$ (см. рисунок 32а), несмотря на существенные количественные флуктуации (прежде всего связанные с сегрегацией меди), представлена в основном ГЦК-фазой (около 95% от общего количества). Эти результаты согласуются с данными о структуре систем $Al_xCoCrFeNi$ [120].

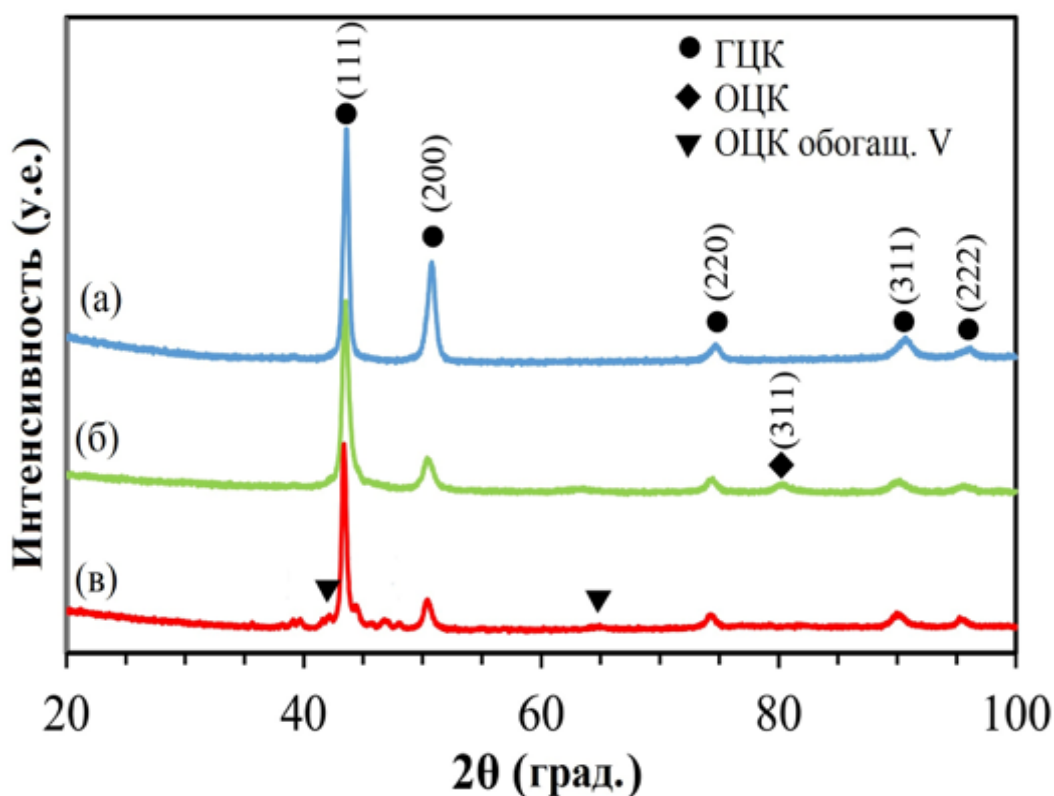


Рисунок 32 – XRD-спектры исследуемых ВЭС в исходном состоянии (литой металл до окисления): (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$; (в) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$

XRD-спектры ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ показаны на рисунке 33. Для ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ наблюдается двухфазная структура (ОЦК+ГЦК), а для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ характерна однофазная ГЦК-структура, как уже было показано в работах [53, 121]. Как правило, ВЭС $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ имеет однофазную ОЦК-структуру при высоком содержании Al, двухфазную ГЦК + ОЦК-структуру при промежуточном содержании Al и, наконец, однофазную ГЦК-структуру при низких концентрациях Al [33].

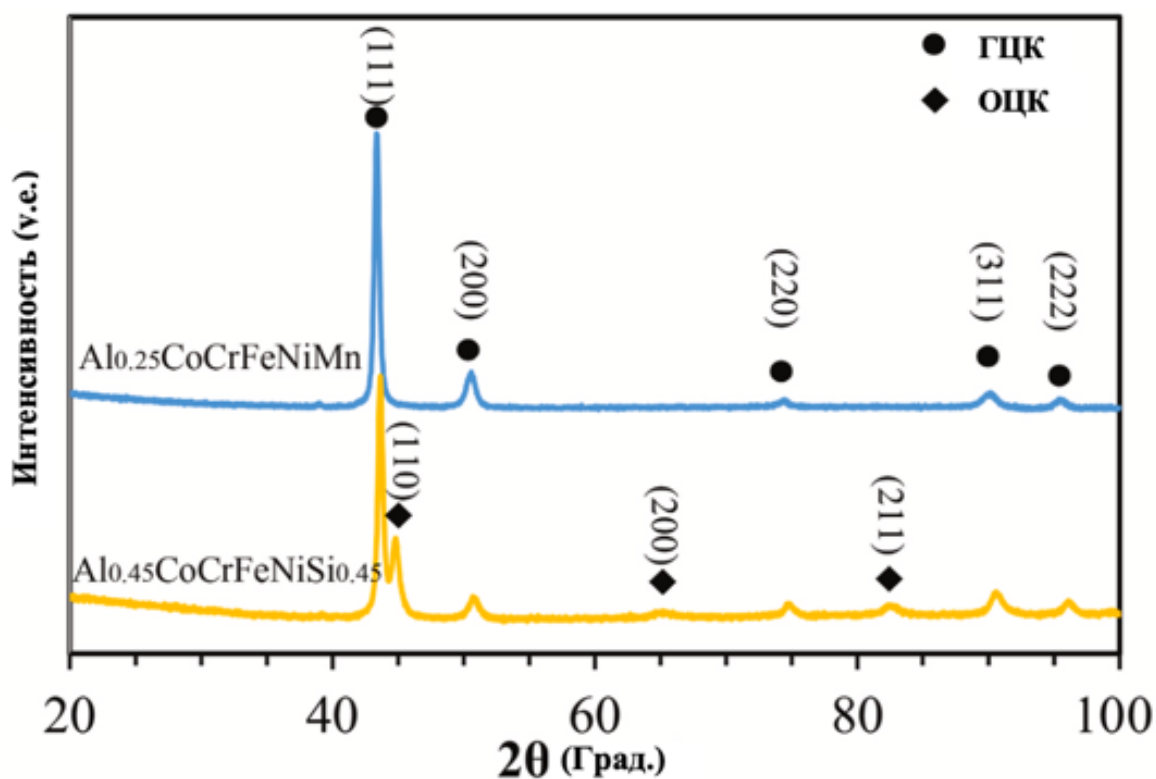


Рисунок 33– XRD-спектры исследуемых ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$

О микроструктурах образцов ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ и $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$, можно судить по микроизображениям (BSE-SEM) и картам распределения элементов (EDS), приведённых на рисунке 34. Как видно из рисунка 34а, в сплаве $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$ междендритные зоны обогащены преимущественно медью, а оси дендритов – обогащены Fe, Co и Cr. В то же время Ni и Al распределены равномерно. Подобные наблюдения описывались в работах [53, 122] для сплавов $\text{AlCoCu}_{0,5}\text{FeCrNi}$ и AlCuFeCoCrNi . В ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ структура представляла собой дендриты с ОЦК структурой (светло-серые участки) и междендритную зону с ГЦК структурой (темно-серые участки) – рисунок 34б. Также на границе междендритных областей была обнаружена эвтектика (светлая зона). Результаты EDS показали, что Co, Ni, Fe и Cr преимущественно сосредотачиваются в осях дендритов, а Al и Ti – преимущественно в междендритных зонах, при этом Ni в металле распределен практически равномерно. Эвтектика была обогащена Ti и Ni.

Подобные структуры описаны для ВЭС AlFeCoCuCrNiTi и $\text{Al}_{0,5}\text{FeCoCrNiTi}$ в работах [122] и [123], соответственно. В образце ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ дендритная зона и игольчатые выделения имели кристаллические структуры ГЦК и ОЦК, соответственно (рисунок 34в).

В таблице 6 представлен химический состав (согласно EDS), определённый в дендритных и междендритных областях ВЭС.

Таблица 6 – Химический состав (согласно EDS), определённый в дендритных и междендритных областях ВЭС. Для сплавов с Mn и Si приводятся средние значения 5 измерений

Сплав	Участок анализа	Al	Cr	Cu	Ni	Ti	V	Co	Fe	Si	Mn
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$	дендритная зона	3,85	22,22	12,25	19,58	-	-	21,01	21,09	-	-
	междендритная зона	6,84	6,03	59,9	14,27	-	-	6,52	6,44	-	-
$\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$	дендритная зона	7,77	18,68	-	27,13	11,65	-	18,01	16,76	-	-
	междендритная зона	19,64	5,75	-	31,76	20,37	-	15,74	6,74	-	-
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$	средний состав	4,24	19,99	-	18,46	-	-	19,07	19,73	-	18,51
$\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$	дендритная зона	4,58	19,61	-	19,14	-	17,28	19,90	19,49	-	-
	междендритная зона	1,07	9,50	-	2,46	-	80,87	2,90	3,20	-	-
$\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$	дендритная зона	5,94	21,48	7,91	20,56	-	-	21,66	22,45	7,91	-
	междендритная зона	12,59	17,34	14,81	23,51	-	-	16,03	15,72	14,81	-
	средний состав	8,86	20,39	9,05	20,79	-	-	20,71	20,20	9,05	-

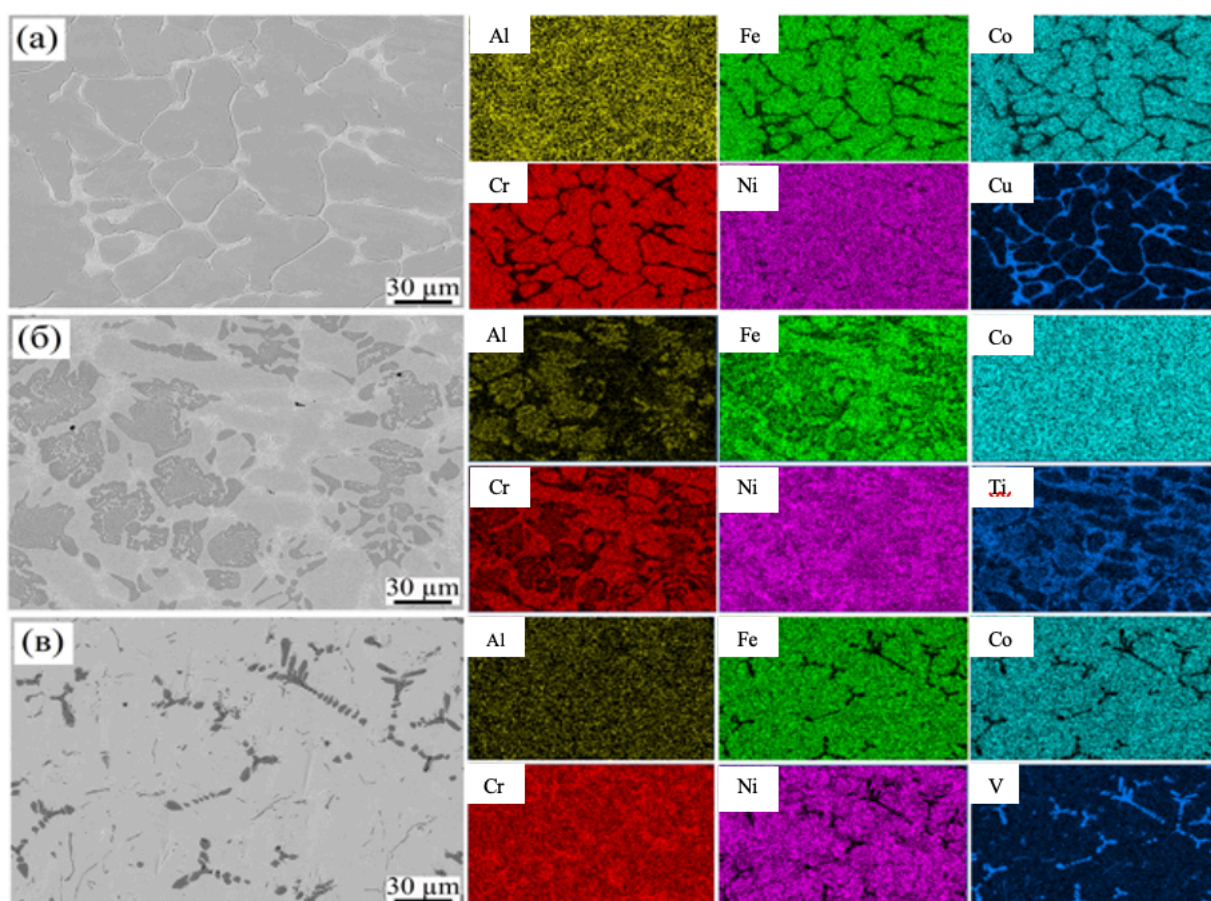


Рисунок 34 – Структура образцов (BSE-SEM) и карты распределения элементов (EDS) для ВЭС в литом состоянии: (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$; (в) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$

Изображения ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ в обратно рассеянных электронах (BSE-SEM) показаны на рисунке 35. Твердый раствор сплава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ со структурой ГЦК демонстрирует грубую структуру с четкими границами зерен, как видно на рисунке 35а. Дендритные структуры в данном сплаве отсутствуют. Карты элементов EDS выявили однородное распределение составляющих элементов для Al, Co, Ni и Cr и некоторую степень сегрегации атомов для Mn и Fe. Очень небольшая разница в контрасте (то есть фактически разница в составе) между дендритными и междендритными областями ранее наблюдалась в ВЭС AlCoCrFeNi [53,124]. Микрофотография BSE-SEM и карты EDS позволяют предположить, что сплав $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ представляет собой однородный твердый раствор (с ГЦК структурой согласно XRD). В случае $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ на

изображении BSE-SEM (рисунок 35б) можно было наблюдать четкую дендритную структуру со светло-серыми и темно-серыми контрастными областями, представляющими собой дендритные и междендритные области, соответственно. Карты химического состава EDS показали, что Cr, Fe и Co сегрегированы в дендритные ветви, а Al, Ni и Si сегрегированы в междендритные области. Известно, что высокое содержание Al вызывает формирование ОЦК-структуры в ВЭС на основе AlCoCrFeNi [125]. Следовательно, логично предположить, что богатые Al-Ni-Si междендритные области имеют ОЦК структуру, а богатые Cr-Fe-Co дендритные ветви характеризуются ГЦК структурой [121]. Эти результаты хорошо согласуются с представленными выше XRD-спектрами сплавов.

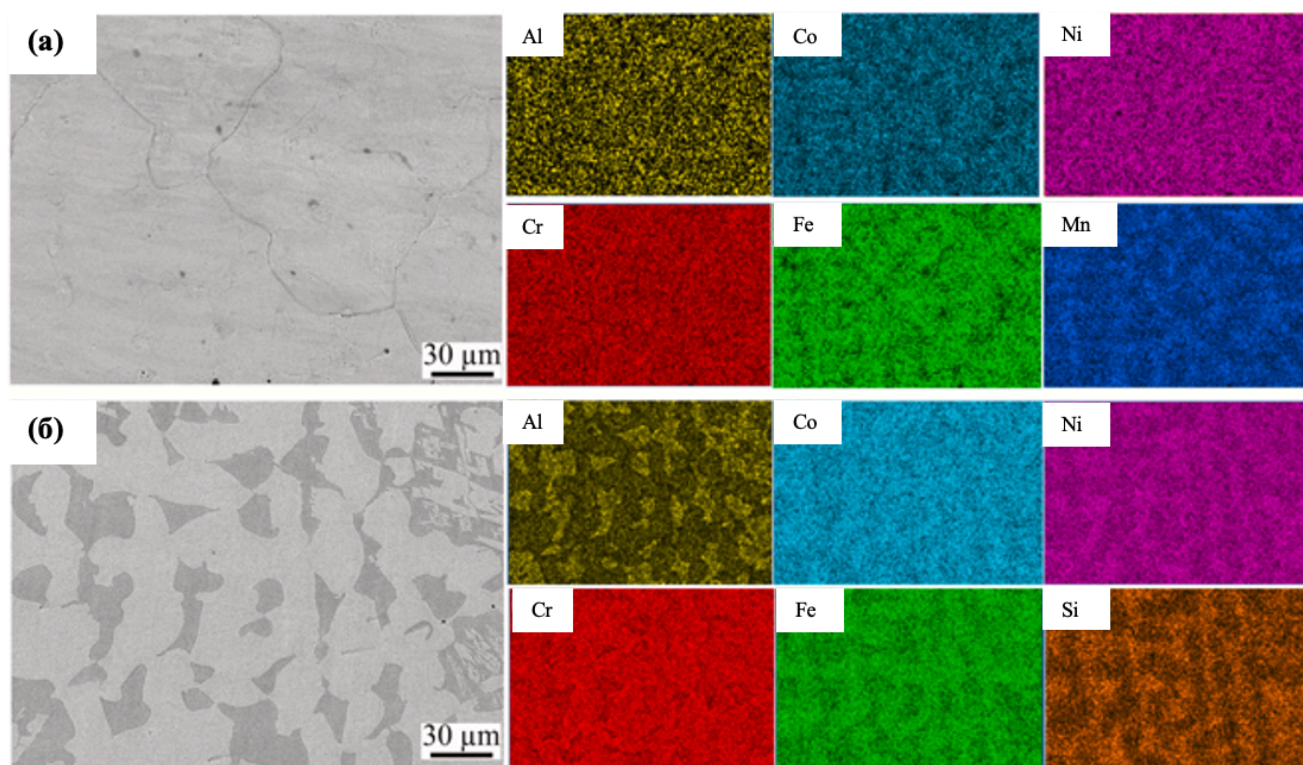


Рисунок 35 – Структура образцов (BSE-SEM) и карты распределения элементов (EDS) для ВЭС в литом состоянии: (а) Al_{0,25}CoCrFeNiMn; (б) Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}

3.2.2 Экспериментальное исследование процесса окисления

На рисунке 36 представлены кинетические кривые окисления сплавов $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ и $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ при 900°C . Видно, что сплавы заметно различаются по стойкости к окислению. Наиболее высокой стойкостью к окислению обладает $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$: прирост массы в сплаве после окисления в течение 10 ч составляет не более 1 мг/см^2 .

Наименьшую стойкость к окислению имеет $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ с приростом массы 28 мг/см^2 после окисления в течение 10 ч. Прирост массы в $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ после десятичасовой выдержки составляет $3,8 \text{ мг/см}^2$. Из рисунка 36 видно, что для сплавов V и Ti характерна схожая кинетика окисления, несмотря на количественную разницу в способности сопротивляться окислению. В обоих случаях масса после начала процесса начинает относительно быстро расти, а затем со временем скорость окисления снижается, что демонстрирует параболический закон окисления.

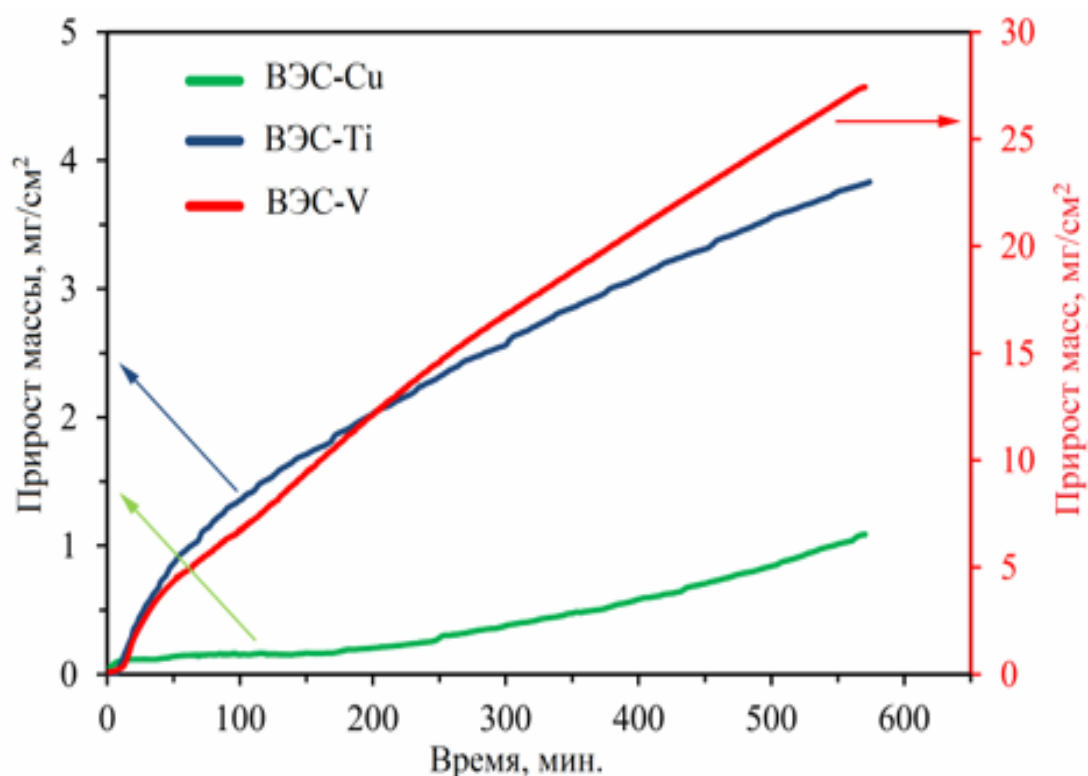


Рисунок 36 – Кинетические кривые окисления для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ и $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ при 900°C в атмосфере воздуха в течение 10 ч выдержки

На рисунке 37 показаны кинетические кривые окисления для исследуемых образцов ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, выдержанных в течение 10 ч в атмосфере воздуха. Для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ при обеих температурах (700 °C и 900 °C) сначала следовала область, где с течением времени масса практически не изменялась (плато), после чего происходило постоянное увеличение массы, причем при 900 °C скорость окисления значительно была больше по сравнению с образцом, окисляемым при 700 °C (рисунок 37а). В связи с обнаруженной низкой стойкостью к окислению сплава с Mn при 700 °C и 900 °C, испытания при 1000 °C не проводились.

По сравнению с остальными изученными сплавами ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ показал более высокую стойкость к окислению при всех температурах исследования. Как и в случае с $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$, образцы сначала почти не окислялись (область, близкая к прямой, параллельной оси абсцисс при всех температурах окисления). Для образцов, окисляемых при 900 °C и 1000 °C, масса оставалась почти постоянной, несмотря на некоторые колебания (связанные с особенностями прибора и высоким уровнем точности измерения массы, который пришлось использовать в связи с низкими значениями наблюдаемого в начале эксперимента прироста массы). Для образца, окисляемого при 700 °C, примерно через 120 мин после начала испытания (до этого момента масса была почти неизменной) началось окисление (масса начала устойчиво увеличиваться). То есть при более высоких температурах наблюдается большая устойчивость сплава к окислению чем при температуре 700 °C. Объяснение этого нетривиального факта требует предварительного изучения состава и морфологии образующихся на поверхности образцов оксидных плёнок.

Представление о морфологии оксидных слоев, образовавшихся на поверхности исследуемых ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ и $\text{Al}_{0,25}\text{CrFCoeNiV}$ после процесса окисления при 900 °C в течение 10 ч, позволяет получить рисунок 38.

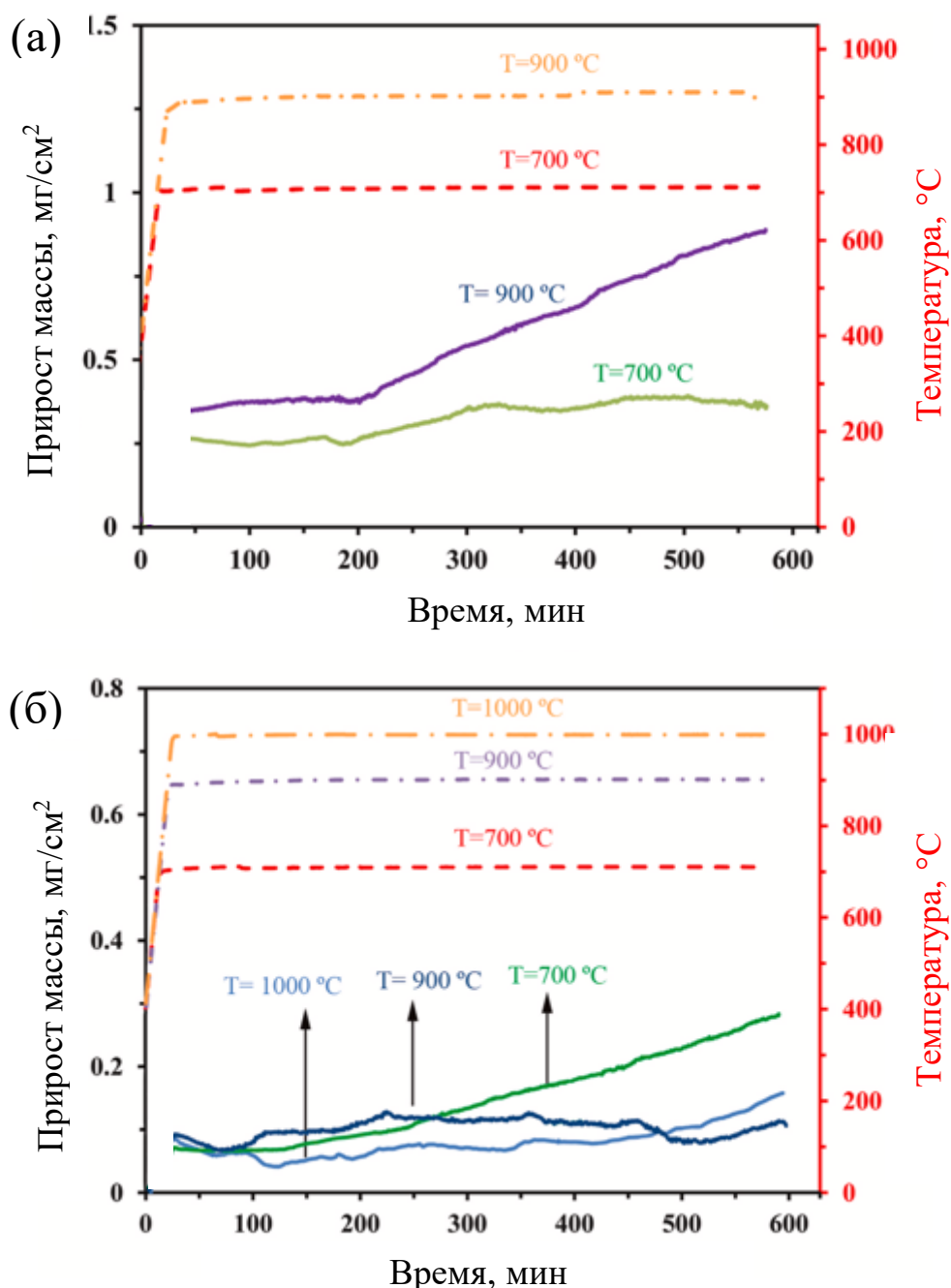


Рисунок 37 – Кинетические кривые окисления для ВЭС

(а) $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiMn}$ и (б) $\text{Al}_{0.45}\text{CoCrFeNiSi}_{0.45}$ при различных температурах в атмосфере воздуха в течение 10 ч выдержки

Из рисунка 38а видно, что оксидный слой на поверхности ВЭС $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiCu}$ имеет однородную плотную структуру. Поверхность образцов сплавов $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiV}$ и $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeTi}_{0.7}\text{Ni}_{1.6}$ покрыта (судя по данным электронномикроскопического изучения) рыхлой пленкой. Структурные фрагменты пленки имеют вид полиэдрических кристаллов. В сплаве $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeTi}_{0.7}\text{Ni}_{1.6}$ в областях,

богатых титаном наблюдаются кристаллы размером до 3 мкм, а в областях, богатых железом и хромом (см. рисунок 38б) – более мелкие кристаллы. Для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ размер аналогичных кристаллов составляет около 3–5 мкм (см. рисунок 38в).

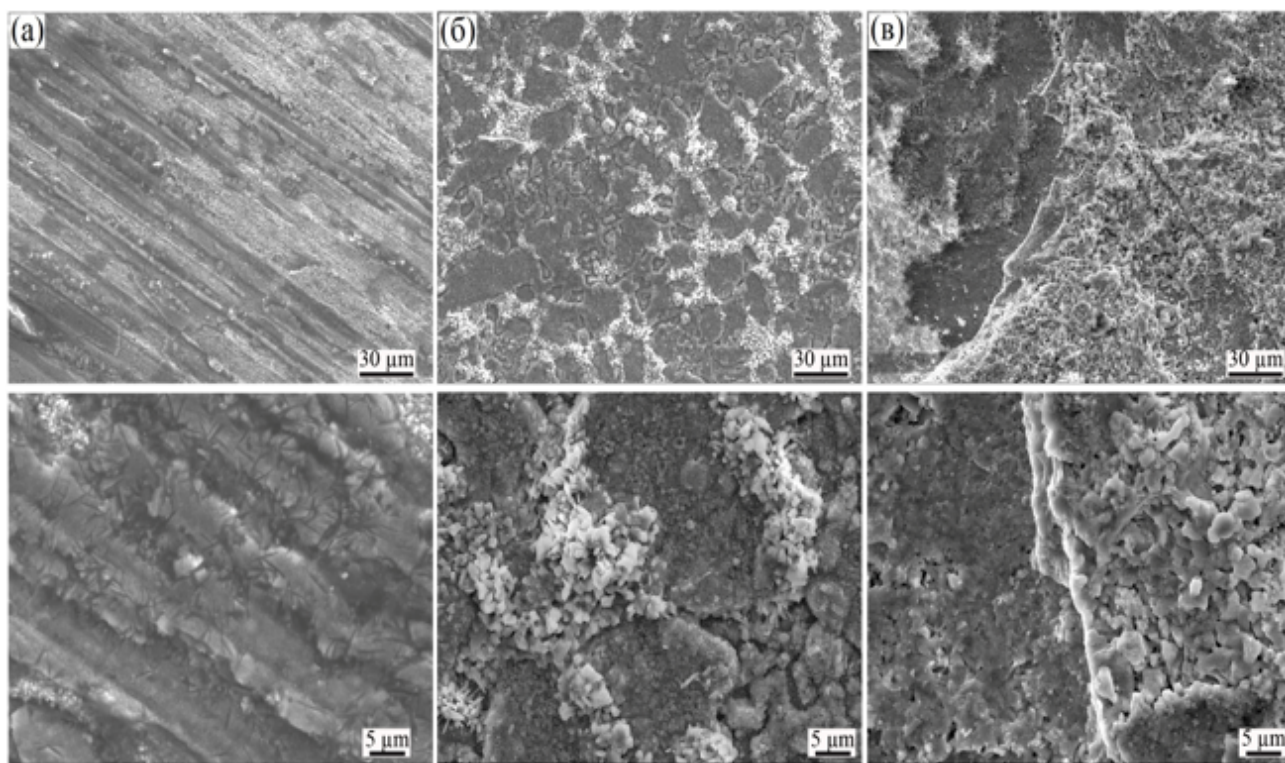


Рисунок 38 – Структура поверхности оксидных слоев (морфология) на образцах ВЭС после окисления: (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$; (в) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$

На поверхности образца сплава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ можно наблюдать относительно пористый оксидный слой, состоящий из полиэдрических кристаллов (рисунки 39а,б). Размер этих полиэдрических кристаллов был значительно выше для образца, окисленного при 900 °С, по сравнению с образцом, окисленным при 700 °С. Кроме того, на рисунке 39а также можно было обнаружить наличие трещин и некоторую степень отслоения, что свидетельствует о несплошности оксидного слоя на поверхности сплава. На образце ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$, окисленном при 900 °С, наблюдается более плотный поликристаллический оксидный слой (рисунок 39б), состоящий из крупных полиэдрических кристаллов. Однако наличие трещин

и межкристаллитных зазоров на рисунке 39б указывает на пористую природу этого оксидного слоя.

На поверхности образцов ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ оксидные слои имели совершенно иную морфологию. При 700 °С оксидный слой не был сплошным и состоял из отдельных оксидных частиц (ярко-серые частицы на рисунке 39в). На поверхности образцов сплава $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, окисленных при 900 °С и 1000 °С, наблюдался плотный и относительно сплошной оксидный слой (рисунок 39г, д). Оба оксидных слоя имели почти идентичную морфологию без видимых признаков отслоения или трещин на поверхности. В то время как морфология оксидных слоев на образце $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ демонстрирует относительно высокопористую структуру, которая не может обеспечить достаточную стойкость к окислению, плотный оксидный слой на $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ может эффективно защищать поверхность от дальнейшего окисления.

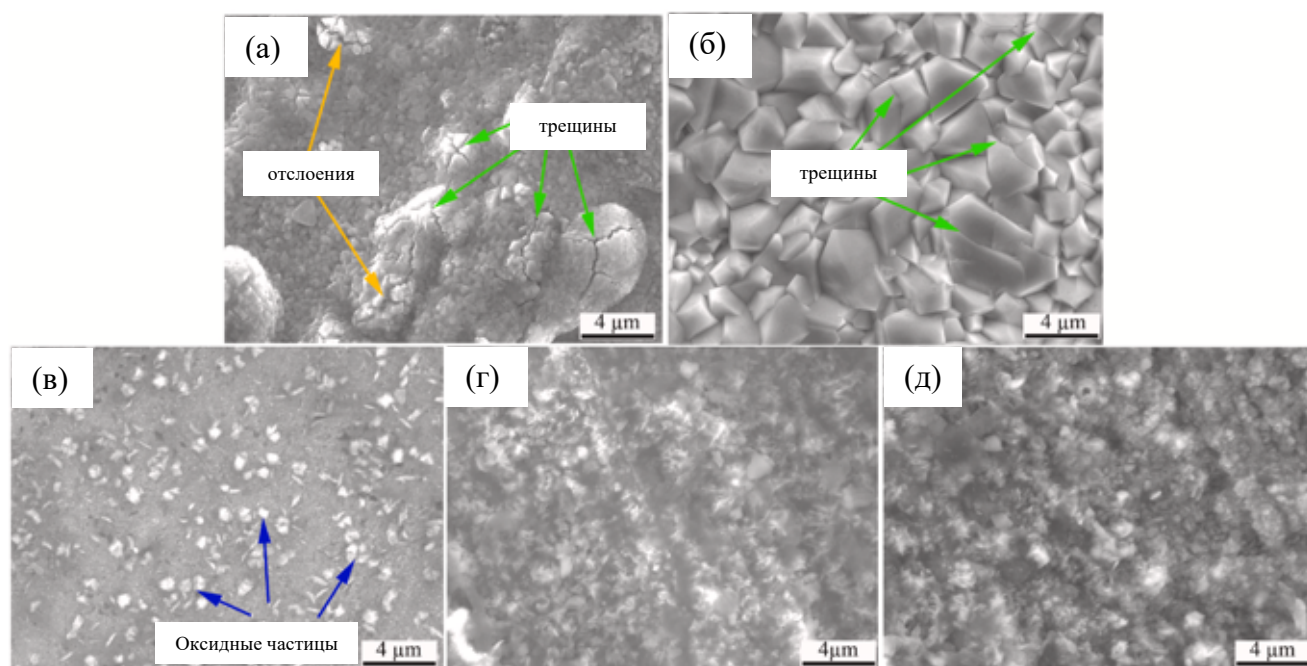


Рисунок 39 – Морфология поверхности оксидных слоев ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$, окисленных при 700 °С (а) и 900 °С (б), а также ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, окисленных при 700 °С (в), 900 °С (г) и 1000 °С (д) в течение 10 ч

Данные о химическом составе оксидных слоёв после окисления образцов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав оксидных слоёв, образованных в ходе окисления, ат. %

ВЭС	t, °C	Co	Al	Cr	Ni	Fe	Cu	Mn	Ti	V	Si	O
Al _{0,25} CoCrFeNiCu	900	2,62	38,13	4,46	2,23	2,82	0,93	–	–	–	–	48,81
Al _{0,5} CoCrFeNi _{1,6} Ti _{0,7}	900	5,74	2,16	8,25	7,72	8,38	–	–	12,43	–	–	55,32
Al _{0,25} CoCrFeNiMn	700	2,66	2,67	7,58	1,54	3,10	–	29,89	–	–	–	52,56
	900	1,02	0,12	0,82	0,23	1,82	–	45,76	–	–	–	50,23
Al _{0,45} CoCrFeNiSi _{0,45}	700	16,73	7,98	17,66	16,08	16,42	–	–	–	–	5,01	19,04
	900	3,36	31,77	3,83	2,19	2,43	–	–	–	–	7,43	49,00
	1000	9,83	21,60	10,00	7,88	9,41	–	–	–	–	9,59	31,68
Al _{0,25} CoCrFeNiV	900	5,53	1,66	10,15	7,11	5,94	–	–	–	9,52	–	60,09

Для дальнейшего анализа природы оксидных слоев, с окисленных поверхностей образцов были сняты XRD-спектры, которые приведены на рисунках 40 (для сплавов Al_{0,25}CoCrFeNiCu, Al_{0,5}CoCrFeNi_{1,6}Ti_{0,7} и Al_{0,25}CoCrFeNiV) и 41 (для сплавов Al_{0,25}CoCrFeNiMn и Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}). На рисунках 42-44 представлены микроструктура (BSE-SEM) и карты распределения элементов (EDS), сделанных на поперечных шлифах изученных образцов.

Выполненный анализ, который включал РФА (XRD) окисленных поверхностей (рисунок 40а) и изучение их поперечных сечений (BSE-SEM) (рисунок 43а) продемонстрировал, что оксидная пленка на образце сплава Al_{0,25}CoCrFeNiCu была ~2,5 мкм толщиной и состояла из сплошного плотного слоя на основе глинозёма.

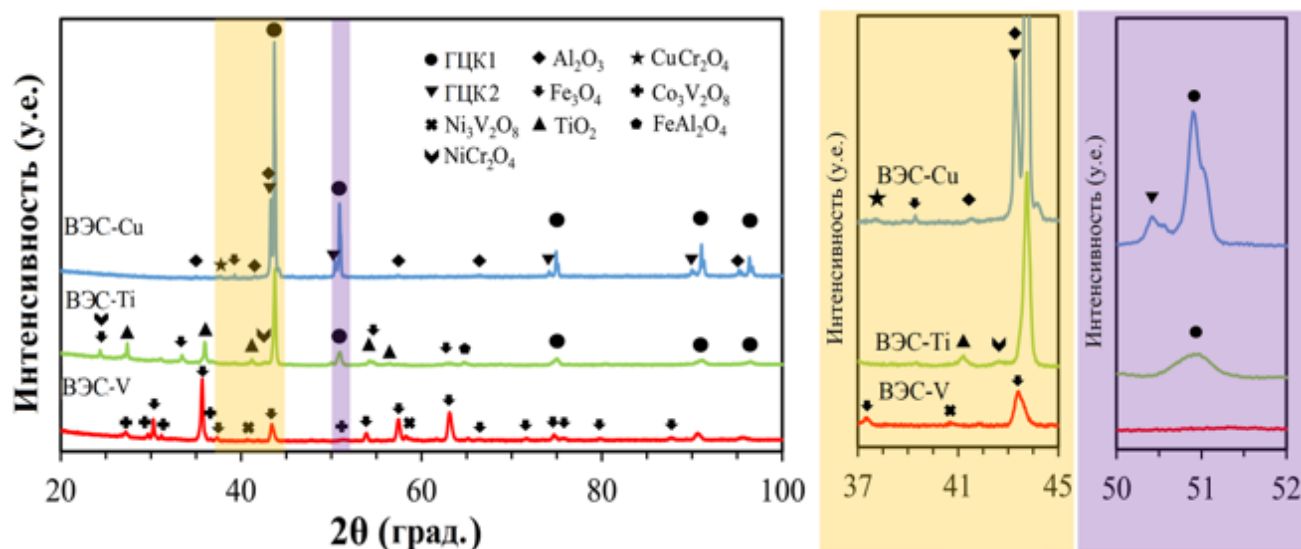


Рисунок 40 – XRD-спектры исследуемых ВЭС после высокотемпературного окисления: (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$; (в) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$

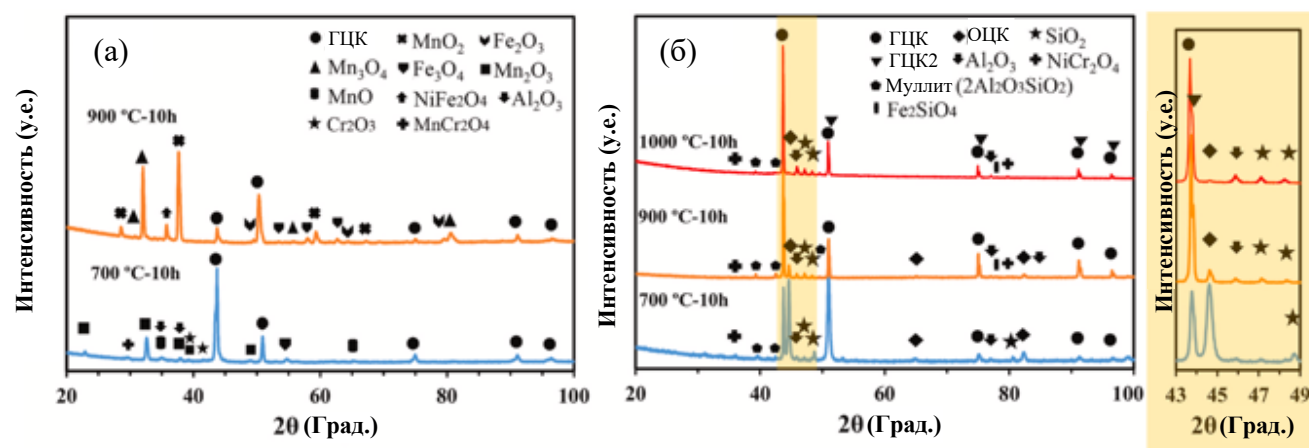


Рисунок 41 – XRD-спектры исследованных ВЭС после высокотемпературного окисления для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ (а) и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ (б)

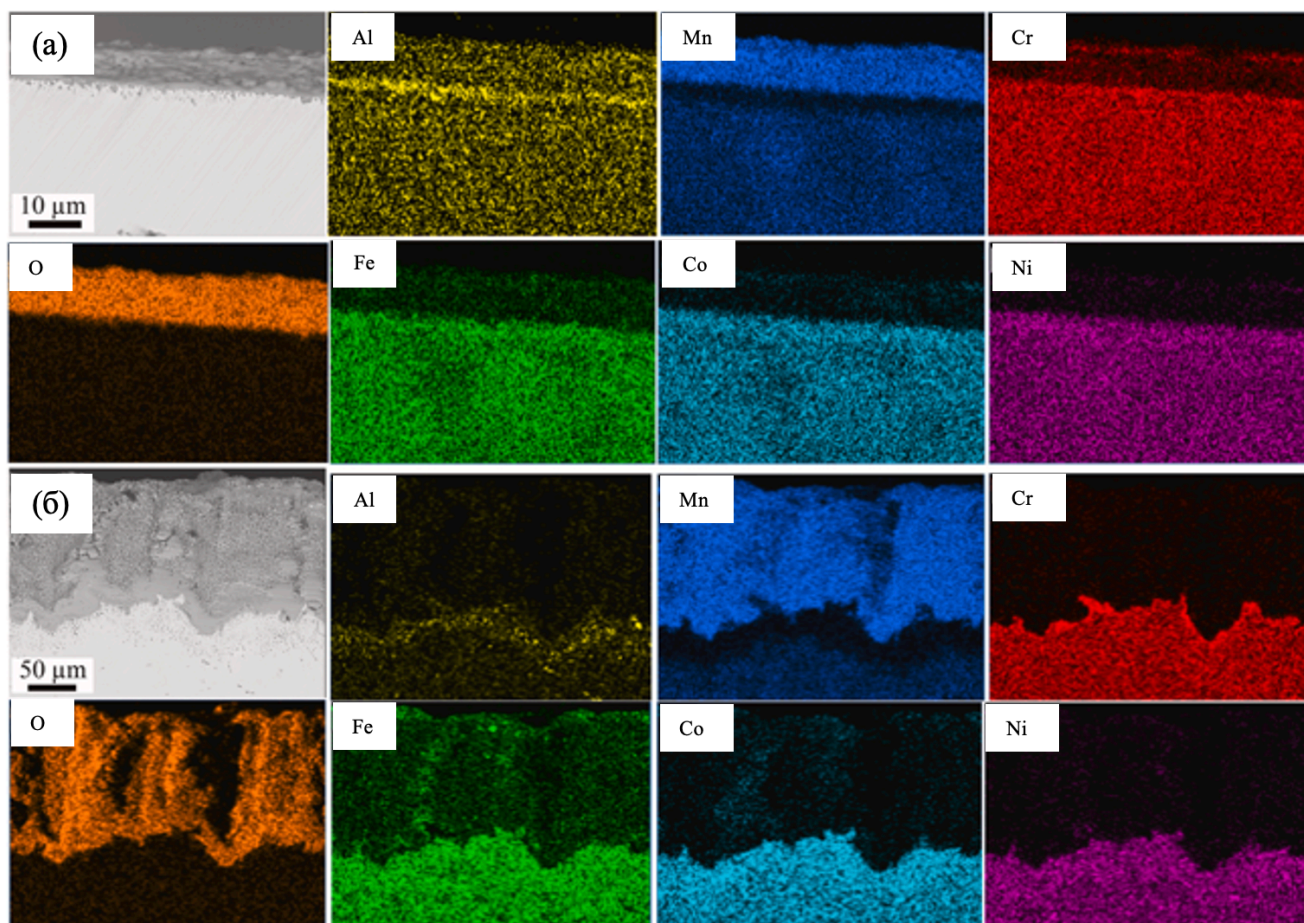


Рисунок 42 – Микроструктура, полученная на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для образцов ВЭС $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNiMn}$, окисленных в течение 10 ч при 700 °C (а) и 900 °C (б)

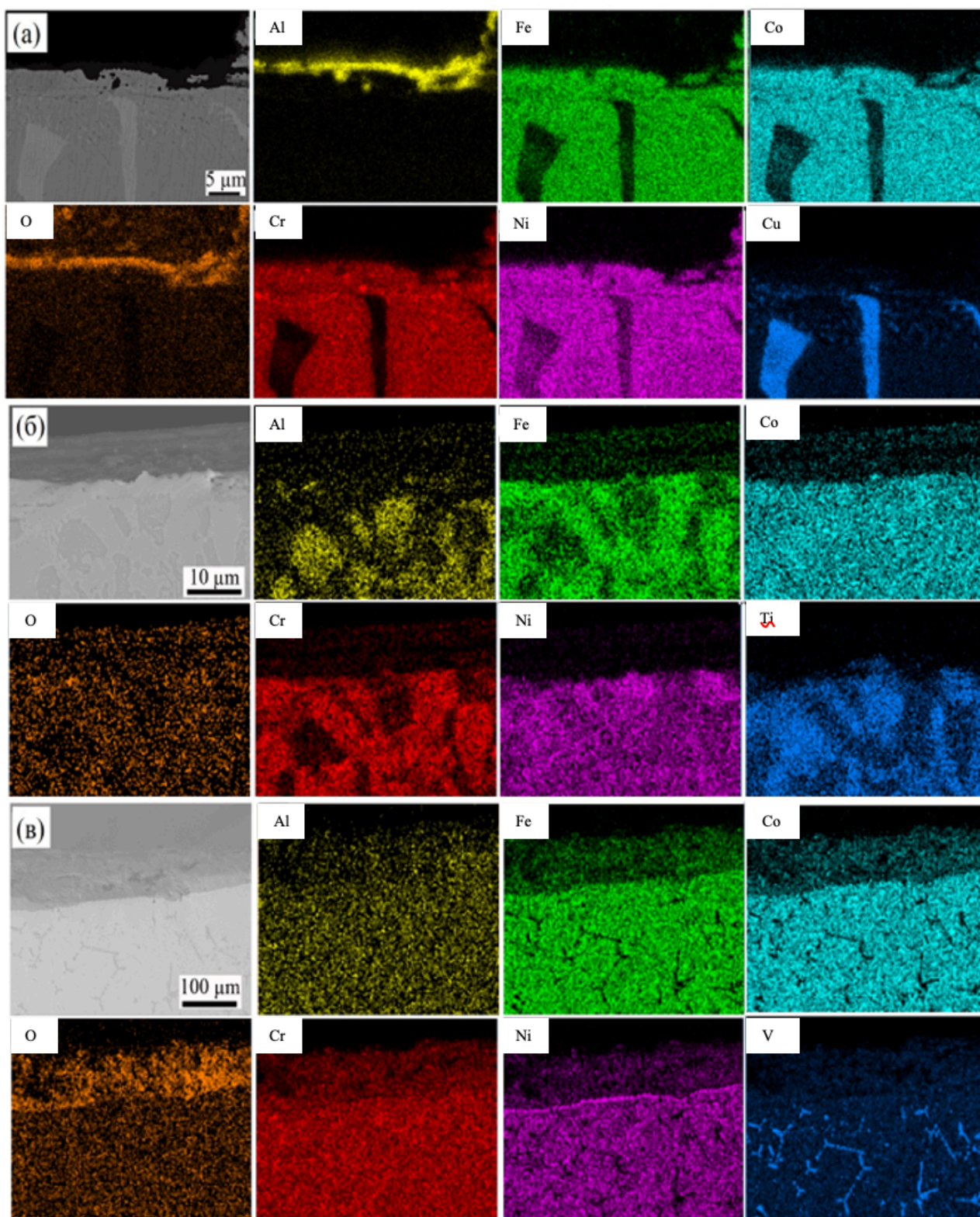


Рисунок 43 – Микроструктура, полученная на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для образцов ВЭС после высокотемпературного окисления: (а) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$; (б) $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$; (в) $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$

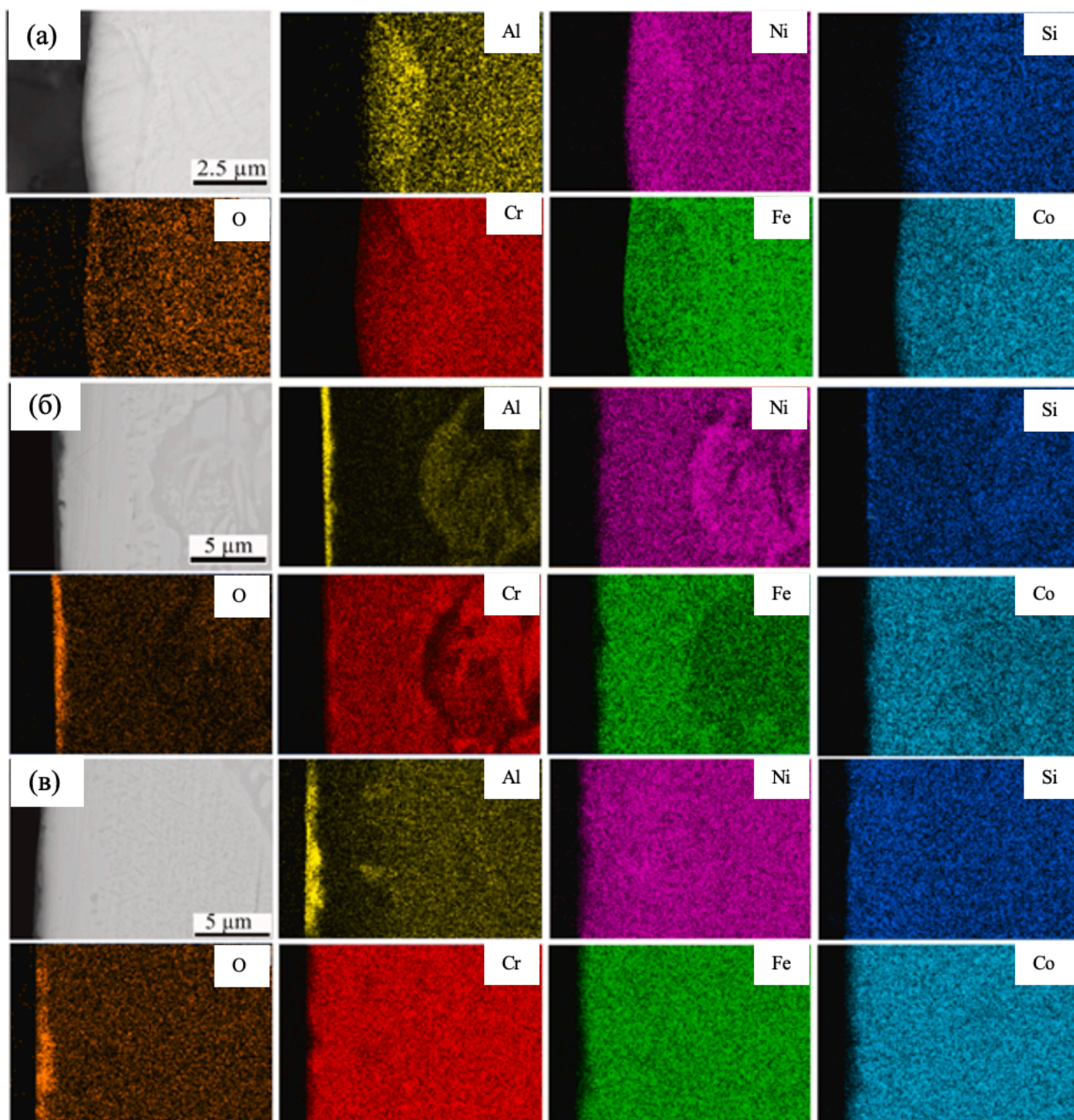


Рисунок 44 – Микроструктура, полученная на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для образцов ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$, окисленных в течение 10 ч при 700 °C (а), 900 °C (б), 1000 °C (в)

В оксидной пленке на образце ВЭС $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ преобладали следующие продукты окисления: Fe_3O_4 , TiO_2 и NiCr_2O_4 (рисунок 40б). Толщина слоя была около 10 мкм. Если анализировать данные химического состава оксидной пленки (см. таблица 7), то видно, что концентрации Ni и Cr в пленке вдвое выше,

чем в пленке на образце $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$, а концентрация Ti в оксидной пленке довольно высока. Это подтверждает предположения об обнаруженных продуктах окисления высказанные по данным XRD (рисунок 40б).

Толщина окалины на ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ была порядка 100 мкм, и по данным XRD (рисунок 40в) основными продуктами окисления являлись Fe_3O_4 и $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. Судя по пористой структуре (рисунок 43в) данный слой должен плохо защищать сплав от окисления, что согласуется с представленными выше результатами исследования хода окисления. Согласно таблице 7 в пленке также присутствует оксид хрома. Стоит отметить тот факт, что после окончания процесса окисления, а именно, после остывания печи, рядом с образцом были обнаружены многочисленные частицы продуктов окисления, которые соответствовали по составу пленке, сохранившейся на поверхности сплава. В то же время потери массы за счет расслоения пленки не были зафиксированы при процессе окисления. Следовательно, на состав оксидной пленки сплава с ванадием сильное влияние оказало его постепенное охлаждение после процесса окисления, вероятно из-за изменения фазового состава оксидной пленки при температурах ниже 900 °С.

Для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ оксидные слои состояли в основном из оксидов Mn и Fe, а именно: при 700 °С оксидный слой в основном состоял из Mn_2O_3 , MnO, Fe_3O_4 , Cr_2O_3 и MnCr_2O_4 , а при 900 °С – из MnO_2 , Mn_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 (рисунок 41а). Понятно, что большинство этих оксидов не могли образовывать сплошной плотный слой на поверхности и препятствовать диффузии кислорода, чтобы предотвратить дальнейшее окисление при высоких температурах. С другой стороны, окисленная поверхность ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ представляла собой в основном смесь Al_2O_3 , SiO_2 и муллита при всех температурах (рисунок 41б). Кроме того, вблизи поверхности образца было обнаружено изменение фазового состава ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$. XRD-спектры показали, что вблизи поверхности ВЭС после 10-часового окисления при 900 и 1000 °С (см. плечо в области большого увеличения на рисунке 41б) выпадала вторичная ГЦК-фаза. Это может быть связано с обеднением сплава по Al вблизи границы раздела окалина/ВЭС из-за образования Al_2O_3 (см. карты EDS на рисунке 44б и в) и, следовательно, фазовым переходом от

ОЦК к ГЦК. Предположение о фазовом переходе из ОЦК в ГЦК вполне правдоподобно, если учесть, что Al помогает стабилизировать ОЦК-фазу в ВЭС $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$.

Оксидный слой на поверхности ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ имеет толщину около 10 мкм и 120 мкм для образцов, окисленных при 700 °С и 900 °С соответственно (рисунок 42). Для обоих образцов исследование EDS показало, что оксидный слой в основном состоит из Mn, Fe и O, что хорошо согласуется с результатами изучения спектров XRD. Интересно, что для образца, окисленного при 700 °С, на границе оксид/ВЭС можно было наблюдать слой, богатый алюминием (рисунок 42а). Оксидный слой, образовавшийся при 900 °С, был значительно более толстым и пористым, как это видно на рисунке 42б. Для этого образца на границе ВЭС и оксидного слоя образовался слой, богатый хромом. Подобно образцу, окисленному при 700 °С, под оксидным слоем образовалась обедненная марганцем зона, что указывает на высокую диффузию марганца при обеих температурах. Оксидные слои, сформированные при 700 °С и 900 °С, имели очень похожую структуру, однако, как уже было сказано, последний был более пористым. Для обоих образцов под внешним оксидным слоем образовался более плотный оксидный слой с преобладанием оксидов Al_2O_3 при 700 °С и Cr_2O_3 при 900 °С. Тем не менее, по-видимому, эти слои при 10-часовом режиме не способны обеспечить хорошую защиту сплава от окисления. Образование сплошного защитного оксидного слоя, богатого Al/Cr, в ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ затормаживается по причине селективного окисления Mn, в результате чего в оксидном слое начинают преобладать оксиды Mn с худшими защитными свойствами. Темные частицы оксидов обнаруживаются и в подповерхностных областях сплава, особенно для образца, окисленного при 900 °С.

В отличие от $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$, на поверхности ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ образуется плотный оксидный слой, особенно при 900 °С и 1000 °С. При 700 °С оксидный слой был очень тонким и еще не сплошным (рисунок 44а). Поэтому можно ожидать, что образец при 700 °С непрерывно окисляется до тех пор, пока на по-

верхности не образуется плотный сплошной слой оксида Al_2O_3 . Это основная причина относительно большого прироста массы при 700 °C по сравнению с 900 °C и 1000 °C (рисунок 44б).

Согласно результатам картирования (EDS), под оксидным слоем находится широкая зона, обедненная алюминием. Во время высокотемпературного окисления диффузия элементов, особенно тех, которые образуют защитные оксиды, таких элементов как Al, Cr и Si, играет решающую роль в процессе окисления сплавов. Высокие температуры (900 °C и 1000 °C) обеспечивают достаточную энергию Al для преодоления диффузионного барьера в ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ и устойчивой диффузии из глубины к поверхности, где он реагирует с кислородом с образования защитных оксидов. Это создает широкую зону обеднения алюминием со средней глубиной 5 мкм под оксидным слоем, что видно на карте, отражающей содержание алюминия. Следует отметить, что размер зоны обеднения алюминием зависит от исходной микроструктуры сплава. Толщина обеднённой Al зоны вблизи междендритных областей (область сегрегации Al) меньше, чем вблизи дендритных участков (области с низким содержанием Al). Здесь наиболее значимым результатом было образование оксидного слоя с высоким содержанием Al/Si почти по всей поверхности образцов, что приводило к увеличению или уменьшению зоны обеднения Al под окалиной, в зависимости от расположения различных микроструктурных областей. Более высокая скорость диффузии Al при 1000°C по сравнению с 900°C может привести к перемещению большего количества Al из объема образца к поверхности.

В таблице 8 представлены результаты изучения прироста массы для всех исследуемых ВЭС (данные взяты из рисунков 36 и 37), результаты расчета энергии активации для двух сплавов ($\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$), а также результаты расчета констант скорости (k) окисления для всех сплавов при всех исследуемых температурах. Константы скорости (k) рассчитывались, опираясь на вид кривых на рисунках 36, 37, который указывает на то, что окисление подчинялось параболическому закону. В соответствии с этим расчет констант скорости выполняли по классической методике [126].

Таблица 8 – Прирост массы в результате окисления, результаты расчета энергий активации и констант скорости окисления изучаемых ВЭС

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²			Энергия активации, кДж/моль	Константа скорости k, г ² /см ⁴ с
		1 ч	5 ч	10 ч		
Al _{0,25} CoCrFeNiCu	900	~0,10	~0,25	~1,00	-	2,8 · 10 ⁻¹¹
Al _{0,5} CoCrFeNi _{1,6} Ti _{0,7}	900	~0,90	~2,50	~3,80	-	4,0 · 10 ⁻¹⁰
Al _{0,25} CoCrFeNiV	900	~6,00	~16,00	~28,00	-	2,2 · 10 ⁻⁸
Al _{0,25} CoCrFeNiMn	700	~0,25	~0,27	~0,26	107	1,9 · 10 ⁻¹²
	900	~0,35	~0,50	~0,80		1,8 · 10 ⁻¹¹
Al _{0,45} CoCrFeNiSi _{0,45}	700	~0,07	~0,12	~0,25	74	1,7 · 10 ⁻¹²
	900	~0,09	~0,10	~0,08		1,8 · 10 ⁻¹³
	1000	~0,08	~0,06	~0,12		4,0 · 10 ⁻¹³

3.3 Высокотемпературное окисление высокоэнтропийных/среднеэнтропийных сплавов, содержащих вольфрам

В этой части исследования методом дуговой плавки были изготовлены несколько эквивалентных ВЭС/СЭС, содержащих W, а именно WTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaAlCr, WMoTaAlCr и WMoVTiCr, было изучено их поведение при окислении при 1000 °C в течение 10 часов, и полученные данные были сопоставлены со среднеэнтропийным сплавом MoTaTiCr (СЭС). СЭС MoTaTiCr использовался в качестве системы-прототипа для разработки сплавов, содержащих W, с повышенной стойкостью к высокотемпературному окислению. Данный сплав, в свою очередь, близок по составу изученной в [127] пятикомпонентной системы Ta-Mo-Ti-Cr-Al.

3.3.1 Фазовый состав и микроструктурный анализ металла в литом состоянии

Рентгеновские спектры (XRD) литых образцов представлены на рисунке 45. Почти однофазный ОЦК-твердый раствор был получен для всех образцов, кроме WTaAlCr, в котором обнаружено присутствие интерметаллических соединений (ИМС), таких как TaAl₃ и Al₈Cr₅.

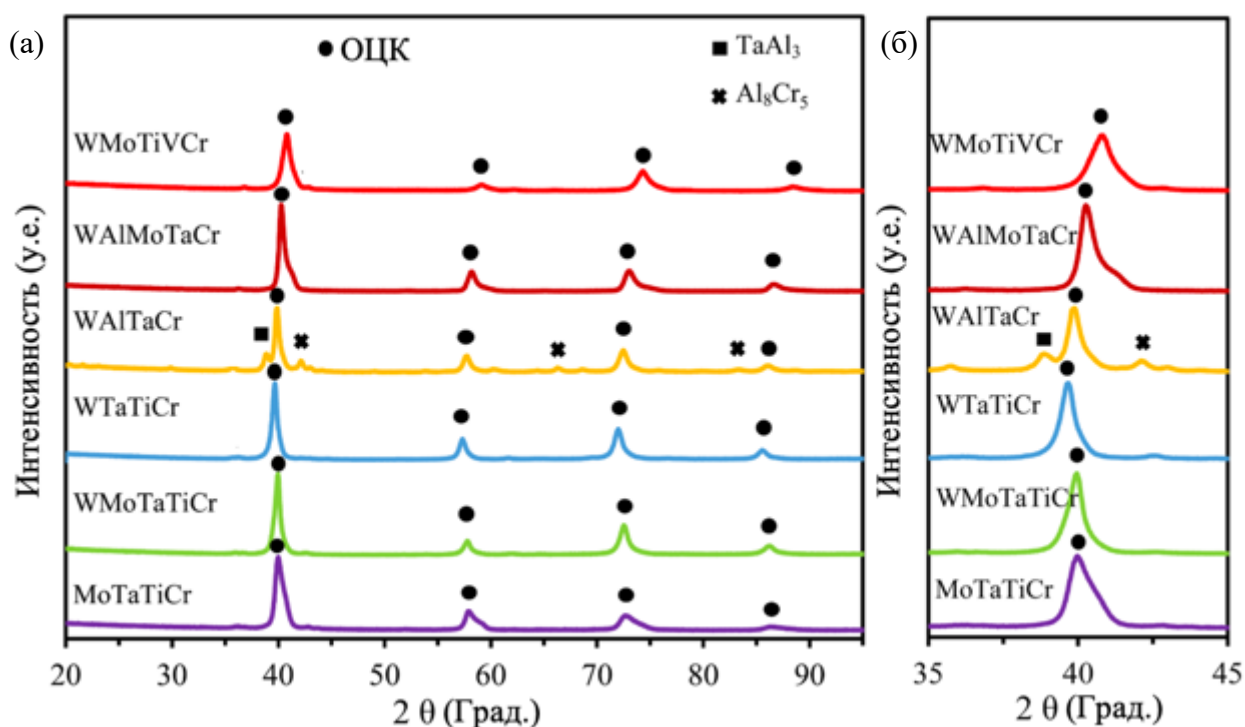


Рисунок 45 – Дифрактограммы литых тугоплавких ВЭС (а) и увеличенное изображение основных дифракционных пиков, показывающее смещение брэгговских пиков (б)

На рисунке 46 показаны микрофотографии в обратно рассеянных электронах (BSE-SEM) всех литых тугоплавких ВЭС. Можно заметить, что все литые образцы имеют дендритную микроструктуру со светло-серыми и темно-серыми контрастными областями (дендритными и междендритными областями, соответственно). Для всех образцов характерна сегрегация элементов. Как это видно на картах EDS, элементы с более низкой температурой плавления (Al, Cr и Ti), сегрегируются в междендритные области, в то время как, элементы с более высокой температурой плавления (W, Mo и Ta), сегрегируются в дендритные ветви.

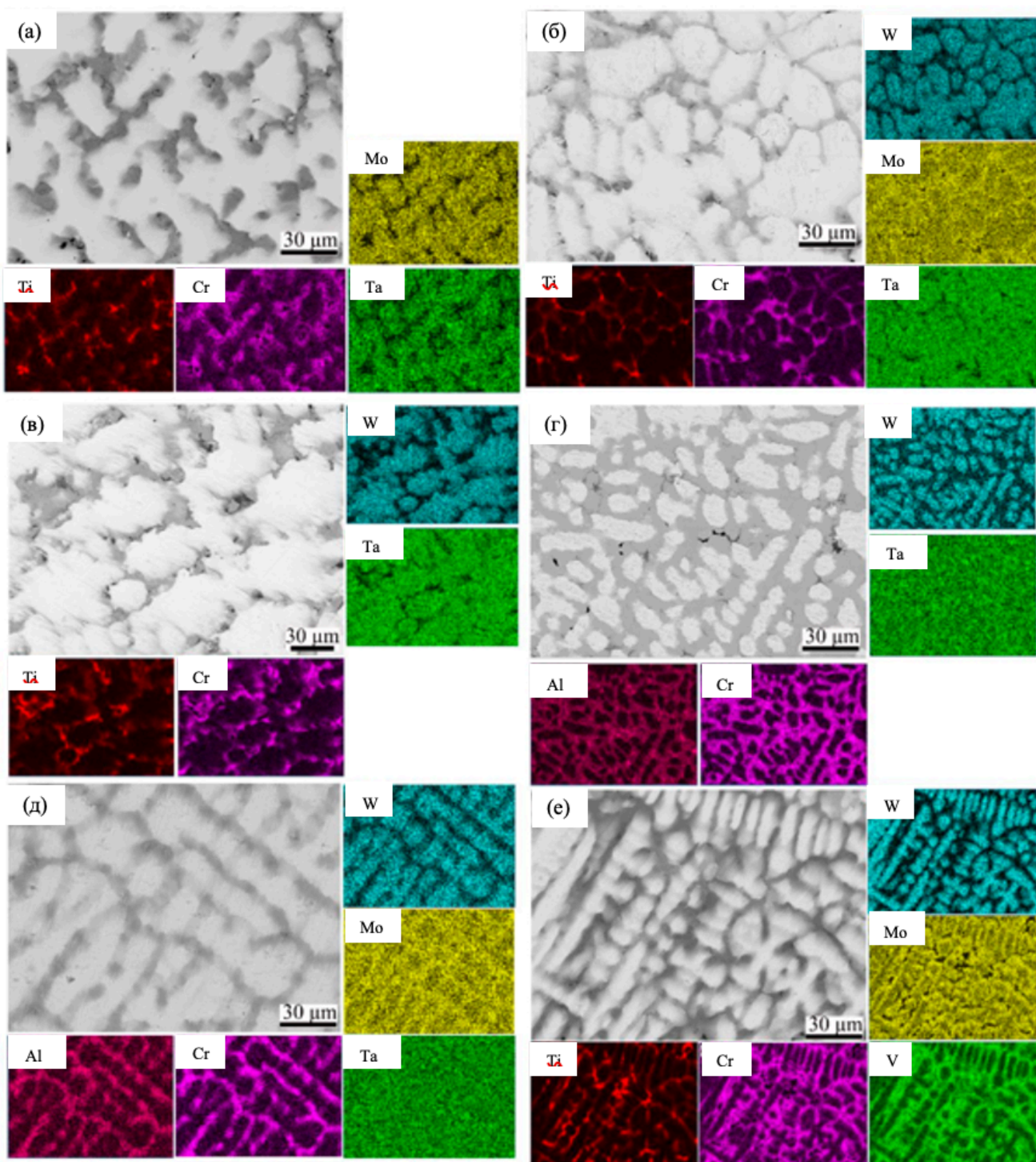


Рисунок 46 – Структура образцов (BSE-SEM) и карты распределения элементов (EDS) для ВЭС/СЭС в литом состоянии: (а) MoTaTiCr, (б) WMoTaTiCr, (в) WTaTiCr, (г) WTaAlCr, (д) WMoTaAlCr и (е) WMoTiCrV

Химический состав дендритных и междендритных областей, а также средний состав сплавов представлены в таблице 9. Как правило, все литые сплавы в той или иной степени демонстрировали дефицит хрома или алюминия. Мы предполагаем, что это связано с более высокой скоростью испарения этих элементов (по сравнению с тугоплавкими элементами) в процессе дуговой плавки. Несмотря на наблюдающуюся сегрегацию элементов, как обсуждалось выше, спектры XRD демонстрируют единую ОЦК-структуру для всех образцов, кроме WTaAlCr. При изучении микроструктуры этого сплава также заметны трещины, которые, вероятно, возникли при быстром охлаждении в режиме дуговой плавки из-за присутствия хрупких интерметаллидов.

Таблица 9 – Химический состав (согласно EDS), изученный в дендритных и междендритных областях литых ВЭС. Средние значения от 5 измерений.

Сплав	Химический состав EDS (ат.%)	W	Mo	Ta	Ti	Al	Cr	V
MoTaTiCr	дендрит	-	26,59	29,05	21,81	-	22,56	-
	междендритная область	-	8,50	11,70	39,03	-	40,77	-
	средний состав	-	25,07	26,81	24,40	-	23,72	-
WMoTaTiCr	дендрит	26,57	22,70	25,09	14,07	-	11,57	-
	междендритная область	8,28	17,14	16,17	30,35	-	28,06	-
	средний состав	22,42	21,44	23,07	17,76	-	15,31	-
WTaTiCr	дендрит	34,40	-	32,76	19,62	-	13,21	-
	междендритная область	9,11	-	19,42	35,31	-	36,17	-
	средний состав	28,34	-	29,56	23,38	-	18,71	-

WTaAlCr	дендрит	31,41	-	29,79	-	16,27	22,53	-
	междендрит- ная область	9,23	-	24,38	-	28,62	37,76	-
	средний со- став	28,00	-	28,92	-	18,11	24,97	-
WMoTaAlCr	дендрит	34,19	22,61	23,16	-	9,74	10,30	-
	междендрит- ная область	5,93	16,33	17,31	-	22,67	38,06	-
	средний со- став	27,05	21,04	21,70	-	12,97	17,24	-
WMoTiCrV	дендрит	28,81	24,04	-	13,60	-	13,69	19,86
	междендрит- ная область	6,72	13,52	-	31,04	-	25,53	23,18
	средний со- став	20,29	20,11	-	21,24	-	17,95	20,40

3.3.2 Экспериментальное изучение процесса окисления

Результаты изучения окисления большинства полученных образцов представлены на рисунке 47. Данные для WMoTiCrV на рисунке 47 не представлены, так как изменение массы этого образца после 10-часового окисления при 1000 °С превысило пределы измерения прибора (окисление происходило слишком быстро). Как и ожидалось, среди всех образцов MoTaTiCr показал наилучшую стойкость к окислению. После 10-часового окисления для MoTaTiCr при 1000 °С был продемонстрирован относительно небольшой прирост массы (около 2,1 мг/см²). При замене Mo на W в MoTaTiCr, т.е. для образца WTaTiCr, прирост массы при изотермической выдержке был значительно больше (для этого образца после 10-часового окисления было зарегистрировано увеличение массы примерно на 9,3 мг/см²). Добавление Mo к WTaTiCr (образец WMoTaTiCr), еще привело к ухудшению стойкости к окислению (изменение массы через 10 ч составило около 14,49 мг/см², что значительно выше, чем у его аналога).

Алюминий рассматривался в качестве перспективного компонента для повышения стойкости к окислению W-содержащих сплавов. Однако замена Ti на Al в WTaTiCr значительно ухудшила стойкость образцов. Действительно, как видно на рисунке 47, WTaAlCr показал наименьшую стойкость к окислению с общим приростом массы 17,55 мг/см². Наконец, добавив Mo в WTaAlCr, был получен ВЭС WMoTaAlCr, который показал более высокую стойкость к окислению по сравнению с WTaAlCr, но все же худшую стойкость, чем СЭС MoTaTiCr. Увеличение массы ВЭС WMoTaAlCr после 10-часового окисления при 1000 °С составило около 7,2 мг/см². Следует также отметить, что на регистрируемый прирост массы сплавов влияет уровень микропористости или микротрещин в образцах. В частности, предполагается, что низкая стойкость к окислению СЭС WTaAlCr в основном связана с наличием микротрещин, а не с химическими факторами.

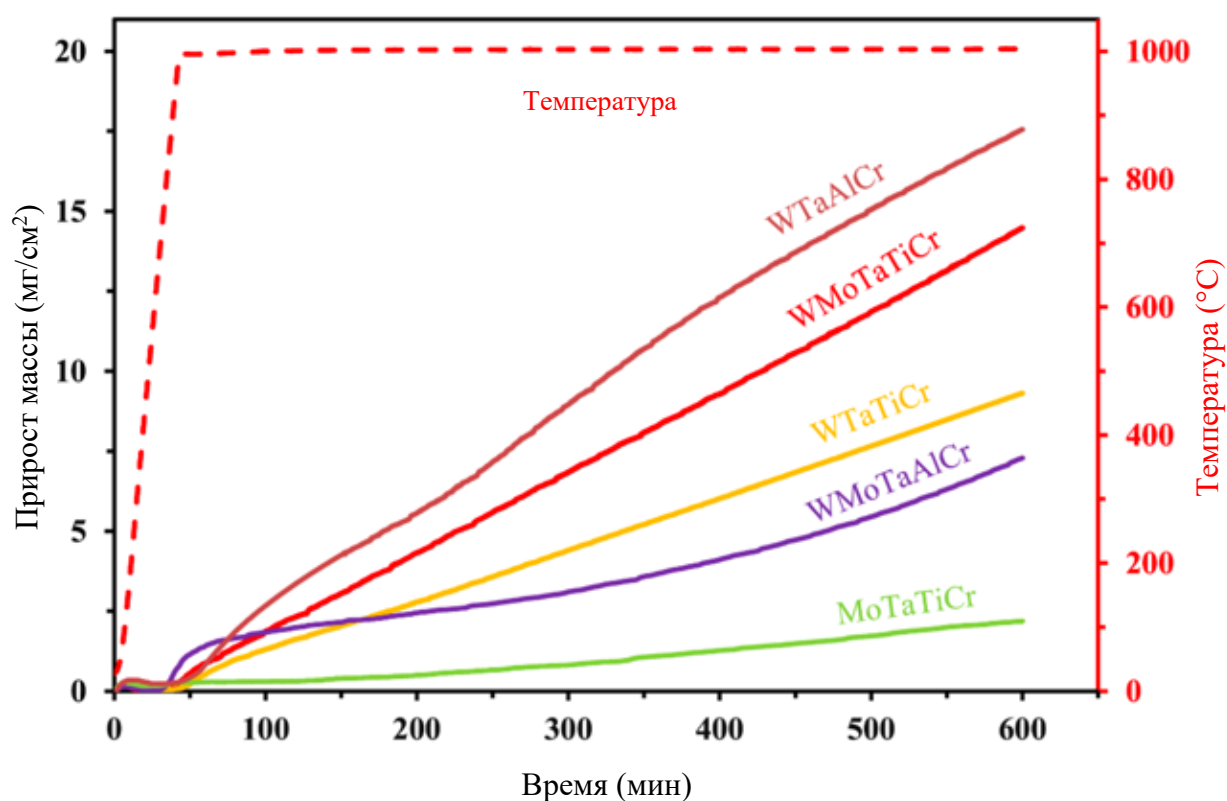


Рисунок 47 – Кинетические кривые окисления для ВЭС/СЭС MoTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaTiCr, WTaAlCr и WMoTaAlCr при 1000 °С в атмосфере воздуха в течение 10 ч выдержки

В таблице 10 приведены результаты изучения прироста массы (данные взяты из рисунка 47) и расчета константы скорости k для всех сплавов. Вид кривых также, как и в случае со сплавами системы $Al_xCoCrFeNiM$ (где $M = Cu, Ti, V, Mn, Si$), свидетельствует, что окисление протекает по параболическому закону.

Таблица 10 – Прирост массы после окисления, расчеты константы скорости изучаемых ВЭС/СЭС

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см ²			Константа скорости k , г ² /см ⁴ с
		1 ч	5 ч	10 ч	
MoTaTiCr	1000	~0,05	~0,1	2,1	$1,2 \cdot 10^{-10}$
WMoTaTiCr	1000	~0,1	~6,0	14,49	$5,8 \cdot 10^{-9}$
WTaTiCr	1000	~0,09	~4,0	9,3	$2,4 \cdot 10^{-9}$
WTaAlCr	1000	~0,12	~8,5	17,55	$8,6 \cdot 10^{-9}$
WMoTaAlCr	1000	~1,9	~2,8	7,2	$1,4 \cdot 10^{-9}$

В таблице 11 для сравнения полученных результатов (с табл. 8 и табл. 10) приведены данные о стойкости к окислению традиционных прецизионных жаростойких сплавов, таких как фехрали (X23Ю5, X15Ю5). При сравнении этих результатов с $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$ (как лучшего сплава, показавшего хорошие результаты в сравнении с остальными изученными нами ВЭС) можно сделать вывод, что при 700 °C прирост массы был на уровне ВЭС с Si, однако при более высоких температурах (900 и 1000 °C) стойкость к окислению ВЭС с Si показала в несколько раз лучшие результаты, чем у обеих фехралей. По сравнению с остальными исследованными ВЭС, сплавы X23Ю5 и X15Ю5 имеют лучше показатели по приросту массы после 10 ч выдержки. При 5 ч выдержки данные сплавы уступают ВЭС с Cu и Mn.

Таблица 11 – Прирост массы оксидных пленок на поверхности фехралей

Сплав	t, °C	Прирост массы, мг/см²			Энергия активации, кДж/моль	Источник
		1 ч	5 ч	10 ч		
X23Ю5	700	-	~0,15	~0,20	171	[128]
	900	-	~0,60	~0,71		
	1000	-	~1,05	~1,30		
X15Ю5	700	-	~0,14	~0,19	177	
	900	-	~0,55	~0,69		
	1000	-	~0,96	~1,28		

Морфология поверхности оксидных слоев показана на рисунке 48. Плотный и сплошной слой окалина покрывал большую часть окисленной поверхности СЭС MoTaTiCr (рисунок 48а). Однако на поверхности MoTaTiCr также можно было наблюдать пористые сферические образования. Высокопористый слой окалина на поверхности сплавов WMoTaTiCr, WTaTiCr и WTaAlCr включает в себя крупные пустоты и трещины. В частности, СЭС WTaAlCr демонстрирует в значительной степени разрушенный оксидный слой с высокой степенью осыпания. На поверхности сплавов WMoTaTiCr и WTaTiCr также можно было обнаружить явные признаки осыпания окалина. Морфология обнаруженного на образцах с W оксидного слоя согласуется с их низкой устойчивостью к высокотемпературному окислению. Среди всех сплавов, содержащих вольфрам, WMoTaAlCr имеет наиболее цельный слой окалина со значительно меньшей чем у других образцов пористостью и количеством трещин.

На рисунке 49 представлены XRD-спектры, полученные на окисленных поверхностях образцов. Оксидный слой на поверхности MoTaTiCr в основном состоит из фазы со структурой рутила (CrTaO₄). Добавление W к СЭС MoTaTiCr сильно изменило состав оксидного слоя. В то время как дифракционные пики структур типа рутила (CrTaO₄ или TiO₂) все еще можно было наблюдать в XRD-спектрах, на поверхности ВЭС WMoTaTiCr после окисления при 1000 °C образовалось значительное количество оксидных фаз, содержащих вольфрам, таких как WO₃, W₂O₅ и Ta₁₅WO_{40,5}.

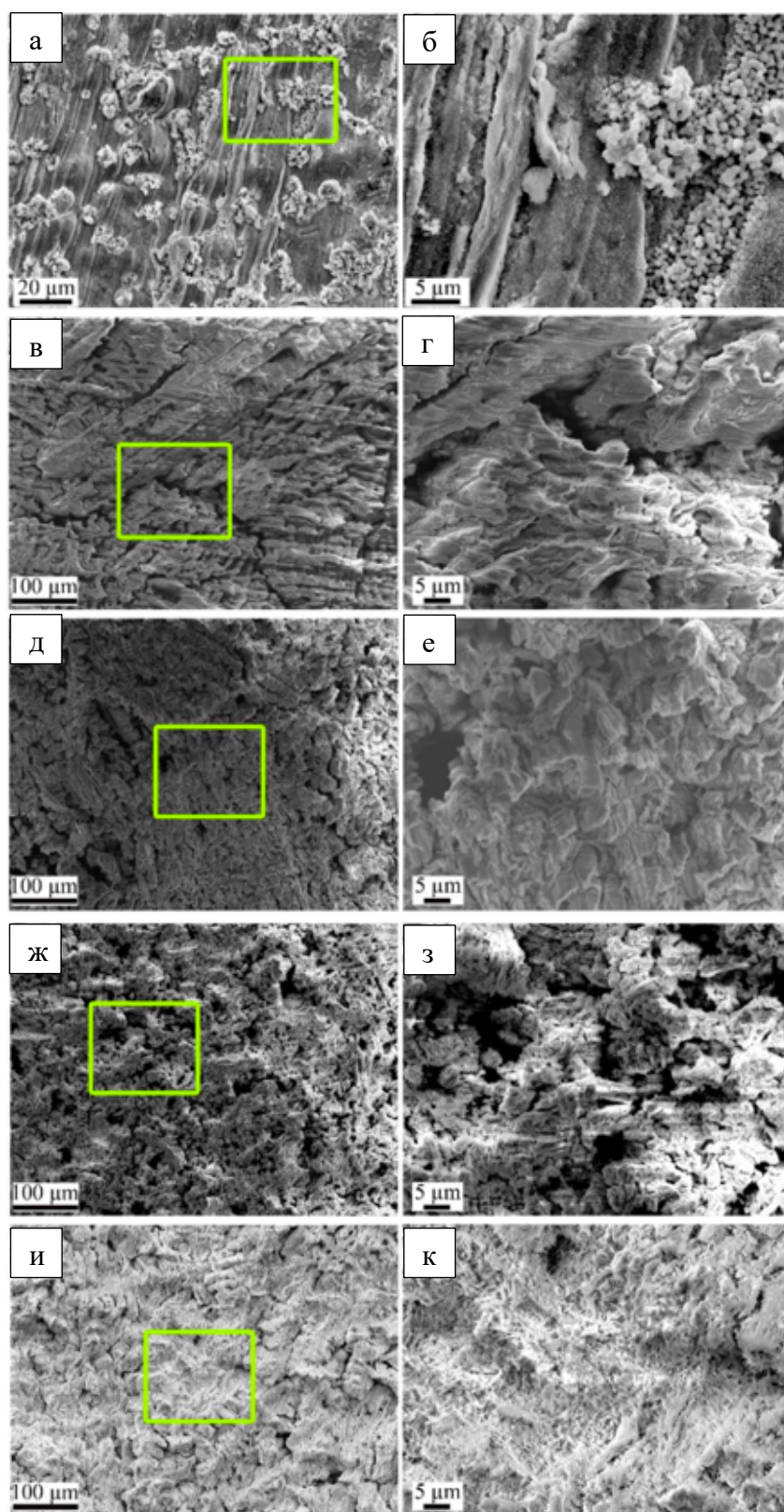


Рисунок 48 – Структура поверхности оксидных слоев (морфология) на образцах ВЭС/СЭС после процесса окисления: (а, б) MoTaTiCr, (в, г) WMoTaTiCr, (д, е) WTaTiCr, (ж, з) WTaAlCr, (и, к) WMoTaAlCr.

Справа показаны увеличенные участки, выделенные жёлтой рамкой.

Примерно такой же состав окалины наблюдался и для СЭС WTaTiCr. Структуры типа рутила (CrTaO_4 и AlTaO_4) формировались также на окисленной поверхности сплавов WTaAlCr и WMoTaAlCr. Основное различие между этими двумя Al-содержащими сплавами заключалось в наличии дифракционного пика WO_3 высокой интенсивности в СЭС WTaAlCr. Такого пика нет в ВЭС WMoTaAlCr. Окисленная поверхность WMoTiVCr также характеризовалась наличием оксидов со структурой рутила, WO_3 и оксидов ванадия. Интересно, что на поверхности сплавов не удалось обнаружить следов оксидов Mo. Бинарные или тройные оксиды W, Ti и V не могут образовывать на поверхности плотный сплошной слой, препятствующий диффузии кислорода и обеспечивающий устойчивость к высокотемпературному окислению.

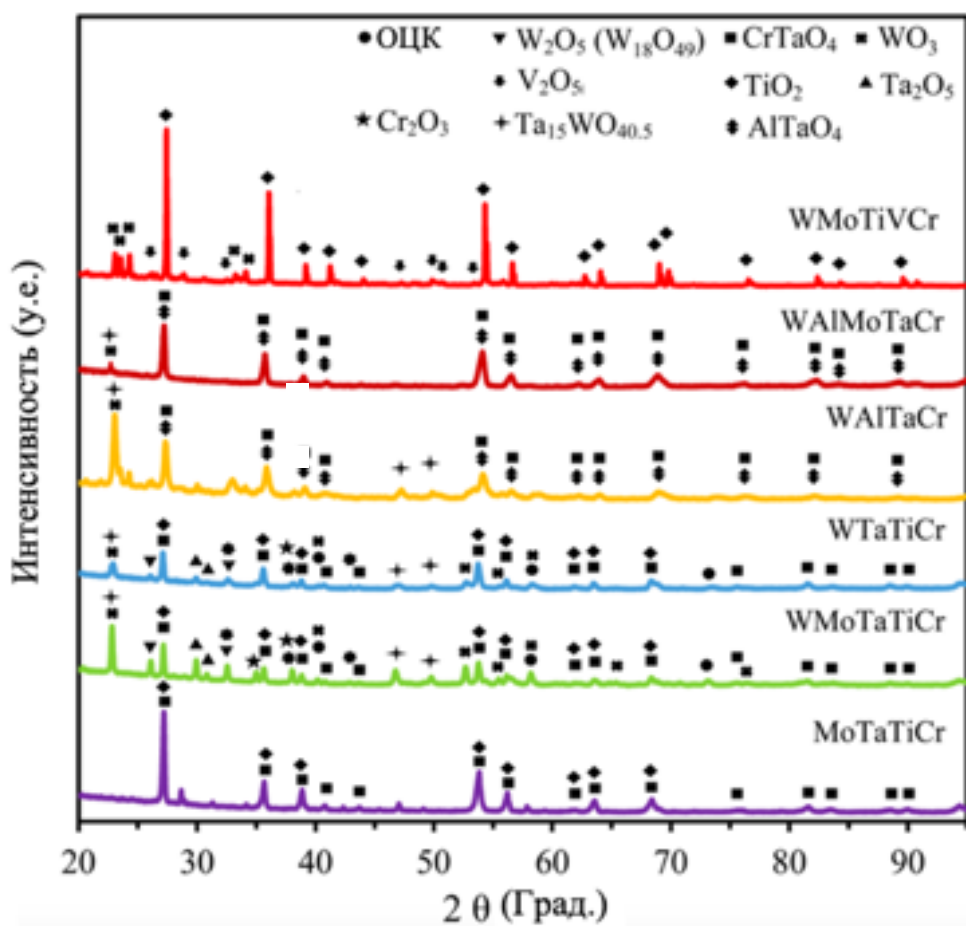


Рисунок 49 – XRD-спектры исследуемых ВЭС/СЭС после высокотемпературного окисления

Дополнительно, для изучения природы оксидных фаз, образующихся на поверхности сплавов, с использованием карт элементов BSE-SEM и EDS было проанализировано поперечное сечение исследуемых оксидных слоев. Результаты представлены на рисунке 50.

Для СЭС MoTaTiCr на поверхности сплава образовался относительно тонкий и плотный оксидный слой, состоящий в основном из оксидов Ta и Cr (фаза CrTaO₄ по данным XRD) (рисунок 50а). С другой стороны, оксидные слои, образующиеся на поверхности W-содержащих сплавов, имеют совершенно иную морфологию. В оксидных слоях отчетливо видны светло-серые дендритные ветви и темно-серые междендритные области. Яркие области, вероятно, представляют собой оксиды, богатые W и Ta, в то время как серые контрастные области богаты Cr, Ti и Al в зависимости от химического состава сплавов. Наиболее толстый оксидный слой (около 350 мкм) образовался на поверхности ВЭС WMoTaTiCr (рисунок 50б). У СЭС WTaTiCr оксидный слой значительно (примерно до 200 мкм) уменьшается (рисунок 50в). Анализ методом EDS показал, что оксидные слои богаты W, Ta и Cr и бедны Ti как для сплавов WMoTaTiCr, так и для сплавов WTaTiCr (таблица 12). Данные рентгенофазового и энергодисперсионного анализов позволяют сделать вывод о том, что оксидные слои на этих сплавах в основном состоят из фаз WO₃ и CrTaO₄. Среди всех сплавов, содержащих W, WMoTaAlCr демонстрирует наиболее уплотненный слой окарины с меньшей толщиной и пористостью (рисунок 50д). Анализ EDS также показал присутствие элементов W, Ta, Cr и Al в оксидном слое. Однако по данным XRD и EDS нельзя точно судить о том, представляют ли оксиды типа рутила в слоях окарины AlTaO₄, CrTaO₄, смесь обеих фаз или многокомпонентный оксид типа (Al,Cr)TaO₄. Кроме того, в сплавах с молибденом видны поры в слоях окарины, связанные, вероятно, с испарением MoO₃, о чем уже говорилось в главе 1.4.3.

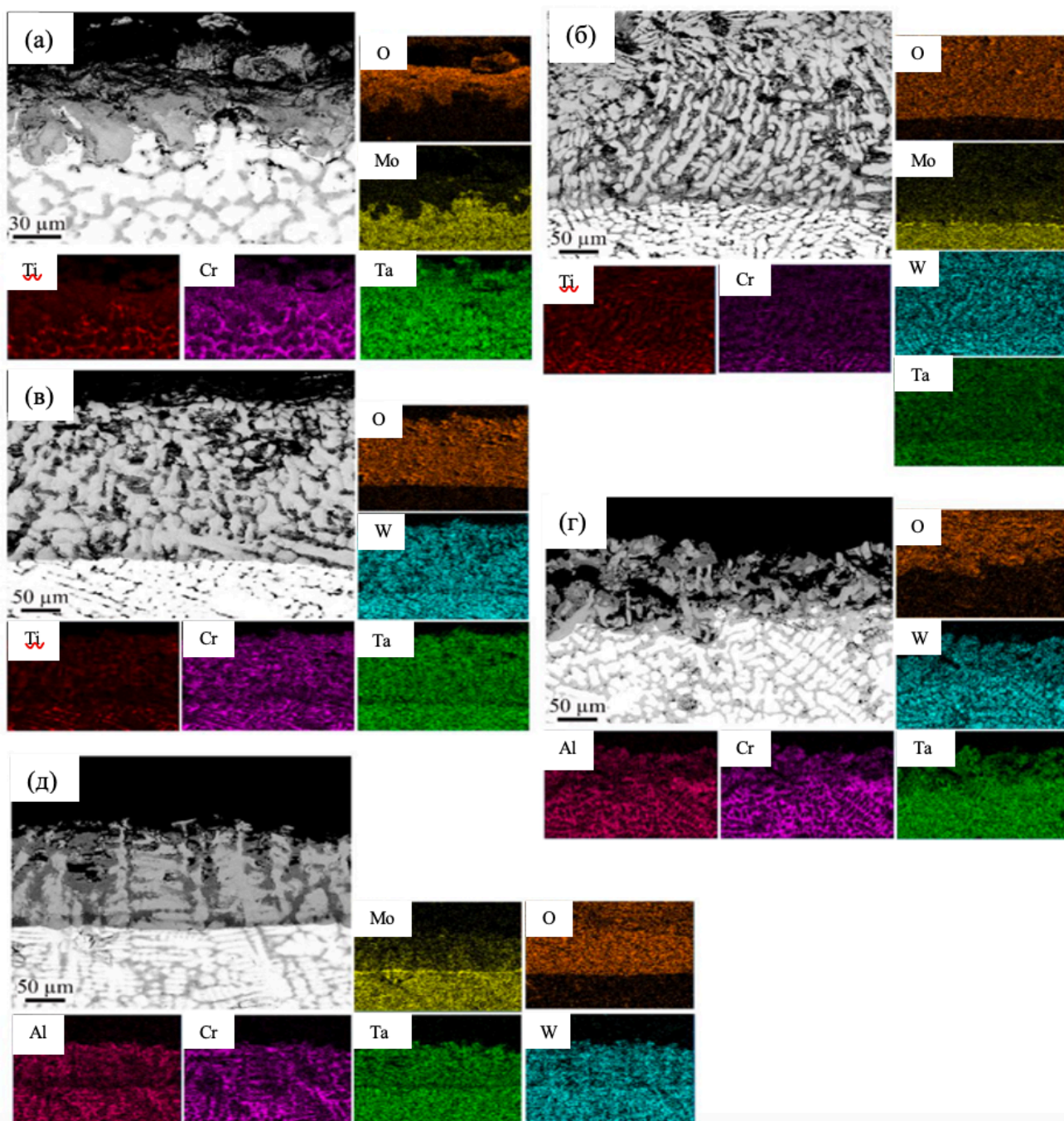


Рисунок 50 – Микроструктура образцов на поперечных шлифах (BSE-SEM) и карты элементов (EDS) для ВЭС/СЭС после высокотемпературного окисления:

(а) MoTaTiCr, (б) WMoTaTiCr, (в) WTaTiCr, (г) WTaAlCr, (д) WMoTaAlCr

Таблица 12 – Химический состав оксидных слоев

Сплав	Химический состав согласно EDS (ат.%)	W	Mo	Ta	Ti	Cr	Al	O
MoTaTiCr	Оксидный слой	-	1,41	16,50	6,51	6,32	-	69,25
	Сплав	-	23,19	26,23	19,76	19,74	-	11,07
WMoTaTiCr	Оксидный слой. Дендритная зона	12,20	2,12	9,81	3,64	2,51	-	69,71
	Оксидный слой. Междендритная зона	2,70	0,56	7,68	12,28	9,64	-	67,13
	Сплав. Дендритная зона	33,14	19,62	23,87	10,21	5,09	-	8,08
	Сплав. Междендритная зона	12,17	18,06	17,26	25,39	23,99	-	3,13
WTaTiCr	Оксидный слой. Дендритная зона	13,50	-	10,47	4,11	2,49	-	69,43
	Оксидный слой. Междендритная зона	7,31	-	8,94	8,07	10,03	-	65,66
	Сплав. Дендритная зона	34,02	-	28,22	10,06	5,90	-	21,80
	Сплав. Междендритная зона	3,33	-	18,45	36,47	39,26	-	2,49
WTaAlCr	Оксидный слой. Дендритная зона	18,01	-	11,51	-	2,29	0,90	67,29
	Оксидный слой. Междендритная зона	4,30	-	13,52	-	12,15	6,43	63,38
	Сплав. Дендритная зона	46,39	-	31,27	-	7,99	4,93	8,54
	Сплав. Междендритная зона	8,56	-	29,30	-	35,51	23,30	3,34
WMoTaAlCr	Оксидный слой. Дендритная зона	13,56	3,04	9,63	-	3,02	1,62	69,13
	Оксидный слой. Междендритная зона	4,73	4,97	7,88	-	10,64	3,71	67,08
	Сплав. Дендритная зона	30,55	22,77	25,79	-	9,34	5,21	6,34
	Сплав. Междендритная зона	5,62	14,56	18,10	-	37,34	23,98	0,40

Выводы по главе 3

По результатам экспериментального исследования окисления образцов ВЭС можно сделать следующие выводы:

1. В ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ и $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ наблюдалась преимущественно двухфазная ГЦК + ОЦК-структура (для исходного состояния, до окисления). Сплав с Ti имел дендритные участки ОЦК фазы, обогащенные Ni, Co, Cr и Fe и междендритные участки ГЦК фазы, обогащенные Al и Ti. В сплаве с V в дендритной матрице с решеткой ГЦК образовывалась ОЦК-фаза в виде игольчатых выделений. Для сплава $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$ была характерна однофазная ГЦК структура с дендритными участками, обогащенными преимущественно Co, Fe, и Cr и междендритными участками, обогащенными преимущественно Cu. ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ демонстрировал однофазную ГЦК-структуру, а ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ показывал двойную ГЦК + ОЦК-структуру с ГЦК-ветвями, обогащенными Cr, Fe, Co, и междендритными участками ОЦК фазы, обогащенными Al, Ni, Si.

2. Морфология продуктов окисления (окалины) для системы AlFeCoCrNiM (где M – Cu, Ti, Mn, Si и V) различна. Так, для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$ оксидная пленка сплошная и плотная, а на сплавах $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ и $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ – рыхлая, состоит из полиэдрических кристаллов. Для ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ поверхностная оксидная пленка имеет пористую морфологию, состоящую преимущественно из полиэдрических кристаллов, а для ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ представляет собой плотный сплошной слой.

3. Добавление Cu, Ti, Mn, Si и V в базовую систему ВЭС AlFeCoCrNi существенно меняет тип образующихся оксидных фаз. В оксидной пленке на сплаве с Cu преобладает корунд (на основе Al_2O_3). На поверхности образцов сплавов $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ и $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ были обнаружены оксиды переходных металлов (в том числе Fe_3O_4). Отличие между двумя этими ВЭС заключалось в наличии $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ на сплаве с V. ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ характеризовался оксидным слоем, состоящим в основном из оксидов марганца и железа, а именно:

MnO₂, Mn₃O₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄ и NiFe₂O₄, а сплав Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45} – оксидным слоем, состоящим Al₂O₃, SiO₂ и муллита (2Al₂O₃ · SiO₂).

4. Добавление Cu, Ti, Mn и V в ВЭС AlFeCoCrNi для повышения стойкости к окислению при 900 °С видится нецелесообразным. Напротив, добавление Si в базовый сплав AlFeCoCrNi может существенно повлиять на стойкость к окислению и формирование защитного оксидного слоя в интервале температур 700–1000 °С. Среди всех исследованных сплавов данной группы наибольшую устойчивость к высокотемпературному окислению показал ВЭС с Si, что позволяет рассматривать систему Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45} в качестве перспективной основы для создания жаростойкого ВЭС. Кремний в сочетании с алюминием в молярном соотношении Al/Si=1, при окислении формирует сплошной защитный слой из Al₂O₃-SiO₂, который обеспечивает защиту от высокотемпературного окисления.

5. Изученные ВЭС/СЭС MoTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaTiCr, и WMoTaAlCr в литом состоянии демонстрировали структуру однофазного твердого раствора ОЦК за исключением сплава WTaAlCr, который включал в себя интерметаллические соединения.

6. Испытания на окисление при 1000 °С показали, что стойкость сплавов, содержащих W, была значительно ниже, чем у СЭС MoTaTiCr. Связанно это с образованием оксидов W, которые препятствовали формированию сплошного слоя окалины CrTaO₄ или AlTaO₄.

7. Было обнаружено, что добавление Al полезно для повышения стойкости к окислению W-содержащих ВЭС/СЭС.

8. Благодаря образованию слоя окалины AlTaO₄ (или CrTaO₄) типа рутила с небольшим количеством оксидов W, ВЭС WMoTaAlCr показал наилучшую стойкость против высокотемпературного окисления среди сплавов, содержащих W, но все же она была ниже, чем у СЭС MoTaTiCr.

ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ

4.1 Термодинамическое моделирование окисления твёрдых ВЭС

На рисунке 51 представлены результаты термодинамического моделирования окисления при 900 °С для $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$. По результатам моделирования видно, что в данном сплаве основной фазой является фаза с ГЦК структурой. Также видно, что образуется вторая ГЦК-фаза с преобладанием Cu. В начале окисления основными продуктами взаимодействия с кислородом являются оксиды со структурой корунда: $\text{M}_2\text{O}_3\#1$ на основе Al_2O_3 и $\text{M}_2\text{O}_3\#2$ на основе Cr_2O_3 с некоторым количеством растворённого Al_2O_3 . Однако на более поздних этапах окисления его продукты могут включать шпинели, а также монооксид (МО), если вторая фаза с ГЦК структурой окисляется.

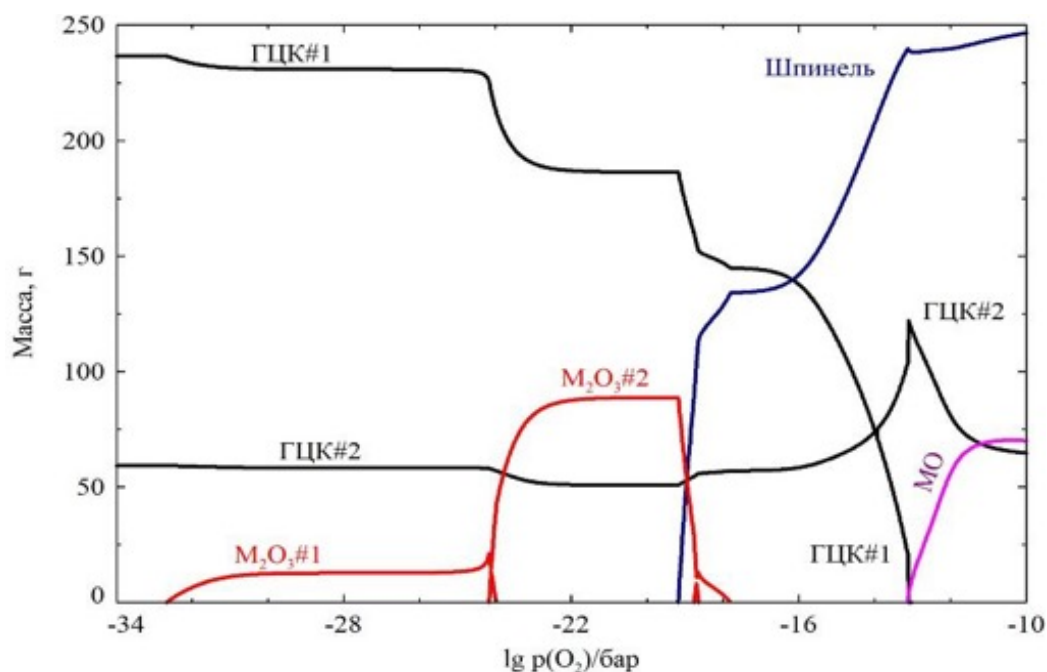


Рисунок 51 – Диаграмма, полученная при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС системы $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiCu}$ при температуре 900 °С.

Расчёт выполнен для состава: 0,25 моль Al, по 1 моль Co, Fe, Cr, Ni, Cu
и 3 моля O_2

На рисунке 52 приведены результаты термодинамического моделирования окисления для сплава $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$, окисленного при той же температуре. Как и в случае со сплавом с Cu, основная фаза здесь имеет структуру ГЦК. Также видно, что в системе могут присутствовать две ОЦК-фазы с преобладанием Cr и Ti (~40 ат.%), т.е. ОЦК1 и ОЦК2, соответственно. Al и Cr окисляются в том же порядке как и в ранее рассмотренной системе. При этом Ti начинает окисляться практически одновременно с Al. В начале продуктами взаимодействия титана с кислородом является Ti_2O_3 , затем Ti_3O_5 . Если продолжать процесс окисления, должна образовываться фаза на основе TiO_2 (из-за увеличения степени окисления Ti). На поздней стадиях окисления могут формироваться разного рода шпинели, например, ильменит (FeTiO_3).

На рисунке 53 показаны результаты моделирования окисления при 900°C ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$. На этом рисунке видно, что в металлической части системы формируется ОЦК-фаза с преобладанием V и Cr (по ~30 ат.% для каждого элемента). При этом основной фазой, как и для первых двух сплавов, является фаза со структурой ГЦК. Можно видеть, что при окислении ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ меняется структура ванадийсодержащих фаз. Это происходит из-за того, что степень окисления ванадия увеличивается с увеличением количества кислорода в контакте с металлической фазой (как и в случае с $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ для Ti).

По-видимому, фазовые превращения, происходящие при окислении до V^{+2} и V^{+3} , неблагоприятны для образования прочной оксидной пленки с хорошими защитными свойствами. Присутствие элементов, легко меняющих степень окисления, может свидетельствовать о низкой коррозионной стойкости сплава к высоким температурам.

Разумеется, подобное термодинамическое моделирование не может дать исчерпывающего прогноза хода процессов окисления твердых сплавов и их результатов, но может помочь установить направленность процессов, возможный состав продуктов окисления и (в некоторых случаях) последовательность формирования оксидных слоев на поверхности сплава.

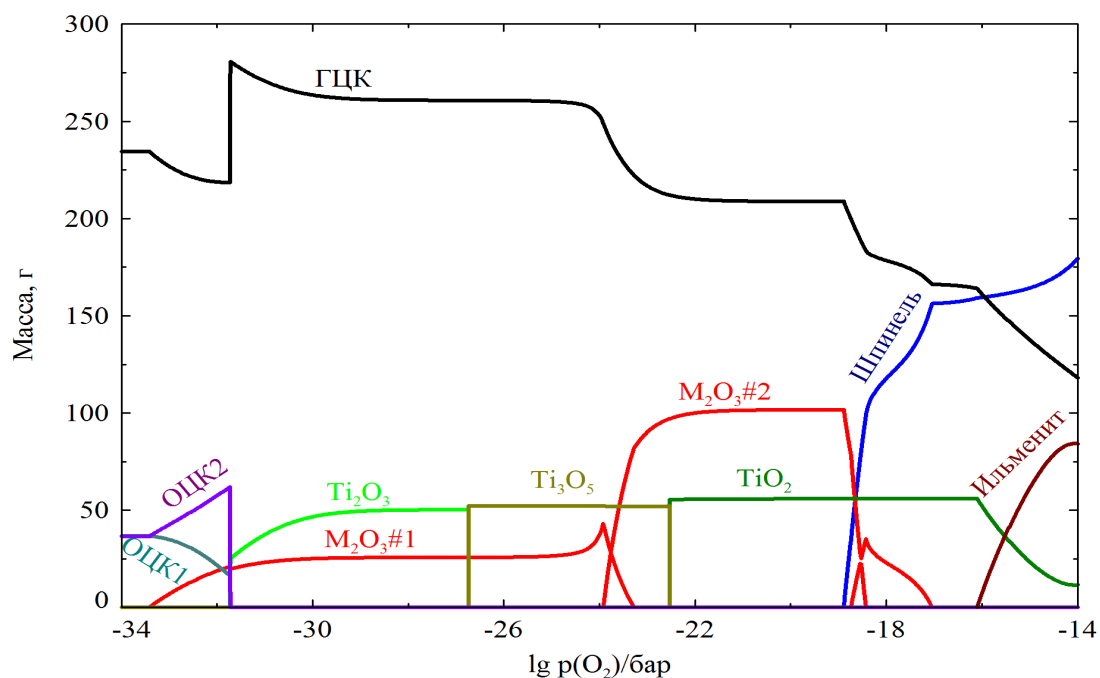


Рисунок 52 – Диаграмма, полученная при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС системы $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}_{1,6}\text{Ti}_{0,7}$ при температуре 900 °С. Расчёт выполнен для состава: 0,5 моль Al, по 1 моль Co, Cr, Fe, а также 1,6 моль Ni, 0,7 моль Ti и 3 моля O_2

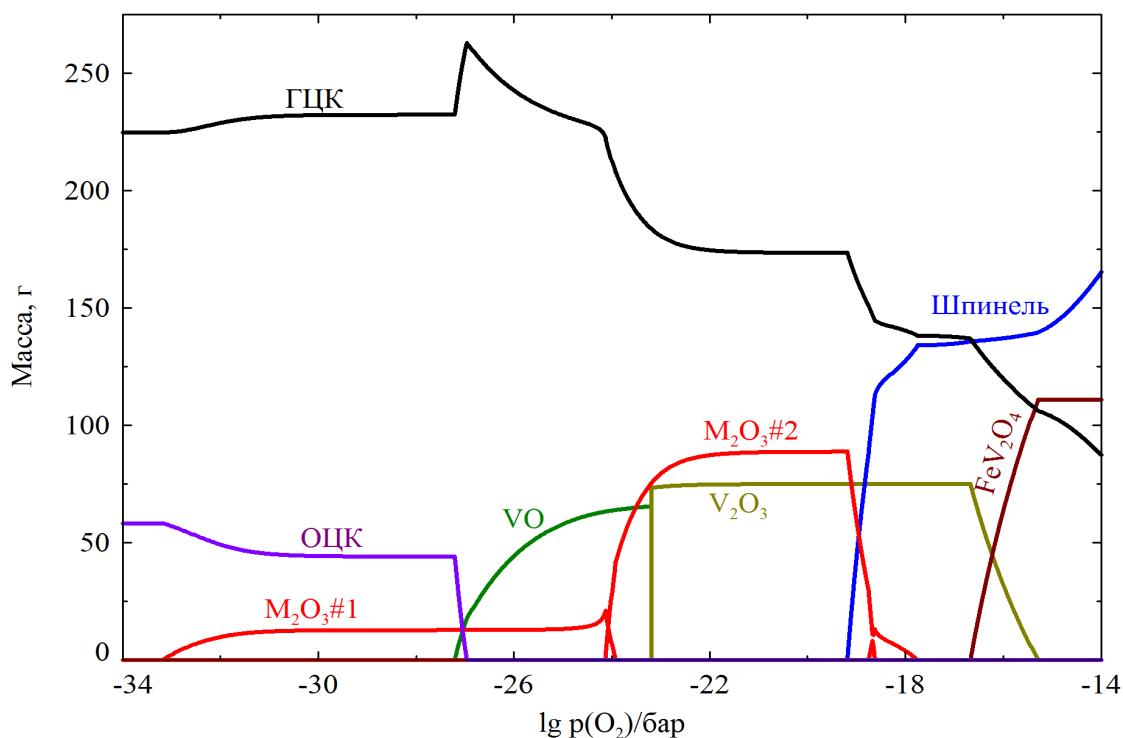


Рисунок 53 – Диаграмма, полученная при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС системы $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiV}$ при температуре 900 °С.

Расчёт выполнен для состава: 0,25 моль Al, по 1 моль Co, Cr, Fe, Ni, V и 3 моля O_2

Еще одним достоинством термодинамического моделирования является возможность оценки предела легирования, достижение которого может качественно изменить характер окисления исследуемого ВЭС. Примером такого расчета, подтверждающим правоту сделанных выше выводов, может служить диаграмма, представленная на рисунке 54. Как видно, добавление Cu в $Al_{0,25}CoCrFeNi$ влияет на состав возможных окислов. В большинстве случаев наблюдалось качественное соответствие экспериментально обнаруженных фаз информации о составе оксидных фаз, полученной как результат термодинамического моделирования.

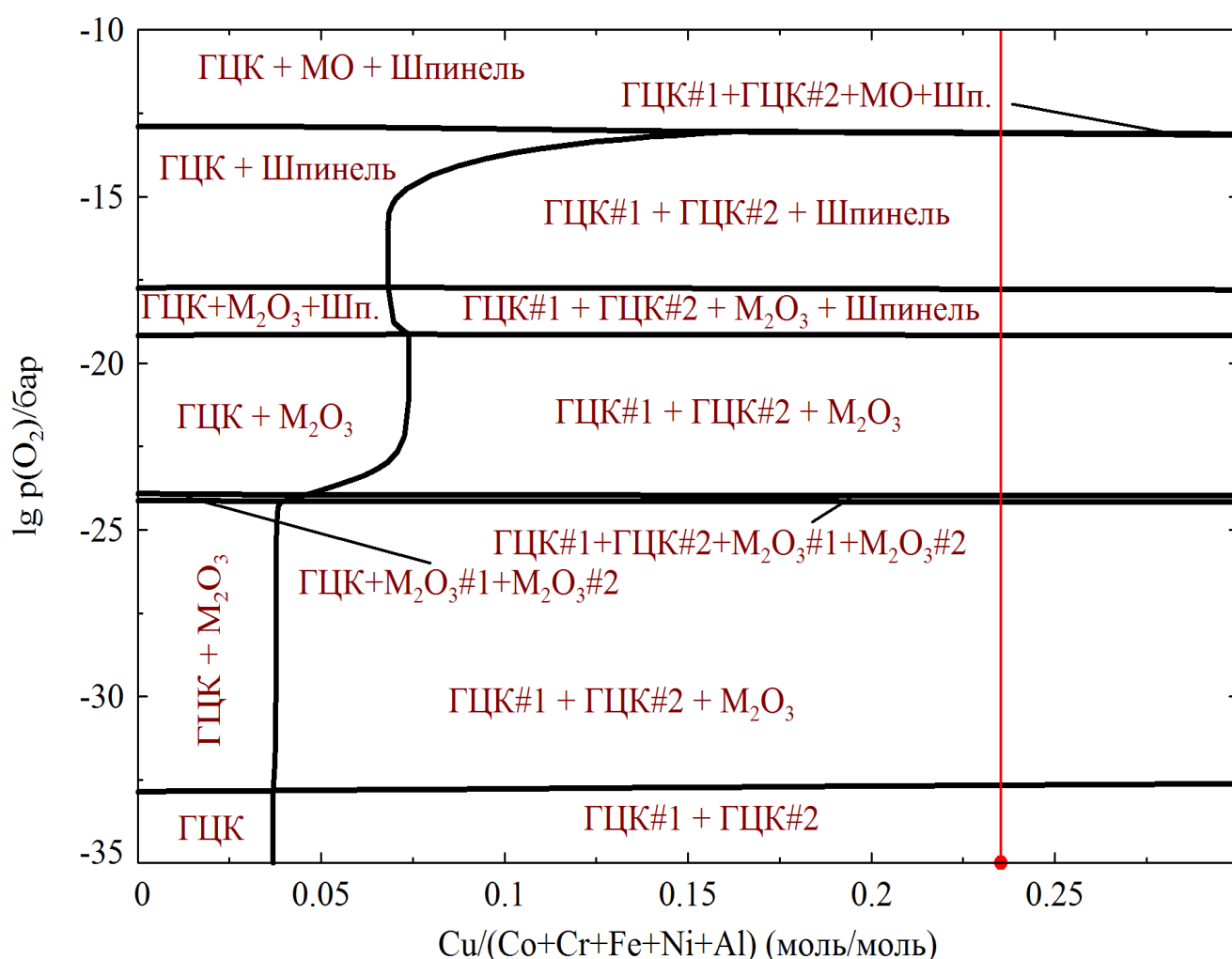


Рисунок 54 – Результаты моделирования процесса окисления ВЭС системы $Al_{0,25}CoCrFeNiCu_x$ (где $x = 0 - 1,275$) при температуре 900 °C. Красной линией обозначен состав, соответствующий сплаву $Al_{0,25}CoCrFeNiCu$

Результаты термодинамического моделирования окисления ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ и $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ при 900 °С представлены на рисунке 55. Сопоставление этих данных с экспериментальными результатами показывает удовлетворительное совпадение. При низком парциальном давлении кислорода в ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ образуется только Al_2O_3 . При более высоком парциальном давлении кислорода, термодинамическое моделирование позволяет прогнозировать образование многокомпонентной тетрагональной шпинели, MeO (оксиды двухвалентных катионов) и других фаз со структурой шпинели (рисунок 55а). Эти результаты относительно хорошо согласуются с данными, полученными нами в ходе исследования методами XRD и EDS. На XRD-спектрах ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ после окисления при 900 °С в основном присутствуют MnO_2 , тетрагональная шпинель Mn_3O_4 , кубические шпинели Fe_3O_4 и NiFe_2O_4 . Интересно то, что химический анализ (EDS) показал, что содержание Cr в оксидном слое, сформированном при 700 °С (7,58 ат.%), значительно выше, чем в оксидном слое, сформированном при 900 °С (0,82 ат.%). Это связано с тем, что кинетика процесса окисления, а главное, скорость диффузии атомов через ранее сформированные оксидные слои оказывают существенное влияние на поведение образцов при высокотемпературном окислении. На равновесной термодинамической диаграмме ВЭС $\text{Al}_{0,25}\text{CoCrFeNiMn}$ после окисления при 900 °С не удалось выявить вторых ГЦК- или ОЦК-структур, что согласуется с экспериментальными данными.

В ходе моделирования окисления ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$ эволюция фазовых равновесий в процессе окисления носит более сложный характер. При низком парциальном давлении кислорода, когда окисление материала не происходит, металл, помимо основной структуры ГЦК типа включает в себя вторую ГЦК фазу – ГЦК#2 ($\text{Ni}_2(\text{Fe}, \text{Si}, \text{Al})$), упорядоченную фазу со структурой ОЦК ($\text{B}_2\text{Al}(\text{Ni}, \text{Co})$) и фазу $\text{Cr}_3(\text{Si}, \text{Fe})$. Это отчасти согласуется с результатами XRD. На рисунке 41б, спектры XRD указывают на осаждение второй фазы ГЦК#2 после окисления. Однако фазы $\text{Cr}_3(\text{Si}, \text{Fe})$ и упорядоченные фазы B2 в спектрах XRD обнаружить не удалось. Отсутствие B2-фазы может быть связано с перекрытием ее дифракционных пиков с неупорядоченной ОЦК-структурой, наблюдаемой на рисунке 41б.

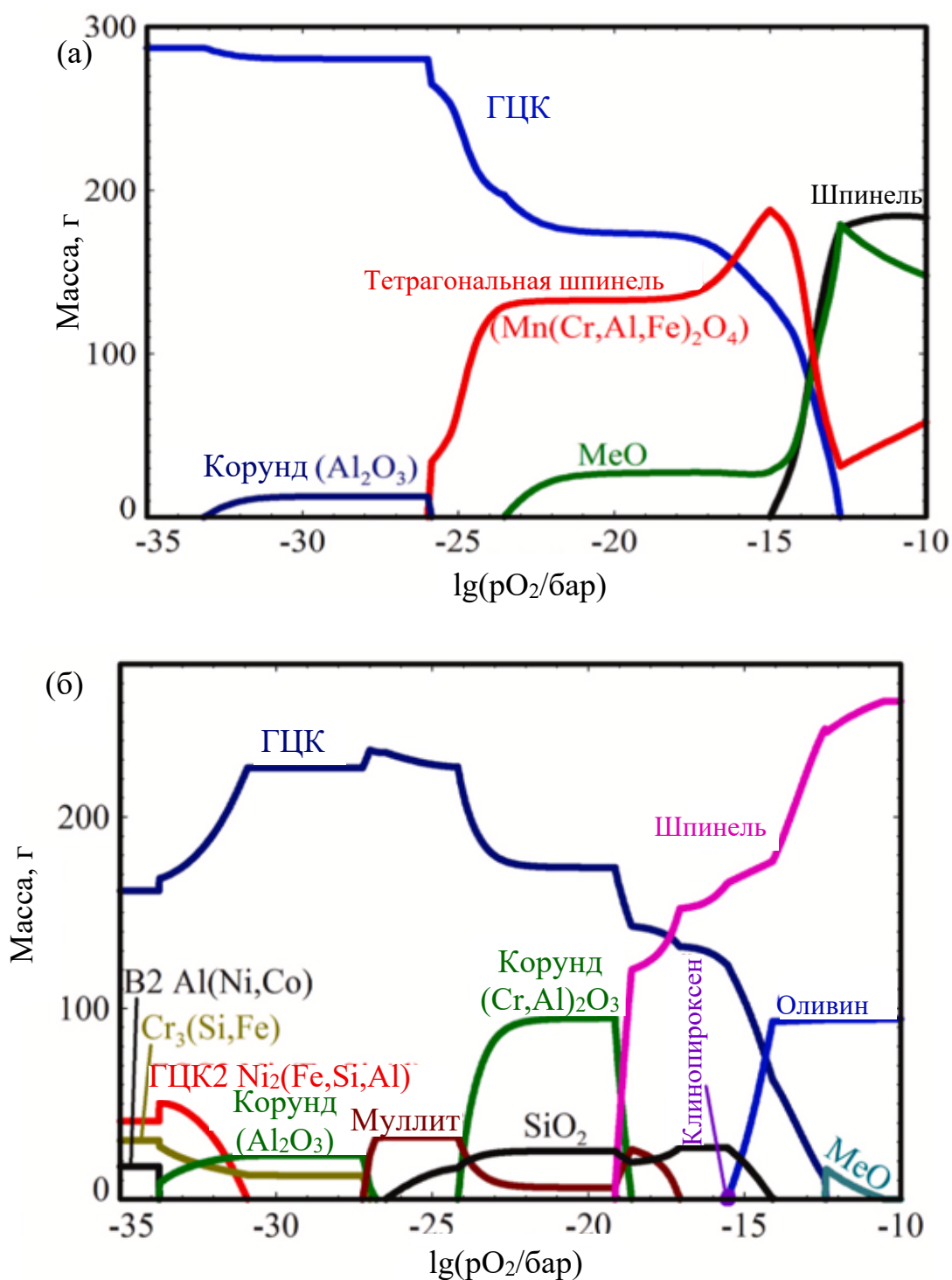


Рисунок 55 – Диаграммы, полученные при моделировании процесса твердофазного окисления ВЭС систем

$Al_{0,25}CoCrFeNiMn$ (a) и $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$ (б) при 900 °С.

Расчёт выполнен для состава: для ВЭС $Al_{0,25}CoCrFeNiMn$ – 0,25 моль Al, по 1 моль Co, Fe, Ni, Cr, Mn и 4 моля O_2 ; для ВЭС $Al_{0,45}CoCrFeNiSi_{0,45}$ – 0,45 моль Al, 0,45 моль Si, по 1 моль Co, Fe, Ni, Cr и 4 моля O_2

При повышении давления кислорода в результате происходящих окислительных процессов формируется Al_2O_3 , затем муллит ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и, наконец SiO_2 . Ожидается, также, что в ходе дальнейшего окисления могут образовываться шпинельная фаза и фаза со структурой оливина.

Исследование методом XRD показало, что Al_2O_3 , муллит и SiO_2 являются основными оксидными фазами на поверхности ВЭС $\text{Al}_{0,45}\text{CoCrFeNiSi}_{0,45}$. Также в рентгеновских спектрах обнаруживаются незначительные количества шпинели (NiCr_2O_4) и фаялита (Fe_2SiO_4), хотя термодинамические расчеты предсказывали большое количество этих фаз. Это связано с тем, что сформированный на первых стадиях окисления оксидный слой препятствует образованию большого количества оксидов NiCr_2O_4 и Fe_2SiO_4 , которые сами плохо защищают металл от окисления.

4.2 Моделирование жидкофазного окисления расплавов высокоэнтروпийных сплавов

Эффективность высокотемпературных металлургических процессов, включающих металлические расплавы, зависит от их термодинамических характеристик. Особое значение имеют фазовые равновесия, реализующиеся в системе, состоящей из металлического расплава и связанных с ним оксидных фаз. Для описания этих равновесий могут быть использованы фазовые диаграммы. При этом привычные Т-х фазовые диаграммы часто позволяют лишь качественно оценить то, как количественные изменения в составе металлической фазы могут быть связаны с изменениями в составе сопряжённых фаз. В таких обстоятельствах предпочтительнее применять альтернативные методы графического изображения фазовых диаграмм.

В научной литературе, посвящённой процессам окисления жидких сплавов, данные о взаимодействии компонентов металлических расплавов, приводящем к образованию нерастворимых в металле соединений, чаще всего касаются процессов, в результате которых формируются индивидуальные вещества (чаще всего –

бинарные оксиды). Однако в реальных условиях такие процессы часто сопровождаются образованием более сложных соединений, включающих несколько элементов, а также неметаллических фаз с переменным составом (твёрдых растворов или расплавов). Особенно разнообразным становится фазовый состав продуктов взаимодействия при участии легирующих элементов в многокомпонентных сплавах. При этом ключевое влияние на состав образующихся веществ может оказать концентрация каждого элемента, входящего в состав сплава.

Данные о влиянии различных факторов на состав продуктов реакций в сложных металлических расплавах для широкого диапазона условий могли бы быть крайне полезными для оптимизации важных технологических процессов, таких как выплавка металлов и сплавов, рафинирование металлов с использованием реагентов и легирование сложных сплавов.

На примере материалов на основе железа (сталей, прежде всего) на кафедре физической химии ЮУрГУ был разработан [129,130] оригинальный метод анализа систем с участием жидких металлов. Этот метод основан на построении и изучении особого рода фазовых диаграмм.

По данным об активностях компонентов металлического расплава, о реакциях взаимодействия компонентов жидкого металла и о фазовых диаграммах неметаллических систем для систем, характерных для процесса раскисления стали, были рассчитаны кривые раскислительной способности различных компонентов сталей при различных температурах. Эти кривые показывают предельные концентрации кислорода и элемента-раскислителя в жидком железе. Совокупность данных кривых, а также границ пересечения таких кривых, рассчитанных для различных веществ, которые могут стать продуктами реакций компонентов жидкого металла, образует в фигуративном пространстве поверхность, которая описывает составы металла, насыщенного кислородом и элементом-раскислителем, находящегося в равновесии с различными оксидными фазами. Эта поверхность, получила название поверхность растворимости кислорода в металле (ПРKM).

Более подробное описание методики анализа металлических систем посредством построения ПРKM приведено в работе [130].

Пример такого рода фазовых диаграмм – ПРКМ трёхкомпонентной системы Fe-Al-O. Рассчитанная авторами методики диаграмма представлена на рисунке 56 [130].

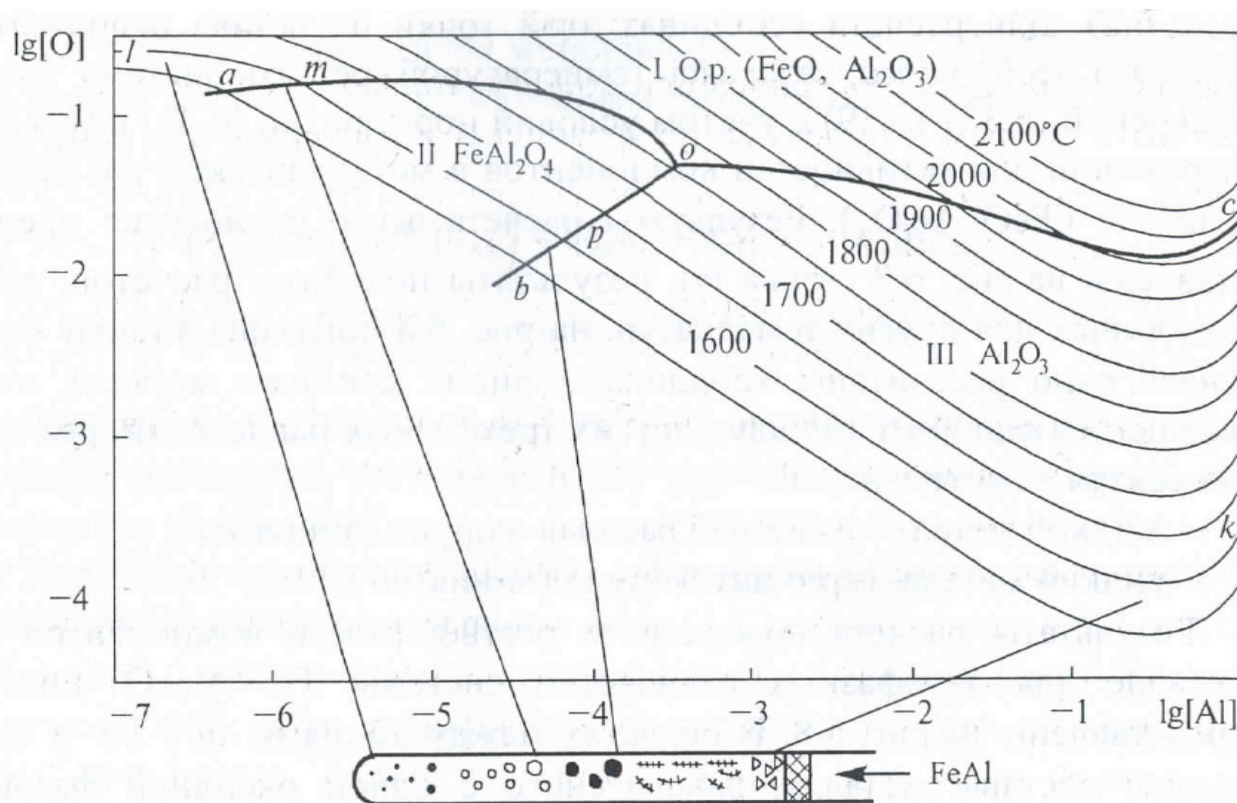


Рисунок 56 – ПРКМ системы Fe-Al-O по данным [130]. Авторами было проведено сравнение результатов раскисления железа ферроалюминием в капиллярных тиглях (данные работы [131]).

Использование данного метода для анализа систем на основе цветных металлов берет начало с середины XX века. Примеры аналогичных диаграмм для систем на основе свинца, никеля, кобальта, алюминия (при этом называются они по-разному) представлены в работах [132-136].

Развивая потенциал термодинамического анализа, заложенный в данном методе, в рамках исследований, проведенных в ЮУрГУ [137], были изучены системы на основе расплавов Cu, Co, Ni, Al, Pb, Bi и Sn. В ходе работы исследовались химический состав, форма и размеры включений, образующихся в этих металлических

расплавах при различных условиях. Особое внимание уделялось анализу состава металла, находящегося в непосредственной близости от обнаруженных включений. Полученные экспериментальные данные сопоставлялись с результатами термодинамического моделирования. Построенные ПРКМ позволили провести анализ различных технологических процессов, характерных для пирометаллургии цветных металлов [137].

В статье [138] метод анализа высокотемпературных систем с использованием ПРКМ был рассмотрен в контексте актуальных подходов к отображению фазовых равновесий. Была продемонстрирована взаимосвязь ПРКМ с другими типами фазовых диаграмм. Значительное внимание было уделено применению правила фаз Гиббса для описания равновесий в системах "металлический расплав – сопряженные сложные фазы", а также методике расчета координат структурных элементов ПРКМ [138].

Все рассмотренные выше исследования в этой области касались металлических систем на основе одного базового металла (например, Fe, Cu, Al и других). Методика расчетов основывалась на предположении о доминировании одного металла, при этом активности компонентов расплава рассчитывались с использованием параметров взаимодействия Вагнера. Однако для подобных расчетов также могут быть применены подходы, разработанные в рамках метода CALPHAD, что позволяет сделать метод более универсальным.

Задачей настоящей части работы стало изучение возможности расчёта диаграмм, связывающих количественный состав металлического расплава, с качественным составом сопряжённых неметаллических фаз для высокоэнтропийных сплавов, то есть сплавов, основу которых составляет несколько металлов в эквимольном или близком к нему соотношении.

В работе использован программный комплекс FactSage 8.0 (модуль Phase Diagram, тип диаграммы – поверхность ликвидуса). Используются данные баз SGTE2014 (для моделирования металлического расплава) и FToxid для моделирования оксидной части изучаемых систем. Также в процессе расчёта использовалась информация базы данных для индивидуальных веществ FactPS.

Для сравнения рассчитана диаграмма (поверхность ликвидуса) простой системы Fe–Al–O (рисунок 57).

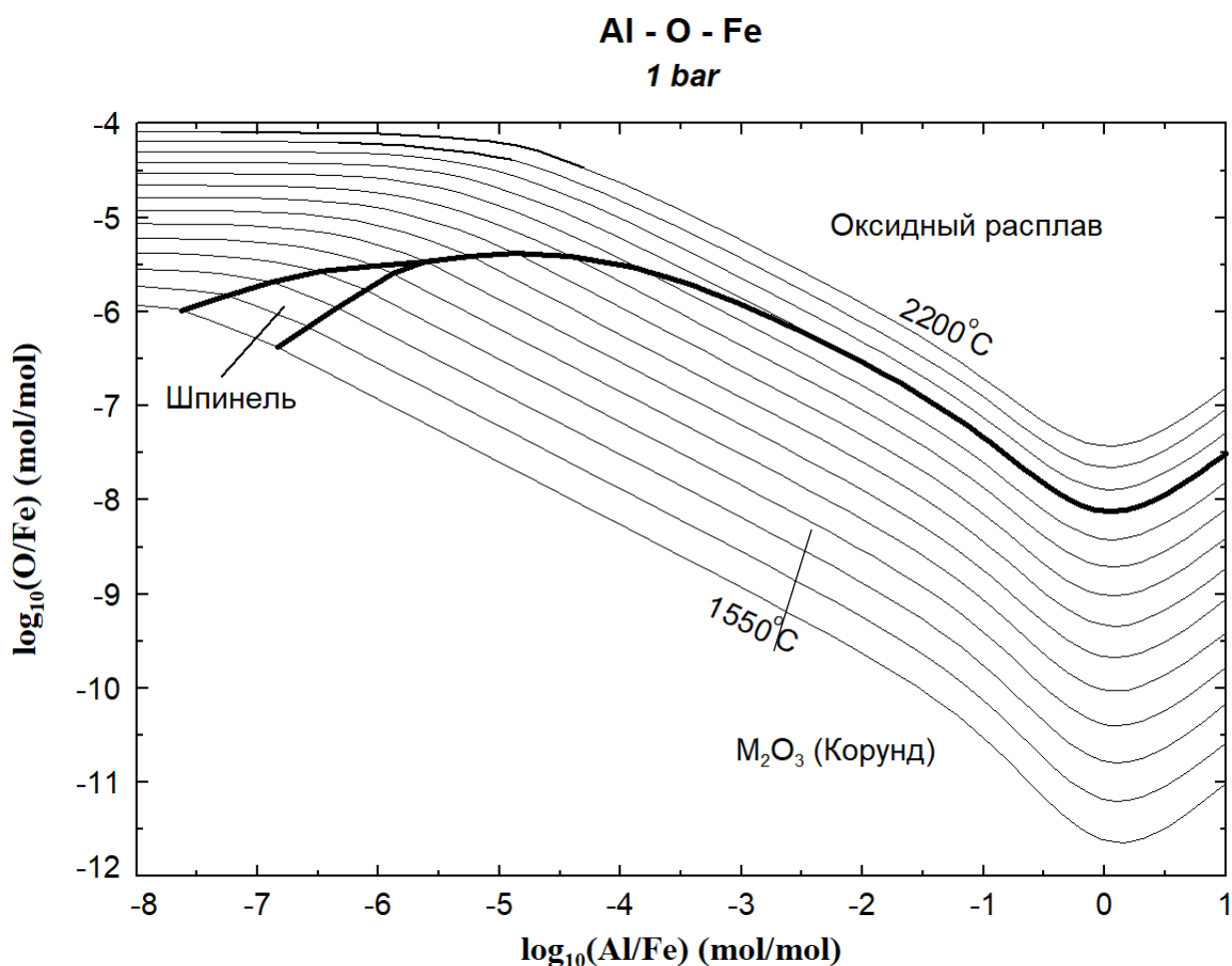


Рисунок 57 – Поверхность ликвидуса системы Fe–Al–O
(интервал между изотермами 50°C)

Можно видеть, что качественно положения областей фазовых равновесий на рисунках 56 и 57 вполне соответствуют друг другу. Количественные отличия связаны с тем, что для удобства восприятия результатов последующего моделирования избран другой способ отображения концентраций компонентов металлического расплава (отношения количеств компонентов), а также несколько отличающимися представлениями о виде фазовой диаграммы системы FeO–Al₂O₃.

На рисунке 58 представлены результаты моделирования поверхности ликвидуса системы (Fe–Co–Ni–Mn)–Cr–O. Результаты моделирования отражают процесс взаимодействия с кислородом классического высокоэнтропийного сплава – сплава

Кантора. Здесь и далее многокомпонентная (в данном и большинстве других случаев эквимольная) основа сплава взята в скобки. Ось абсцисс демонстрирует концентрацию хрома в системе в виде десятичного логарифма отношения количеств хрома и железа (количество железа в данном случае равно количествам кобальта, никеля и марганца). Таким образом можно видеть, как изменение содержания хрома будет сказываться на составе продуктов окисления металлического расплава.

На рассчитанной диаграмме можно видеть, что металлический расплав может находиться с оксидным расплавом, твёрдым раствором монооксидов (МО), оксидной фазой со структурой шпинели и твёрдой металлической фазой с ОЦК кристаллической решёткой (фазой на основе металлического хрома).

На рисунке 59 представлены результаты моделирования поверхности ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr)-Al-O. На этой и последующих диаграммах (рисунки 59-63) ось абсцисс демонстрирует концентрацию алюминия в системе в виде десятичного логарифма отношения количеств алюминия и железа. Поскольку из металлов, составляющих основу рассматриваемых сплавов, алюминий наиболее легко окисляется, его концентрация наиболее заметно сказывается на качественном составе равновесных с металлом оксидных фаз.

Наиболее простая картина фазовых равновесий наблюдается в системе (Fe-Co-Ni-Cr)-Al-O. При низких температурах жидкий металл находится в равновесии с оксидной фазой со структурой корунда. Следует учитывать, что количественный состав фазы со структурой корунда существенно меняется в зависимости от концентрации алюминия в металле.

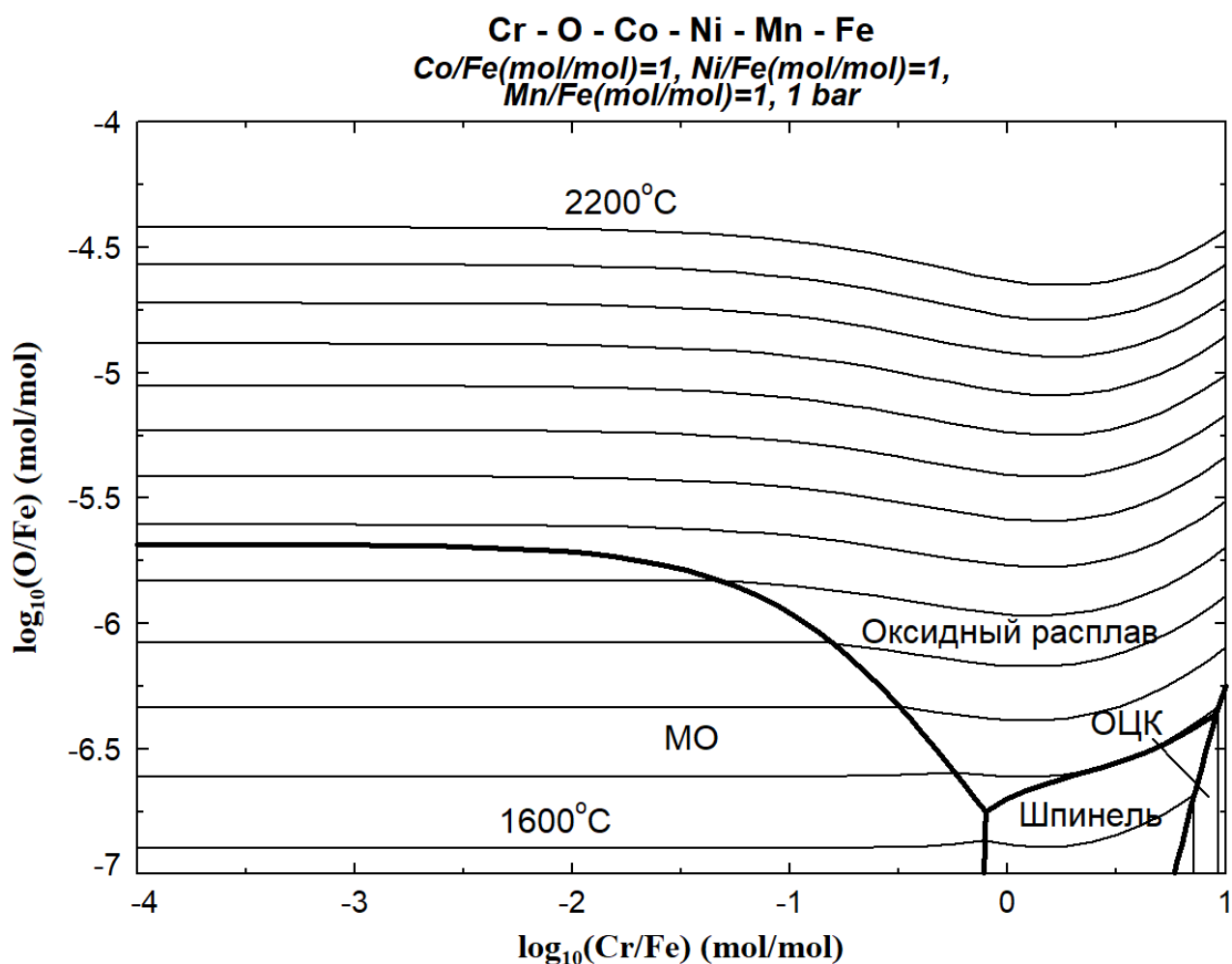


Рисунок 58 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Mn)-Cr-O
 (интервал между изотермами 50°C)

При высоких содержаниях алюминия эта фаза состоит в основном из Al_2O_3 . При уменьшении концентрации алюминия в оксидной фазе растёт количество Cr_2O_3 . Для концентраций алюминия, характерных для высокоэнтропийных сплавов (интервал $-1 \dots 0$ на оси абсцисс) оксидная фаза будет состоять главным образом из глинозёма. При температурах выше температуры плавления Al_2O_3 в этом интервале и при более высоких концентрациях алюминия в равновесии с жидким металлом будет находиться оксидный расплав, в котором преобладает Al_2O_3 .

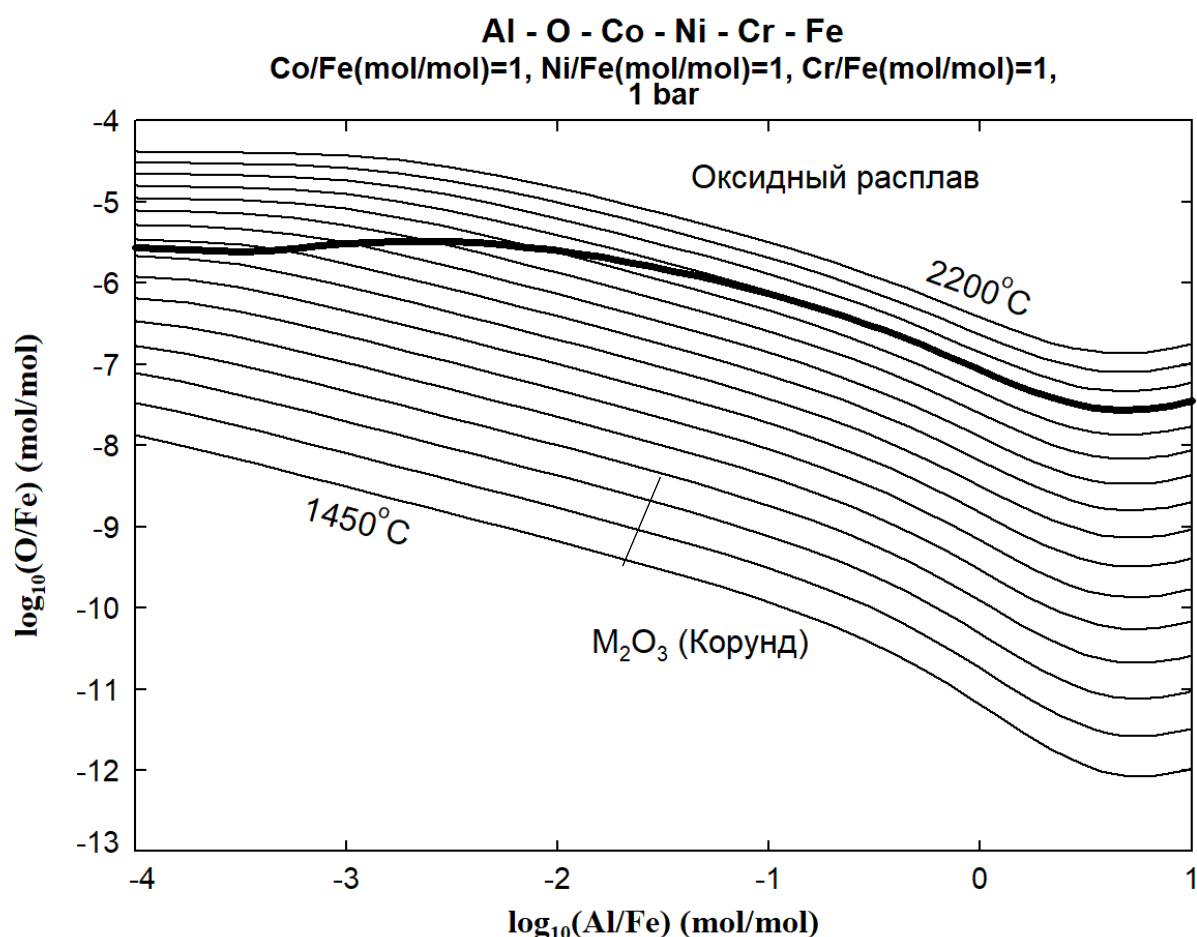


Рисунок 59 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

Результаты моделирования поверхности ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cu)-Al-O (рисунок 60) качественно близки картине фазовых равновесий, представленных на рисунке 57. То есть усложнение качественного состава основы металла привело в данном случае к несущественным количественным изменениям координат элементов диаграммы.

Аналогично, результаты моделирования поверхности ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-Cu)-Al-O, представленные на рисунке 61, качественно подобны диаграмме, представленной на рисунке 59. Добавление меди практически не повлияло на картину фазовых равновесий.

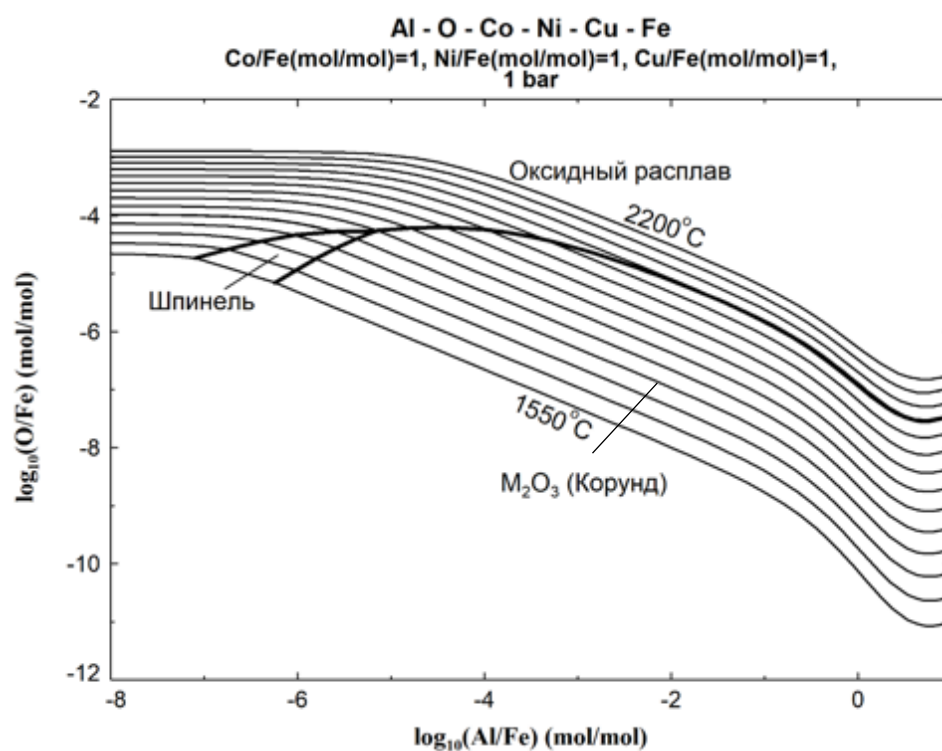


Рисунок 60 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cu)-Al-O
 (интервал между изотермами 50°C)

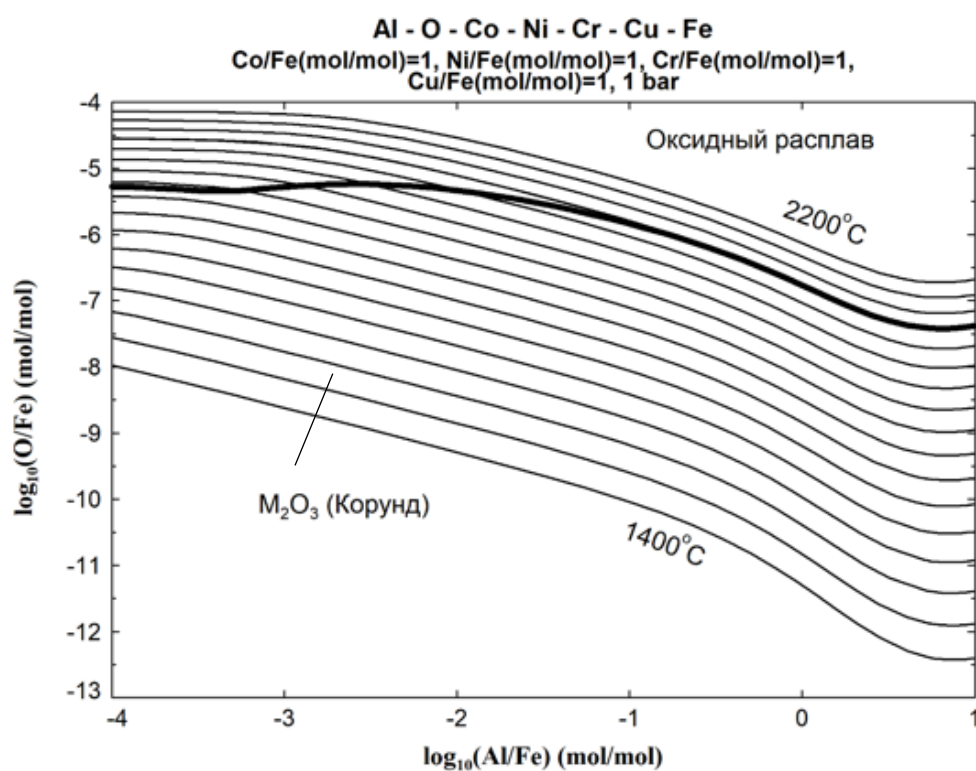


Рисунок 61 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-Cu)-Al-O
 (интервал между изотермами 50°C)

Использование марганца в качестве дополнительного компонента сплава, напротив, приводит к заметному изменению диаграммы (рисунок 62). При низких концентрациях алюминия и относительно невысоких температурах в этом случае в равновесии с металлическим расплавом будет находиться оксидная фаза со структурой шпинели.

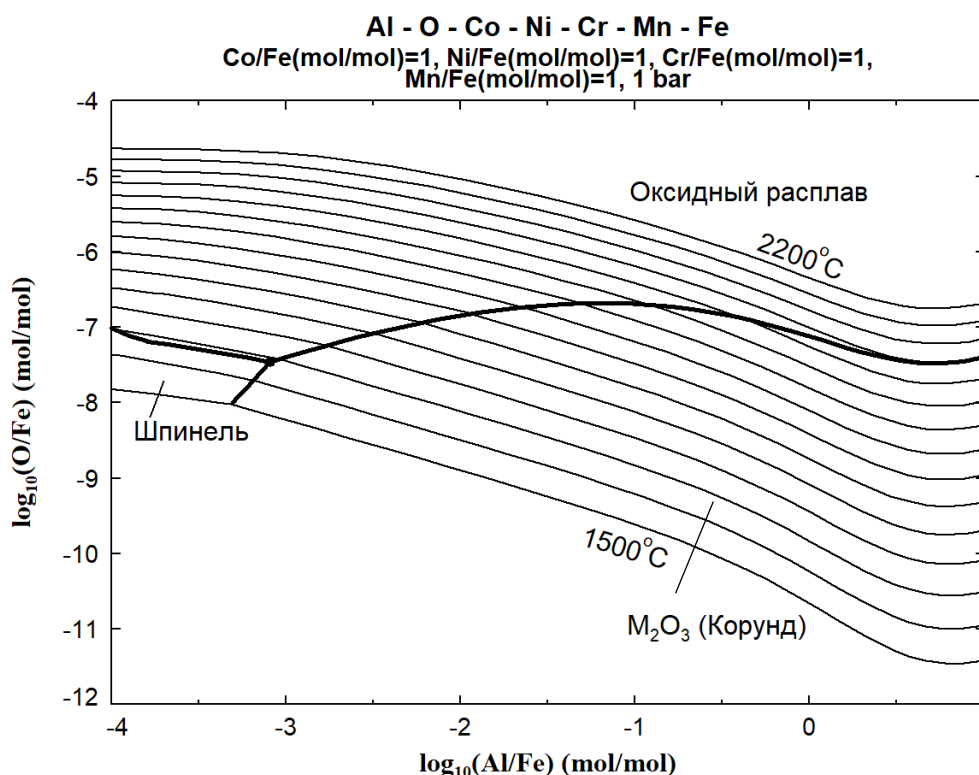


Рисунок 62 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-Mn)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

Гораздо более сложная картина фазовых равновесий реализуется в системе (Fe-Co-Ni-Cr-0,5Si)-Al-O. Присутствие в составе оксидных фаз SiO_2 приводит (при низких концентрациях алюминия) к появлению областей сосуществования жидкого металла с двумя кристаллическими модификациями SiO_2 – тридимитом и кристобаллитом (рисунок 63).

На границе областей равновесия металла с оксидными расплавами определены составы жидкого металла, сопряжённого сразу с двумя жидкими оксидными фазами. Также на диаграмме присутствует область равновесия металла с муллитом (силикатом алюминия переменного состава).

При этом, как и на рассмотренных выше диаграммах, для диапазона концентраций алюминия, которые характерны для высокоэнтропийных сплавов с участием алюминия ($-1 \dots 0$ на оси абсцисс) характерно равновесие металла с твёрдой оксидной фазой со структурой корунда при температурах ниже температуры плавления Al_2O_3 и с оксидным расплавом с преобладанием Al_2O_3 при температурах выше 2050°C .

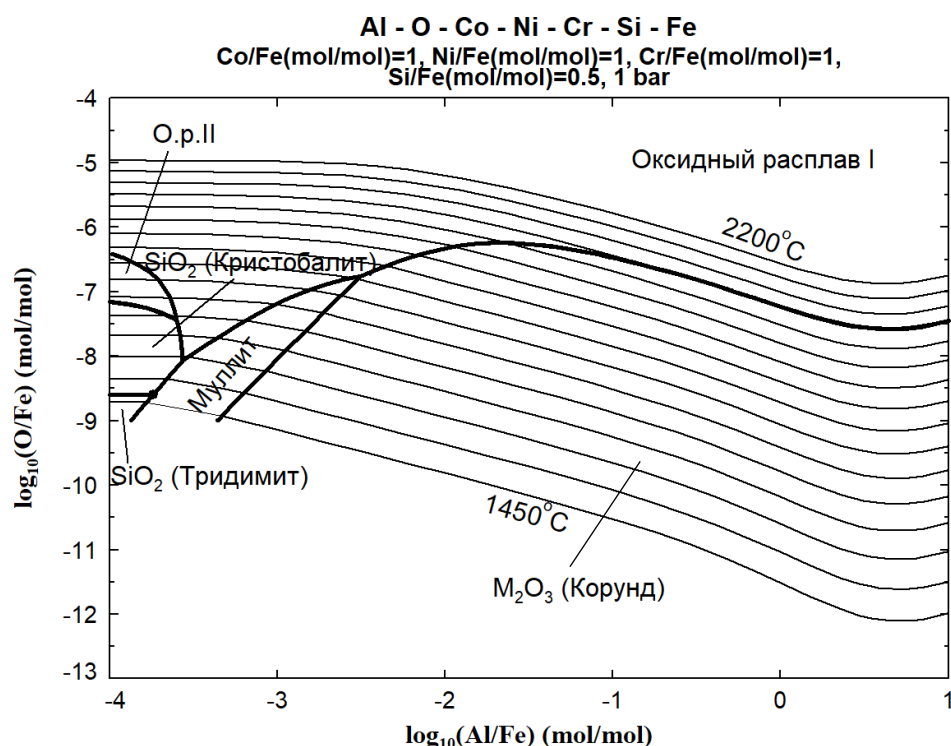


Рисунок 63 – Поверхность ликвидуса системы $(\text{Fe-Co-Ni-Cr-0,5Si})\text{-Al-O}$ (интервал между изотермами 50°C)

Поверхность ликвидуса системы $(\text{Fe-Co-Ni-Cr-Ti})\text{-Al-O}$ (рисунок 64) заметно отличается от ранее рассмотренных. Границы между областями сосуществования жидкого металла с корундом и другими оксидными фазами существенно смещены вправо. Это объясняется высокой химической активностью титана по отношению к кислороду. В результате в условиях наличия алюминия в количестве $0,1 \dots 1$ от количества железа (и других металлов, образующих основу сплава, поскольку их количества в данном случае равны) металл должен находиться в равновесии с твёрдым или жидким (выше 1750°C) оксидом титана.

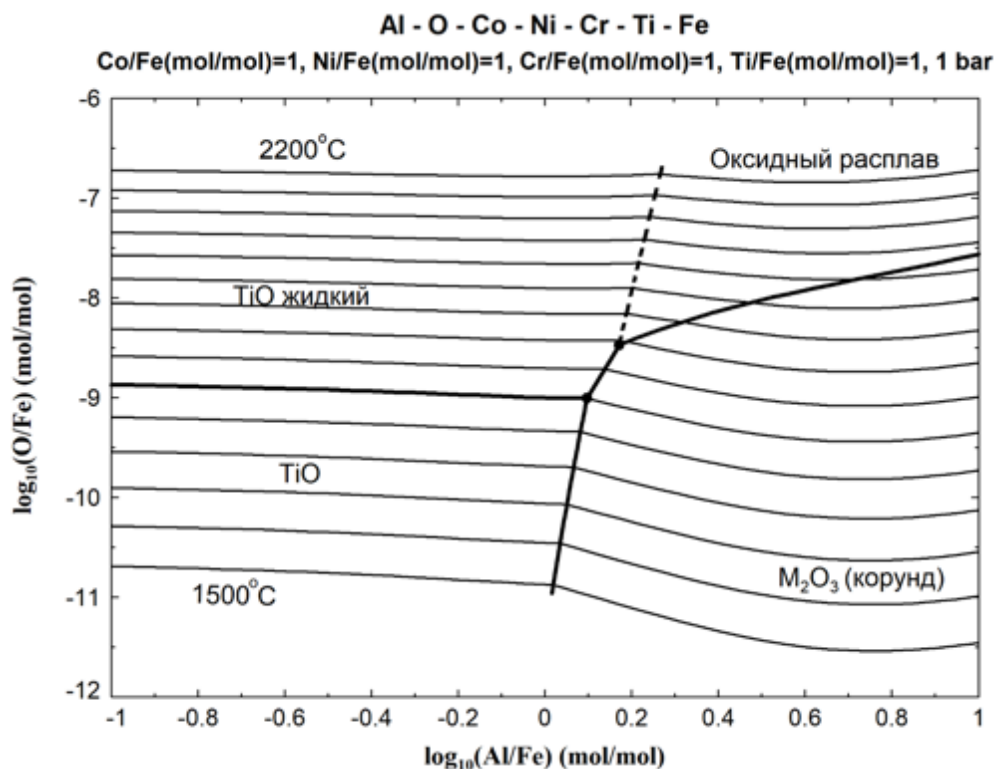


Рисунок 64 – Поверхность ликвидуса системы (Fe-Co-Ni-Cr-Ti)-Al-O
(интервал между изотермами 50°C)

Анализируя результаты расчётов, представленные на рисунке 64 следует учитывать, что использованная для моделирования оксидного расплава база данных не позволяет моделировать шлак, в состав которого титан входит в виде Ti^{2+} . В этих условиях в процессе расчёта появляется граница между областями сосуществования металла с многокомпонентным оксидным расплавом и с чистым жидким TiO. В реальности этой границы быть не должно (поэтому она показана прерывистой линией). Дальнейшее совершенствование баз данных, используемых для расчётов, позволит более корректно моделировать результаты взаимодействия в этой и других, более сложных системах. Но даже в таком виде результаты моделирования позволяют делать выводы об ожидаемых продуктах взаимодействия в исследуемой системе. Особенно это справедливо для достаточно низких температур, при которых оксидные расплавы не образуются.

4.3 О соотношении результатов экспериментов и термодинамического моделирования

Сопоставляя полученные в ходе работы результаты экспериментальных и теоретических исследований следует сказать следующее:

1. Было бы ошибкой непосредственно сопоставлять результаты экспериментального исследования с данными, полученными методами классической термодинамики, одной из исходных предпосылок которой является положение о достижении равновесия в каждой точке рассматриваемой системы. Кинетические ограничения (ограниченность скоростей диффузии компонентов в рамках образующихся в исследуемых системах фаз, а также ограниченность скоростей перемещения компонентов между фазами) делают реальную картину окисления сложной и не сводимой только к результатам, определяемым термодинамическими факторами.

2. Термодинамическое моделирование методом CALPHAD само по себе является не отдельным, независимым от эксперимента методом исследования, а фактически является результатом глубокого обобщения и анализа большого массива экспериментальных данных, полученных для исследуемых систем различными исследователями в разное время и разными методами. Сами использованные модели, непосредственно следующие из основ химической термодинамики, уже давно не нуждаются в валидации, а использованные в процессе работы наборы термодинамических характеристик, полученные в ходе критического анализа результатов тысяч исследовательских работ, ранее подтвердили свою адекватность в большом количестве ситуаций на разных объектах исследования.

3. Вместе с тем (как это показано выше), термодинамическое моделирование позволяет делать выводы о наиболее вероятных направлениях протекания процессов окисления. Если мы рассматриваем границу между металлом и газовой средой результаты проведённого моделирования позволяют сделать выводы о том в каком порядке будет происходить окисление атомов разных элементов, образующих пограничный слой металла. Аналогичные выводы полученные результаты моделиро-

вания помогают сделать при рассмотрении взаимодействия атомов металлов в объёме сплава с диффундировавшими в этот объём атомами или молекулами кислорода. Понимание того, в каком порядке происходит окисление атомов даёт важную дополнительную информацию для расшифровки механизма процесса окисления и в перспективе для управления процессом окисления с целью получения фаз, замедляющих скорость окисления металла и как следствие увеличивающих его коррозионную стойкость.

4. Использование с целью определения последовательности окисления компонентов многокомпонентного сплава диаграмм Эллингема (что до сих пор практикуется исследователями, работающими в области изучения коррозии ВЭС) некорректно, поскольку не учитывает сложных взаимодействий между компонентами сплавов, влияющих на активности элементов. Предложенное в настоящей работе (практически впервые, за исключением процитированной ранее работы [112]) современных методов термодинамического анализа является важным шагом в расширении сферы применения химической термодинамики.

Учитывая всё это, считаем необходимым подчеркнуть, что в настоящей работе проведение описанных выше экспериментов выполнялось не для подтверждения результатов теоретического моделирования, а моделирование в свою очередь не опиралось непосредственно (хотя и корректировалось в некоторой степени) на полученные экспериментальные результаты. Полученные в ходе работы результаты экспериментального изучения окисления образцов ВЭС, результаты термодинамического моделирования окисления твёрдого металла различных составов и термодинамического окисления высокоэнтропийных металлических расплавов взаимно дополняют друг друга. Анализ массива полученной информации в совокупности способствует более глубокому пониманию механизмов и направлений, происходящих при окислении ВЭС процессов.

Выводы по главе 4

Использование термодинамического моделирования помогает прогнозировать состав продуктов окисления и последовательность их образования в ВЭС. В большинстве случаев результаты моделирования качественно согласуются с экспериментальными данными.

Показано, что термодинамическое моделирование является эффективным подходом к прогнозированию типа и состава поверхностного оксидного слоя и, следовательно, к адаптации химического состава сплава для обеспечения стойкости к высокотемпературному окислению.

Были отобраны методики и инструменты для расчета ключевых термодинамических параметров, которые определяют процессы взаимодействия между «металлическими растворами и сопутствующими оксидными фазами» в высокоэнтропийных системах. Термодинамические исследования привели к созданию нового набора фазовых диаграмм. Эти диаграммы коррелируют изменения в составе как твердых, так и жидких металлических растворов, относящихся к категории высокоэнтропийных, с изменениями в составе равновесных сложных фаз. С помощью этих диаграмм было установлено, что в высокоэнтропийных системах (ВЭС), содержащих алюминий, равновесной фазой в сочетании с металлом будет оксид алюминия, имеющий структуру корунда.

Показано, как комплексный подход, сочетающий экспериментальные исследования и термодинамическое моделирование, позволяет проанализировать механизм окисления компонентов высокоэнтропийных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обобщена и систематизирована информация о физико-химических параметрах реакций взаимодействия ВЭС с кислородом с образованием сопряжённых фаз. Полученный объём данных использован для оценки кинетических параметров процессов окисления ВЭС (констант скорости и энергий активации реакций окисления), что позволило выполнить количественное сопоставление стойкости исследованных сплавов к высокотемпературной коррозии. Также проанализирована информация об оксидных фазах, образующихся при окислении ВЭС различного состава. Эта информация сопоставлена с данными о термодинамических характеристиках процесса окисления ВЭС.

2. Выбраны методы и оборудование для изучения процесса высокотемпературного окисления твёрдых образцов ВЭС. Для термодинамического описания результатов процессов окисления образцов ВЭС предложено использовать алгоритмы CALPHAD. Для термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах «высокоэнтропийные сплавы / продукты их окисления» предложено использовать возможности программного комплекса FactSage.

3. Выполнено экспериментальное исследование окисления твёрдых образцов одиннадцати ВЭС/СЭС (Al-Co-Cr-Fe-Ni с добавками V, Ti, Cu, Si и Mn, а также MoTaTiCr, WTaTiCr, WMoTaTiCr, WTaAlCr, WMoTaAlCr и WMoVTiCr), результаты которого позволили оценить кинетические параметры их окисления, а также получить информацию о последовательности образования оксидных фаз, сопряжённых с изученными ВЭС. Сделаны выводы о виде уравнений, с помощью которых могут быть описаны процессы окисления изученных сплавов. Полученные данные позволили рассчитать константы скорости для изученных процессов при различных температурах, а также для систем Al-Co-Cr-Fe-Ni-Si и Al-Co-Cr-Fe-Ni-Mn – энергии активации процесса окисления.

4. Были выбраны методики и инструменты для расчета ключевых термодинамических параметров, которые определяют процессы взаимодействия между «ме-

таллическими растворами и сопутствующими оксидными фазами» в ВЭС. Термодинамические исследования привели к созданию нового набора фазовых диаграмм. Эти диаграммы коррелируют изменения в составе как твердых, так и жидких металлических растворов, относящихся к категории высокоэнтропийных, с изменениями в составе равновесных сложных фаз. С помощью этих диаграмм было установлено, что в ВЭС, содержащих алюминий, на начальном этапе равновесной фазой в сочетании с металлом будет оксид алюминия, имеющий структуру корунда.

Показано, как комплексный подход, сочетающий экспериментальные исследования и термодинамическое моделирование, позволяет проанализировать механизм окисления ВЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principle elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V.6, №8. – P. 299-303. DOI:10.1002/adem.200300567
2. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements / S.J. Lin, T.S. Chin, J.Y. Gan et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2004. – V.35, №8. – P. 2533-2536. DOI:10.1007/s11661-006-0234-4
3. High-entropy alloys – a new era of exploitation. / J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen. // *Materials Science Forum*. – 2007. – V.560. – P.1-9. DOI:10.4028/www.scientific.net/msf.560.1
4. Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid-solution alloy / Y.J. Zhou, Y. Zhang, F.J. Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V.466, №1-2. – P. 201–204. DOI:10.1016/j.jallcom.2007.11.110
5. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys - a comparison with type-304 stainless steel / Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung et al. // *Corrosion Science*. – 2005. – V.47, №9. – P.2257-2279. DOI:10.1016/j.corsci.2004.11.008
6. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe high-entropy alloy / Y.S. Huang, L. Chen, H.W. Lui et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – V. 457, №1-2. – P.77–83. DOI:10.1016/j.msea.2006.12.001
7. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications / D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov et al. // *Entropy* – 2014. – V.16. – P.494-525. DOI:10.3390/e16010494
8. Guo, S. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid solution phase or amorphous phase / S. Guo, C.T. Liu. // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* – 2011. – V.21. – P.433-446. DOI:10.1016/s1002-0071(12)60080-x
9. Singh, A.K. On the formation of disordered solid solutions in multi-component

alloys / A.K. Singh, A. Subramaniam. // Journal of Alloys Compounds. – 2014. – V.587. – P.113-119. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.10.

10. Yeh, J.-W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J.-W. Yeh. // JOM. – 2013. – V.65. – P.1759-1771. DOI:10.1007/s11837-013-0761-6

11. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin et al. // Adv. Eng. Mater. – 2008. – V.10, №6. – P. 534-538. DOI:10.1002/adem.200700240

12. Tsai, K.Y. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys / K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh. // Acta Materialia. – 2013. – V.61. – P.4887-4897. DOI:10.1016/j.actamat.2013.04.

13. Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements / C.J. Tong, S.K. Chen, J.W. Yeh et al. // Metall. Mater. Trans. A. – 2005. – V.36, №4. – P.881-893. DOI:10.1007/s11661-005-0283-0

14. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty et al. // Acta Materialia. – 2011. – V.59, №1. – P.182-190. DOI:10.1016/j.actamat.2010.09.

15. Структура и свойства высокоэнтروпийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А.Багдасарян, И.В.Якущенко, В.М.Береснев // Успехи химии. – 2014. – Т.83, №11, С.1027–1067. DOI:10.1070/RCR4407

16. Основные закономерности химических процессов: учеб. пособие / Н.С. Громаков, В.А. Бойчук, В.В. Овчинников; Учеб. пособ. для студентов дневного, заочного и дистанционного обучения. – Казань: КГСАУ, 2005. – 62 с. – ISBN 5-7829-0133-0.

17. Металловедение: основы металловедения: учебник: в 2 томах / под общей редакцией В.С. Золоторевского [и др.] – 2-е издание, исправленное. – М.: Издательский Дом МИСиС, 2014. – Т.1. – 496 с. – ISBN 978-5-87623-191-8.

18. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения / Г. Готтштайн ; пер. с англ. К. Н. Золотовой, Д. О. Чаркина ; под ред. В. П. Зломанова. — 2-е издание, электронное. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 403 с. —

ISBN 978-5-9963-1327-3.

19. Swalin, R.A. Thermodynamics of solids / R.A. Swalin. – 2nd edn. – NY: Wiley. – 1972. – P.387. – ISBN 0471838543, 978-0471838548.

20. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle et al. // Intermetallics. – 2010. – V.18, №9. – P.1758-1765. DOI:10.1016/j.intermet.2010.05

21. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi / M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger et al. // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V.100, №25. – 251907. DOI: 10.1063/1.4730327

22. Zhang, Y. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys / Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw. // JOM. – V.64, №7. – P.830-838. DOI:10.1007/s11837-012-0366-5

23. Cahn, R.W. Physical Metallurgy / R.W. Cahn, P. Hassen. - 4th Edition. – Amsterdam: Elsevier, 1996. – 2740 p. – ISBN 9780080538945.

24. Yang, J.Y. Alloys with high entropy of Mixing / J.Y. Yang, Y.J. Zhou, Y. Zhang // Chinese Materials Science. Technology and Equipment. – 2007. – V.5. – P. 61-63.

25. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang et al. // Progress in Materials Science. – 2014. – V.61. – P.1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001

26. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu. // Journal of Applied Physics. – 2011. – V.109, №10. – 103505. DOI:10.1063/1.3587228

27. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres / G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling et al // Journal of Chemical Physics. – 1971. – V.54, №4. – P.1523-1525. DOI:10.1063/1.1675048

28. Raghavan, R. Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K.C.H. Kumar, B.S. Murty // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V.544. – P. 152–158. DOI:10.1016/j.jallcom.2012.07.105

29. High-entropy alloys. Second edition / B.S. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – Netherlands: Elsevier Inc, 2019. – 388 p. – ISBN

9780128160671.

30. High-entropy alloys: Fundamentals and applications / C.M. Gao, J.W. Yeh, P. K. Liaw, Y. Zhang. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 516 p. – DOI: 10.1007/978-3-319-27013-5

31. Shi, Y. Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review / Y. Shi, B. Yang, P.K. Liaw. // *Metals*. – 2017. – V.7, №2. – P.43-61. DOI:10.3390/met7020043

32. Miracle, D. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. Miracle, O. Senkov. // *Acta Materialia*. – 2017. – V.122. – P.448–511. DOI:10.1016/j.actamat.2016.08.081

33. Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review / A.O. Moghaddam, N.A. Shaburova, M.N. Samodurova, A. Abdollahzadeh, E.A. Trofimov. // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2021. – V.77. – P.131–162. DOI:10.1016/j.jmst.2020.11.029

34. Moghaddam, A.O. Toward expanding the realm of high entropy materials to platinum group metals: A review / A.O. Moghaddam, E.A. Trofimov. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V.851. – 156838. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.156838

35. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties / J. Chen, X. Zhou, W. Wang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V.760. – P.15–30. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.05.067

36. Oxidation, hot corrosion and protection of metallic materials: chapter 14 / S. Saunders, J. Nicholls. R.W. Cahn, P. Hassen // Elsevier Science: Amsterdam – 1996. – P.1291–1361. DOI:10.1016/b978-044489875-3/50019-3

37. Stratton, P. Ellingham diagrams—Their use and misuse / P. Stratton // *Int. Heat Treat. Surf. Eng.* – 2013. – V.7. – P.70–73. DOI:10.1179/1749514813z.000000000053

38. Xu, C. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys / C. Xu, W. Gao. // *Mater. Res. Innov.* – 2000. – V.3. – P.231–235. DOI:10.1007/s100190050008

39. Azevedo, C. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors / C. Azevedo // *Eng. Fail. Anal.* – 2011. – V.18. – P.1943–1962. DOI:10.1016/j.engfailanal.2011.06.010

40. Knaster, J. Materials research for fusion / J. Knaster, A. Moeslang, T. Muroga. // *Nat. Phys.* – 2016. – V.12. – P.424–434. DOI:10.1038/nphys3735

41. Materials for future nuclear energy systems / G. Was, D. Petti, S. Ukai, S. Zinkle. // J. Nucl. Mater. – 2019. – V.527. – 151837. DOI:10.1016/j.jnucmat.2019.151837
42. Moghaddam, A.O. Does the pathway for development of next generation nuclear materials straightly go through high-entropy materials? / A.O. Moghaddam, A. Cabot, E.A. Trofimov. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2021. – V.97. – 105504. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2021.105504
43. Sims, C.T. The Superalloys / C.T. Sims, W.C. Hagel. – Wiley Interscience: Hoboken, 1972. – 614 p. – ISBN 0471792071.
44. Beke, D. On the diffusion in high-entropy alloys / D. Beke, G. Erdélyi. // Mater. Lett. – 2016. – V.164. – P.111–113. DOI:10.1016/j.matlet.2015.09.028
45. Tsai, K.-Y. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh. // Acta Materialia. – 2013. – V.61. – P.4887–4897. DOI:10.1016/j.actamat.2013.04.058
46. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating / P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen. // Advanced Engineering Materials. – 2004. – V.6. – P.74–78. DOI:10.1002/adem.200300507
47. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys / C. Liu, H. Wang, S. Zhang, H. Tang, A. Zhang. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V.583. – P.162–169. DOI:10.1016/j.jallcom.2013.08.102
48. Oxidation behavior of high-entropy alloys $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x=0.15, 0.4$) in supercritical water and comparison with HR3C steel / Y.-X. Liu, C.-Q. Cheng, J.-L. Shang et al // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. – 2015. – V.25. – P.1341–1351. DOI:10.1016/s1003-6326(15)63733-5
49. Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang et al. // Corrosion Science. – 2020. – V.166. – 108426. DOI:10.1016/j.corsci.2019.108426
50. Butler, T.M. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys / T.M. Butler, M.L. Weaver. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.674. – P.229–244. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.02.257

51. Butler, T.M. Influence of annealing on the microstructures and oxidation behaviors of $\text{Al}_8(\text{CoCrFeNi})_{92}$, $\text{Al}_{15}(\text{CoCrFeNi})_{85}$, and $\text{Al}_{30}(\text{CoCrFeNi})_{70}$ high-entropy alloys / T.M. Butler, M.L. Weaver. // *Metals*. – 2016. – V.6, №9. – P.222. DOI:10.3390/met6090222

52. High-temperature oxidation behavior of Al-Co-Cr-Ni-(Fe or Si) multicomponent high-entropy alloys / T.M. Butler, J.P. Alfano, R.L. Martens, M.L. Weaver. // *JOM*. – 2015. – V.67, №1. – P.246–259. DOI:10.1007/s11837-014-1185-7

53. Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of $\text{AlCoCrCu}_x\text{FeNi}$ high entropy alloys ($x = 0; 0.5; 1$) / J. Dąbrowa, G. Cieślak, M. Stygar et al. // *Intermetallics*. – 2017. – V.84. – P.52–61. DOI:10.1016/j.intermet.2016.12.015

54. 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. Völkl et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2015. – V.17, 38. – P.1134–1141. DOI:10.1002/adem.201500179

55. Corrosion behavior of AlCoCrFeNi_x high entropy alloys / A.M. Zemmate, A.M. Jorge Jr., G.F. Andreani et al. // *Electrochimica Acta*. – 2023. – V.441. – P.141844. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.141844

56. Effect of Al addition on the corrosion behavior of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys in supercritical water / X. Huang, Q. Zhao, Z. Zhan et al. // *Corrosion Science*. – 2023. – V.216. – P.111089. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111089

57. Microstructure of precipitates and magnetic domain structure in an annealed $\text{Co}_{38}\text{Ni}_{33}\text{Al}_{29}$ shape memory alloy / B. Bartova, N. Wiese, D. Schryvers et al. // *Acta Materialia*. – 2008. – V.56, №16, - P.4470–4476. DOI:10.1016/j.actamat.2008.05.006

58. Recoverable stress-induced martensitic transformation in a ferromagnetic Co-NiAl alloy / H. Karaca, I. Karaman, D. Lagoudas et al. // *Scr. Mater.* – 2003. – V.49, №9. – P.831–836. DOI:10.1016/s1359-6462(03)00470-6

59. Pint, B.A. Optimization of reactive-element additions to improve oxidation performance of alumina-forming alloys / B.A. Pint. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – V.86, №4 – P.686–95. DOI:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03358.x

60. Nychka, J.A. Quantification of Aluminum Outward Diffusion during Oxidation

of FeCrAl Alloys / J.A. Nychka, D.R. Clarke. // *Oxid. Met.* – 2005. – V.63, №5-6. – P.325–352. DOI:10.1007/s11085-005-4391-4

61. Effect of alloyed Lu, Hf and Cr on the oxidation and spallation behavior of NiAl. *Corros / C. Zhao, Y. Zhou, Z. Zou et al.* // *Corrosion Science.* – 2017. – V.126. – P.334–343. DOI:10.1016/j.corsci.2017.07.016

62. Pint, B.A. Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl / B.A. Pint, K.L. More, I.G. Wright. // *Oxidation of Metals.* – 2003. – V.59. – P.257–283. DOI:10.1023/a:1023087926788

63. Pint, B.A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect / B.A. Pint. // *Oxidation of Metals.* – 1996. – V.45. – P.1-37. DOI:10.1007/bf01046818

64. Whittle, D.P. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions / D.P. Whittle, J. Stringer. // *Philos. Trans. R. Soc. London.* – 1980. – V.295, №1413. – P.309–329. DOI:10.1098/rsta.1980.0124

65. Microstructure and oxidation behavior of the Y/Ta/Hf co-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloys in air at 1100 °C / H. Junhao, G. Cang, L. Jianyu. // *Corrosion Science.* - 2023. – V.212. – 10930. DOI:10.1016/j.corsci.2022.110930

66. Holcomb, G.R. Oxidation of CoCrFeMnNi High Entropy Alloys / G.R. Holcomb, J.H. Tylczak, C.S. Carney. // *JOM.* – 2015. – V.67, №10. – P.2326–2339. DOI:10.1007/s11837-015-1517-2

67. Oxidation Behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy / G. Laplanche, U.F. Volkert, G. Eggeler, E.P. George. // *Oxidation of Metals.* – 2016. – V.85, №5-6. – P.629–645. DOI:10.1007/s11085-016-9616-1

68. Élaboration de la Fonte et de l'Acier—Données Thermodynamiques / A. Rist, M.F. Ancey-Moret, C. Gatellier, P.V. Riboud. // *Techniques de l'Inge'Nieur.* – 2016. - M1730a

69. Wild, R. High temperature oxidation of austenitic stainless steel in low oxygen pressure / R. Wild. // *Corrosion Science.* – 1977. – V.17, №2 – P.87-104. DOI:10.1016/0010-938x(77)90011-7

70. Païdassi, J. Sur l'oxydation du manganese dans l'air aux temperature élevées

/ J. Païdassi, A. Echeverria. // *Acta Metallurgica*. – 1959. – V.7, №4 – P.293–295. DOI:10.1016/0001-6160(59)90024-0

71. Refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle et al. // *Intermetallics*. – 2010. – V.18, №9. – P.1758–1765. DOI:10.1016/j.intermet.2010.05.014

72. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V.509, №20. – P.6043–6048. DOI:10.1016/j.jallcom.2011.02.171

73. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy / O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.M. Dimiduk et al. // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V.47, №81. – P.6522–6534. DOI:10.1007/s10853-012-6582-0

74. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis / O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D.B. Miracle. // *Acta Materialia*. – 2013. – V.61, №5. – P.1545–1557. DOI:10.1016/j.actamat.2012.11.032

75. Senkov, O.N. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, C. Woodward, D.B. Miracle. // *JOM*. – 2014. – V.66, №10. – P.2030–2042. DOI:10.1007/s11837-014-1066-0

76. Senkov, O.N. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward. // *Acta Materialia*. – 2014. – V.68. – P.214–228. DOI:10.1016/j.actamat.2014.01.029

77. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys / C.-C. Juan, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai et al. // *Intermetallics*. – 2015. – V.62. – P.76–83. DOI:10.1016/j.intermet.2015.03.013

78. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys / B. Gorr, M. Azim, H.-J. Christ et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V.624. – P. 270–278. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.11.012

79. High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs) / T.M. Butler, K.J. Chaput, J.R. Dietrich

et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V.729. – P.1004–1019. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.09.164

80. Senkov, O.N. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy / O.N. Senkov, C. Woodward. // Materials Science and Engineering A. – 2011. – V.529. – P.311–320. DOI:10.1016/j.msea.2011.09.033

81. Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al / H. Chen, A. Kauffmann, B. Gorr et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.661. – P.206–215. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.11.050

82. High temperature oxidation behavior of an equimolar refractory metal-based alloy 20Nb-20Mo-20Cr-20Ti-20Al with and without Si addition / B. Gorr, F. Mueller, H.-J. Christ et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.688. – P.468–477. DOI:10.1016/j.jallcom.2016.07.219

83. High-Temperature oxidation behavior of refractory high-entropy alloys: effect of alloy composition / B. Gorr, F. Müller, M. Azim et al. // Oxidation of Metals. – 2017. – V.88, №3-4 – P.339–349. DOI:10.1007/s11085-016-9696-y

84. Aluminizing for enhanced oxidation resistance of ductile refractory high-entropy alloys / S. Sheikh, L. Gan, T.-K. Tsao // Intermetallics. – 2018. – V.103. – P.40-51. DOI:10.1016/j.intermet.2018.10.004

85. Microstructure, mechanical and thermal oxidation behavior of AlNbTiZr high entropy alloy / J. Jayaraj, P. Thirathipviwat, J. Han, A. Gebert. // Intermetallics. – 2018. – V.100. – P.9–19. DOI:10.1016/j.intermet.2018.05.015

86. Oxidation behavior of refractory AlNbTiVZr_{0.25} high-entropy alloy / N. Yurchenko, E. Panina, S. Zharebtsov et al. // Materials. – 2018. – V.11, №12. – P.2526. DOI:10.3390/ma11122526

87. Chang, C.-H. Oxidation behavior between 700 and 1300 °C of refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloys containing aluminum / C.-H. Chang, M.S. Titus, J.-W. Yeh. // Advanced Engineering Materials. – 2018. – V.20, №6. – 1700948. DOI:10.1002/adem.201700948

88. A combinatorial approach for the synthesis and analysis of Al_xCr_yMo_zNbTiZr

high-entropy alloys: oxidation behavior / O.A. Waseem, U. Auyeskan, H.M. Lee, H.J. Ryu. // Journal of Materials Research – 2018. – V.33, №19. – P.3226–3234. doi:10.1557/jmr.2018.241

89. Oxidation response of a vacuum arc melted NbZrTiCrAl refractory high entropy alloy at 800–1200 °C / P. Zhang, Y. Li, Z. Chen et al. // Vacuum. – 2019. – V.162. – P.20-27. DOI:10.1016/j.vacuum.2019.01.026

90. Effect of microalloying with silicon on high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloy Ta-Mo-Cr-Ti-Al / F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ et al. // Materials at High Temperatures – 2018. – V.35, №1-3. – P.168-176. DOI:10.1080/09603409.2017.1389115

91. Microstructure and oxidation behavior of the CrMoNbTaV high-entropy alloy / Y. Xiao, W. Kuang, Y. Xu et al. // Journal of Materials Research. – 2019. – V.34, №22. – P.301-308. DOI:10.1557/jmr.2018.340

92. Butler, T. Native oxidation resistance of Al₂₀Nb₃₀Ta₁₀Ti₃₀Zr₁₀ refractory complex concentrated alloy (RCCA) / T.M. Butler, K.J. Chaput. // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V.787. – P.606-617. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.02.128

93. Waseem, O.A. Combinatorial synthesis and analysis of Al_xTa_yV_zCr₂₀Mo₂₀Nb₂₀Ti₂₀Zr₁₀ and Al₁₀CrMo_xNbTiZr₁₀ refractory high-entropy alloys: Oxidation behavior / O.A. Waseem, H.J. Ryu // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V.828. – 154427. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.154427

94. On the oxidation mechanism of refractory high entropy alloys / F. Müller, B. Gorr, H.-J. Christ et al. // Corrosion Science. – 2019. – V.159. – 108161. DOI:10.1016/j.corsci.2019.108161

95. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys / Y.-K. Cao, Y. Liu, B. Liu et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2019. – V.29, №7. – P.1476–1483. DOI:10.1016/s1003-6326(19)65054-5

96. Thermal stability and oxidation resistance of non-equimolar ratio AlTiVCrNb refractory high-entropy alloys / T. Xu, Q. Chen, L. Ji et al. // *Intermetallics*. – 2023. – V.160. – 107942. DOI:10.1016/j.intermet.2023.107942

97. The as-cast Al_xCrTaTi refractory medium entropy alloys with good room-temperature mechanical properties and high-temperature oxidation resistance / H. Zhang, Y. Du, L. Lai et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V.932. – 167675. DOI:10.1016/j.jallcom.2022.167675

98. Designing NbTiTa-Cr/Al refractory complex concentrated alloys with balanced strength-ductility-oxidation resistance properties: insights into oxidation mechanisms / C.Y. Liu, Z.L. Ma, H.Y. Li et al. // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2023. – V.115. – 106308. DOI:10.1016/j.ijrmhm.2023.106308

99. Oxidation behavior of the $\text{Ti}_{38}\text{V}_{15}\text{Nb}_{23}\text{Hf}_{24}$ refractory high-entropy alloy at elevated temperatures / D. Ouyang, Z. Chen, H. Yu et al. // *Corrosion Science*. – 2022. – V.198. – 110153. DOI:10.1016/j.corsci.2022.110153

100. Oxidation behavior of refractory $(\text{HfCo})_{100-x}(\text{NbMo})_x$ high-entropy alloys with a bcc+B2 structure / N. Yurchenko, E. Panina, S. Zhrebtsov, N. Stepanov. // *Applied Sciences*. – 2023. – V.13, №16. – P.9336. DOI:10.3390/app13169336

101. Kofstad, P. High-temperature oxidation of titanium / P. Kofstad // *Journal of the Less Common Metals*. – 1967. – V.12, №6 – P.449–464 DOI:10.1016/0022-5088(67)90017-3

102. Oxidation of Al-Co alloys at high temperatures / P. Šulháněk, M. Drienovský, I. Černíčková et al. // *Materials*. – 2020. – V.13, №14. – 3152. DOI:10.3390/ma13143152

103. Теоретические основы растровой электронной микроскопии и энерго-дисперсионного анализа наноматериалов: учебное пособие / Д.А. Полонянкин, А.И. Блесман, Д.В. Постников, А.А. Теплоухов. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2019. – 116 с. – ISBN 978-5-8149-2914-3.

104. Investigation of phases in $\text{Al}_{23}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{16}$ and $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$ high entropy alloys and comparison with equilibrium phases predicted by Thermo-Calc / A. Manzoni, H. Daoud, S. Mondal et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.552. – P.430–436. DOI:10.1016/j.jallcom.2012.11.074

105. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ high entropy alloy / C. Ng, S. Guo, J. Luan et al. // *Intermetallics*. – 2012. – V.31. – P.165–172. DOI:10.1016/j.intermet.2012.07.001
106. Computational thermodynamics aided high-entropy alloy design / C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, W. Cao. // *JOM*. – 2012. – V.64, №7. – P.839–845. DOI:10.1007/s11837-012-0365-6
107. NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling / H. Yao, J. Qiao, M. Gao et al. // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – V.674. – P.203–211. DOI:10.1016/j.msea.2016.07.102
108. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations / F. Zhang, C. Zhang, S. Chen et al. // *Calphad*. – 2014. – V.45. – P.1–10. DOI:10.1016/j.calphad.2013.10.006
109. Topologically close-packed phase formation in high entropy alloys: a review of calphad and experimental results / K. Gurusamy, K.C.H. Kumar, J.-W. Yeh, B.S. Murty. // *JOM*. – 2017. – V.69, №11. – P.2113–2124. DOI:10.1007/s11837-017-2566-5
110. Ferrari, A. Surface segregation in Cr-Mn-Fe-Co-Ni high-entropy alloys / A. Ferrari, F. Körmann. // *Applied Surface Science*. – 2020. – V.533. – 147471. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.147471
111. Osei-Agyemang, E. Surface oxidation mechanism of a refractory high-entropy alloy / E. Osei-Agyemang, G. Balasubramanian // *Npj Materials Degradation*. – 2019. – V.3, №1. – 8 p. DOI:10.1038/s41529-019-0082-5
112. Butler, T.M. Phase stability and oxidation behavior of Al-Ni-Co-Cr-Fe based high-entropy alloys: a dissertation: submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy / Todd Micheal Butler; The University of Alabama. – Tuscaloosa, 2016. – pp. 118–120.
113. First approach for thermodynamic modelling of the high temperature oxidation behaviour of ternary γ' -strengthened Co–Al–W superalloys / L. Klein, A. Zendegani, M. Palumbo et al. // *Corrosion Science*. – 2014. – V.89. – P.1–5. DOI:10.1016/j.corsci.2014.08.016
114. Field studies of steam oxidation behavior of austenitic heat-resistant steel

10Cr18Ni9Cu3NbN / Z. Liang, Q. Zhao, P.M Singh et al. // Engineering Failure Analysis. – 2015. – V.53. – P.132–137. DOI:10.1016/j.engfailanal.2015

115. The influence of Cu content on high temperature corrosion behavior of heat - resistant molten salt steel / H. Li, H. Zhang, C. Zhao et al. // Revista Materia. – 2019. – V.24, №3. – 9 p. DOI:10.1590/s1517-707620190003.0771

116. Effect of titanium on oxidation behavior of high-purity ferritic stainless steel / Y. Inoue, N. Hiraide, A. Hayashi, K. Ushioda. // Materials Transactions. – 2019. – V.60, №9. – P.1968–1976. DOI:10.2320/matertrans.MT-M2019123

117. Effects of alloying elements on the characteristics of microstructure and high temperature oxidation of cast austenitic stainless steel / I.-S. Lee, S.-H. Jeon, S.-T. Kim et al. // Journal of Korea Foundry Society. – 2010. – V.30, №5. – P.179–186.

118. 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 et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V.764. – P.845–852. DOI:10.1016/j.jallcom.2018.06.036

119. The effect of Ta on oxidation resistance of TiC/hastelloy composites / Q. Qi, L. Wang, Z. Zhao et al. // Journal of Materials Science. – 2021. – V.56, №19. – P.11485–1149. DOI:10.1007/s10853-021-06010-0

120. Structure of the high-entropy alloy $\text{Al}_x\text{CrFeCoNi}$: FCC versus BCC / M. Ogura, T. Fukushima, R. Zeller, P.H. Dederichs. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V.715. – P.454–459. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.04.318

121. High temperature oxidation study of direct laser deposited $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x=0.3, 0.7$) high entropy alloys / A. Mohanty, J. Sampreeth, O. Bembalge et al. // Surface and Coatings Technology. – 2019. – V.380. – 125028. DOI:10.1016/j.surfcoat.2019.125028

122. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy / B.S. Li, Y.P. Wang, M.X. Ren et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 498, №1-2. – P.482–486. DOI:10.1016/j.msea.2008.08.025

123. Zhang, K. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys / K. Zhang, Z. Fu. // Intermetallics. – 2012. – V.22. – P.24–32. DOI:10.1016/j.intermet.2011.10.010

124. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy / A. Manzoni, H. Daoud, R. Voříkl et al. // *Ultramicroscopy*. – 2013. – V.132. – P.212-215. DOI: 10.1016/j.ultramic.2012.12.015
125. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys / W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang et al. // *Intermetallics*. – 2012. – V.26. – P.44-51. DOI:10.1016/j.intermet.2012.03.005
126. Физическая химия: сборник упражнений и задач / В.И. Антоненко, Н.В. Германюк, В.М. Жихарев и др.; под ред. Г.Г. Михайлова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 445 с. – ISBN 978-5-696-04401-9.
127. An oxidation resistant refractory high entropy alloy protected by CrTaO 4-based oxide / K.-C. Lo, Y.-J. Chang, H. Murakami et al. // *Scientific reports*. – 2019. – V.9, №1. – P.1-12. DOI:10.1038/s41598-019-43819-x
128. Нагурянская, Ю.Н. Каталитически активные пленки на поверхности фехраля / Ю.Н. Нагурянская, Е.А. Власов. // *Вопросы материаловедения*. – 2015. – №4 (84). – С. 51-57.
129. Михайлов, Г.Г. Термодинамика раскисления стали / Г.Г. Михайлов, Д.Я. Поволоцкий. – Москва: Металлургия, 1993. – 144 с. – ISBN 5-229-00889-X.
130. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. – 520 с. – ISBN: 978-5-87623-224-3.
131. Поволоцкий, Д.Я. Образование и поведение оксидных включений в жидком железе / Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин // *Известия АН СССР. Металлы*. – 1975. – №1. – С. 15-21.
132. Бурнаков, К.К. Термодинамика процессов образования оксидных включений в никельхромовых расплавах, содержащих титан и алюминий / К.К. Бурнаков, Б.И. Леонович, Л.А. Климкина // *Металлы*. – 1985. – №3. – С. 31–34.
133. Копылов, Н.И. Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов / Н.И. Копылов, М.П. Смирнов, М.З. Тогузов – М.: Металлургия, 1993. – 302 с. – ISBN 5-229-00912-8.
134. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С.

Бочвар, Н.Н. Буйнов и др; отв. ред. И.Н. Фридляндер. – 2 изд-е перераб. и дополн. – М.: Металлургия, 1983. – 279 с.

135. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Э.С. Каданер и др.; под ред. Н.Х. Абрикосова. – М.: Наука, 1977 – 228 с.

136. Белов, Б.Ф. Термодинамика раскисления жидкого кобальта / Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский // Изв. высш. учеб. заведений. Цвет. металлургия. – 1973. – № 3. – С. 33–40.

137. Михайлов, Г.Г. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами: монография / Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, А. Ю. Сидоренко. – Москва: МИСиС, 2014. – 157 с. – ISBN 978-5-87623-692-0.

138. Трофимов, Е.А. Фазовые диаграммы многокомпонентных систем, включающих металлические расплавы / Трофимов, Е.А. // Вестник ЮУрГУ. – 2014. – Т.6, №2. – С.45-53.