

ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОРОЗЧИННИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ОЦК І ГЦК ФАЗ

В. Ф. ГОРБАНЬ, С. О. ФІРСТОВ, М. О. КРАПІВКА,
А. В. САМЕЛЮК, Д. В. КУРИЛЕНКО

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено вплив електронної концентрації, розмірної невідповідності і співвідношення фаз на твердість, модуль пружності і нормовану твердість високоентропійних двофазних сплавів. Виявлено, що відсотковий вміст фаз залежить від електронної концентрації. Різке збільшення кількості ГЦК фази зафіксовано за електронної концентрації вище 8 el/at. Встановлено пряmolінійну залежність нормованої твердості цих сплавів від розмірної невідповідності, яка збільшується від 0,025 до 0,043 за підвищення дисторсії від 2,3 до 4,3%.

Ключові слова: *високоентропійні сплави, розмірна невідповідність, ентальпія змішування, твердість, модуль пружності.*

The influence of such factors as electron concentration, lattice distortion and phase ratio on hardness, modulus of elasticity and normalized hardness of high-entropy two-phase alloys has been studied. The analysis shows that the percentage of phases depends on the electron concentration. A sharp increase in the fcc phase is observed at an electronic concentration above 8 el/at. For high-entropy two-phase alloys, a rectilinear dependence of the normalized hardness on the dimensional mismatch is observed. The values of normalized hardness increase from 0.025 to 0.043 with increasing distortion from 2.3 to 4.3%.

Keywords: *high-entropy alloys, lattice distortion, enthalpy of mixing, hardness, modulus of elasticity.*

Вступ. Термостабільність і висока міцність високоентропійних сплавів (ВЕС) привертають увагу дослідників [1–4]. Вони перспективні як матриці композиційних матеріалів [5] і покриттів [6–8]. Використовуючи елементи з різними атомними радіусами і температурою плавлення, можна розробляти ВЕС з необхідними властивостями, коли задана питома вага. Їх склад суттєво залежить від електронної концентрації [9–11], яка для багатьох з них, що є твердими розчинами на основі ОЦК і ГЦК фаз [11], становить 7,2...8 el/at.

Електронна концентрація, параметр ґратки, розмірна невідповідність і ентальпія змішування впливають на фізико-механічні характеристики ВЕС [12–14]. Водночас у літературі нема інформації про вплив цих чинників на властивості двофазних твердорозчинних ВЕС на основі ОЦК і ГЦК фаз. Тому нижче зупинились на цьому детальніше.

Матеріали та методи. Твердорозчинні ВЕС на основі ОЦК і ГЦК фаз вибирали за результатами розрахунку їх електронної концентрації [12]. Виливки виплавили в очищеному аргоні електродуговим способом з невитратним вольфрамовим електродом на мідній водоохолоджуваній півсферичній ємності і переплавили 6–7 разів для гомогенізації складу. Потім охолоджували безпосередньо на півсфері зі швидкістю 100...200°C/s.

Використовували методи рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-УМ1 у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні). Твердість (H) та модуль пружності (E) визначали згідно з міжнародним стандартом ISO UNE EN ISO 14577-1:2016 за допомогою автоматичного мікроіндентування (прилад “Мікрон-гамма”) пірамідою Берковича. Під час обчислення модуля пружності коефіцієнт Пуассона для всіх сплавів дорівнював 0,25. Нормована твердість (H/E) характеризує структурний стан матеріалу [15]. Усереднені значення електронної концентрації (кількість валентних електронів на атом C_{sd}), параметра ґратки (a_{av}) і модуля пружності (E_{av}) ВЕС розраховували за правилом суміші [16].

Розмірну невідповідність оцінювали за формулою

$$\delta = \sum c_i |(r_i - r_{av})/r_{av}|, \quad (1)$$

де c_i – концентрація даного сорту атомів відповідно; r_i – радіус i -го атома; r_{av} – усереднене значення атомних радіусів.

Ентальпію змішування атомів i і j визначали як лінійну комбінацію енергій взаємодії між ними за формулою

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n 4H_{ij}^{mix} C_i C_j, \quad (2)$$

застосовуючи модель Мідеми [17, 18].

Результати та їх обговорення.

Характеристики елементів досліджених ВЕС подані в табл. 1, а в табл. 2 – розрахункові та експериментальні для цих сплавів на основі твердих розчинів ОЦК і ГЦК фаз.

Таблиця 1. Властивості елементів, використаних для розрахунків характеристик ВЕС

Елемент	C_{sd} , e/at	r , nm	E , GPa
Al	3	0,1416	70
Ti	4	0,1454	105
V	5	0,1320	125
Ta	5	0,1442	185
Cr	6	0,1266	250
Mn	7	0,1327	198
Fe	8	0,1246	210
Co	9	0,1240	200
Ni	10	0,1231	200
Cu	11	0,1263	125

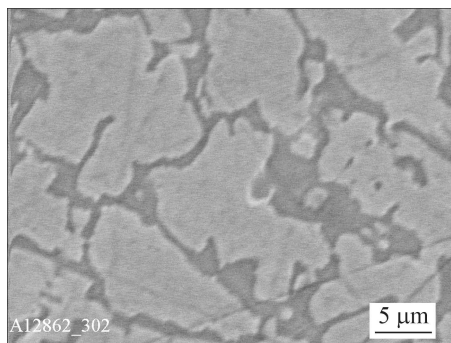
Таблиця 2. Склад ВЕС, що містять два твердих розчини на основі ОЦК і ГЦК фаз, і деякі їх характеристики, отримані експериментально (H , E , кількість ГЦК фази) і розрахунково (C_{sd} , ΔH , δ , H/E)

Склад	H	E	H/E	C_{sd} , e/at	Вміст ГЦК, at. %	δ , %	ΔH , kJ/mol
	GPa						
CrFeNiCuCoAl ₂	7,2	165	0,043	7,18	16,2	4,22	-18,2
CrAlVNiCoCuMn	6,8	160	0,042	7,28	18,4	4,36	-10,3
CrAlFeCoCu	5,0	150	0,033	7,40	24,5	3,66	-8,88
CrAlVFeNiCoCu	5,9	158	0,037	7,42	23,4	3,55	-10,5
Fe ₂₅ Ni ₂₀ Mn ₁₅ Co ₁₀ Cr ₂₀ Al ₁₀	4,6	155	0,029	7,45	28,0	2,93	-12,1
CrAlFeNi _{0,5} CoCu	6,0	150	0,040	7,64	26,0	4,12	-11,5
CrAlCoNiCu	5,2	145	0,036	7,80	33,8	3,52	-10,4
CrAlFeCoCuNi	5,1	140	0,037	7,82	28,9	3,61	-10,3
CrAlFe _{0,5} CoCuNi	5,6	140	0,040	7,81	39,0	3,91	-11,5
CrAlFe ₃ CoNiCu	4,0	135	0,029	7,86	62,9	2,86	-7,23
AlCrFeNiCuCo ₂	4,3	140	0,035	8,0	89,0	3,46	-9,82
CrWFeCoNiCu	3,7	140	0,026	8,33	90,7	2,77	4,37
WVFeNiCoCu	3,4	112	0,031	8,16	91,2	3,34	0,42
CrAlFeCoNiCu ₃	3,0	110	0,030	8,62	94,2	2,62	-2,7

Типову структуру двофазних ВЕС зображено на рис. 1.

Рис. 1. Структура двофазного сплаву CrAlFeCoCuNi, який містить 28,9% ГЦК фази.

Fig. 1. Structure of a two-phase CrAlFeCoCuNi alloy containing 28.9% of fcc phase.



Встановили [10], що твердий розчин у ВЕС формується на основі ґратки металу з найвищою температурою плавлення. У досліджених сплавах найбільш тугоплавкі – хром і вольфрам. Тому першою кристалізується ОЦК фаза, яка містить елементи з низькою електронною концентрацією. Це призводить до зростання її вмісту в рідкій фазі і за подальшого охолодження навколо неї кристалізується ГЦК фаза. Зі збільшенням електронної концентрації від 7,2 до 8,4 el/at через підвищення кількості елементів 7–8 груп таблиці Менделєєва вміст ОЦК фази зменшується (рис. 2).

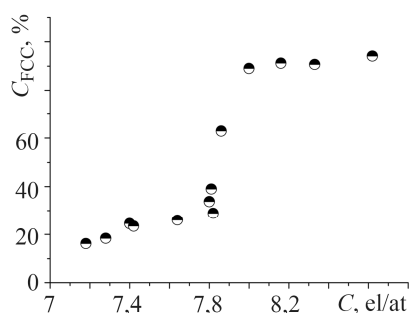


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Вплив електронної концентрації на вміст ГЦК фази у двофазних твердих розчинах ВЕС на основі ОЦК та ГЦК фаз.

Fig. 2. Influence of electron concentration on the content of fcc phase in two-phase solid solutions based on bcc and fcc phases.

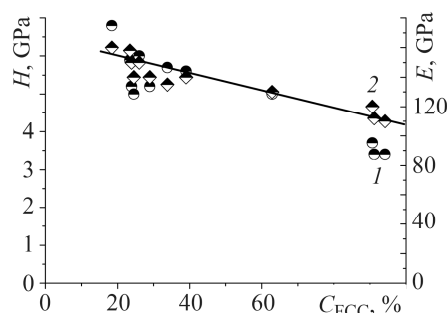


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Вплив вмісту ГЦК фази на твердість (1) та модуль пружності (2) в двофазних твердих розчинах ВЕС на основі ОЦК та ГЦК фаз.

Fig. 3. Influence of the fcc content of the phase on the hardness (1) and modulus of elasticity (2) in two-phase solid solutions of wind farms based on bcc and fcc phases.

Відомо [1, 4], що високоентропійні ОЦК сплави мають підвищені твердість та модуль пружності порівняно з ГЦК сплавами. Тому зі збільшенням вмісту ГЦК фази ці параметри в двофазних ВЕС пропорційно знижуються (рис. 3). Зі збільшенням вмісту ГЦК фази суттєво зменшуються їх твердість (з 6,8 до 3,4 GPa), а також модуль пружності (зі 160 до 110 GPa). Одним із чинників підвищеної твердості ВЕС є розмірна невідповідність [12–14]. Як видно з (рис. 4), і для двофазних ВЕС залежність нормованої твердості від розмірної невідповідності пря-молінійна.

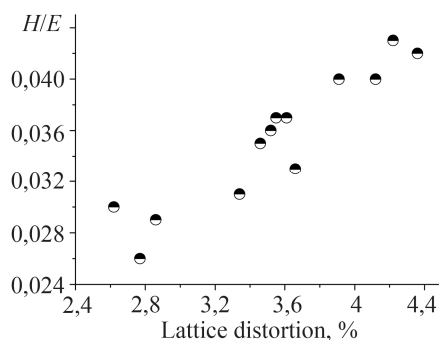


Рис. 4. Вплив розмірної невідповідності на нормовану твердість твердих розчинів ВЕС на основі ОЦК і ГЦК фаз.

Fig. 4. Influence of lattice distortion on the level of normalized hardness of solid solutions based on bcc and fcc phases.

Значення нормованої твердості на рівні 0,035 і вище характерні для наноструктурних чистих металів [15, 19]. Високі її значення для твердих розчинів ВЕС на основі ОЦК і ГЦК фаз свідчать про перспективність застосування таких сплавів як жароміцних матеріалів. ГЦК фаза забезпечує їм пластичність при кімнатній температурі і здатність деформуватися [20].

ВИСНОВКИ

Зі збільшенням електронної концентрації від 7,2 до 8,4 ел/ат вміст ОЦК фази в твердих розчинах ВЕС на основі ОЦК і ГЦК фаз зменшується. Для них залежність нормованої твердості від розмірної невідповідності прямує лінійно. Зі збільшенням вмісту ГЦК фази в двофазних ВЕС твердість і модуль пружності знижуються.

1. *Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes* / J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang // *Adv. Eng. Mat.* – 2004. – **6**, № 5. – P. 299–303.
2. *Cantor B.* Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy.* – 2014. – **16**. – P. 4749–4768. doi:10.3390/e16094749.
3. *Miracle D. B. and Senkov O. N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* – 2017. – **122**. – P. 448–511.
4. *Tsai M.-H. and Yeh J.-W.* High-entropy alloys: A critical review // *Mater. Res. Lett.* – 2014. – P. 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
5. *Oxide-fibre/high-entropy-alloy-matrix composites* / S. T. Mileiko, S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, and N. A. Novokhatskaya // *Composites: Part A.* – 2015. – № 6. – P. 1–3.
6. *Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering* / T. K. Chen, T. T. Shun, J. W. Yeh, and M. S. Wong // *Surf. and Coatings Technol.* – 2004. – **188–189**. – P. 193–200.
7. *Chang S. Y., Lin S. Y., and Huang Y. C.* Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{N_xC_y} nanocomposite coatings // *Thin Solid Films.* – 2011. – **519**. – P. 4865–4869. doi:10.1016/j.tsf.2011.01.043.
8. *Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings* / C. H. Lai, S. J. Lin, J. W. Yeh, and S. Y. Chang // *Surf. and Coatings Technol.* – 2006. – **201**. – P. 3275–3280.
9. *Zhang Y. and Zhou Y. J.* Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – № 561–565. – P. 1337–1339.
10. *Sato A. and Meshii M.* Solid solution softening and solid solution hardening // *Acta Metall.* – 1973. – **21**. – P. 753–768. doi:10.1016/0001-6160(73)90040-0.
11. *Toda-Caraballo I. and Rivera-Díaz-del-Castillo P. E. J.* Modelling solid solution hardening // *Acta Materialia.* – 2015. – **85**. – P. 14–23.
12. *Structural materials research: Effect of electron density on phase composition of high-entropy equiatomic alloys* / S. A. Firstov, V. F. Gorban, N. A. Krapivka, M. V. Karpets, and É. P. Pechkovskii // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2016. – **54**, № 9. – P. 607–613.

13. *Refractory high-entropy alloys* / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw // *Intermetallics*. – 2010. – **18**, № 9. – P. 1758–1765.
14. *Lattice-distortion dependent yield strength in high entropy alloys* / Li Li, Qihong Fang, Jia Li, Bin Liu, Yong Liu, and P. K. Liaw // *Mat. Sci. and Eng. A*. – 2020. doi:10.1016/j.msea.2020.139323
15. *Firstov S. O., Gorban V. F., and Pechkovsky E. P.* New methodological opportunities of modern materials mechanical properties definition by the automatic indentation method // *Science and innovations*. – 2010. – **6**, № 5. – P. 7–18.
16. *Vegard L.* The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // *Zeitschrift für Physik*. – 1921. – **5**, № 1. – P. 17–26.
17. *Miedema A. R., P. F. de Chatel, and F. R. de Boer.* Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model // *Physica B+C*. – 1980. – **100**, № 1. – P. 1–28.
18. <http://www.entall.imim.pl/calculator>.
19. *Gorban V. F. and Pechkovskii E. P.* Instrumented indentation for determining the structural state of materials // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2010. – **49**. – P. 424–429.
20. *Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation* / B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E. P. George, H. Clemens, R. Pippan, and A. Hohenwarter // *Acta Mater.* – 2015. – **96**. – P. 258–268.

Одержано 28.05.2021