

УДК 620.178.152:669.265.295

ВПЛИВ РІЗНИХ ЧИННИКІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ З ГЦК ГРАТКОЮ

В. Ф. ГОРБАНЬ, С. О. ФІРСТОВ, М. О. КРАПІВКА

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

Досліджено вплив електронної концентрації, ентальпії змішування та розмірної невідповідності на параметр ґратки, модуль пружності та нормовану твердість високоентропійних сплавів з ГЦК ґраткою. Встановлено, що на параметр ґратки, який визначає модуль пружності сплавів, впливає як електронна концентрація, так і ентальпія змішування. Виявлено пряму залежність нормованої твердості сплавів від розмірної невідповідності. Запропоновано формули для розрахунків твердості та модуля пружності.

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

The effect of electron concentration, mixing enthalpy, and dimensional mismatch on the lattice parameter, elastic modulus, and normalized hardness of high-entropy alloys (HEA) is studied. The analysis shows that the lattice parameter, which determines the elastic modulus of HEA, is affected by both the electron concentration and mixing enthalpy. A rectilinear dependence of the normalized hardness of these alloys on the dimensional discrepancy is established. Based on the found regularities, formulas for calculating the hardness and elastic modulus for hard-soluble HEA with a FCC lattice are proposed.

Keywords: *high-entropy alloys, dimensional mismatch, enthalpy of mixing, hardness, modulus of elasticity.*

Вступ. Високоентропійні сплави (ВЕС), що володіють високими характеристиками міцності [1–4] та термостабільністю [5–8], привертають увагу дослідників. Відомо, що такі сплави на основі ГЦК ґратки формуються за електронної концентрації 8 e/atom та вище [9–11]. Їм притаманна висока пластичність, навіть за низьких температур [12–14], та підвищена міцність [15]. Перспективні ВЕС як матриця композиційних матеріалів [16] та покриттів [17–22]. Більшість дослідників пов'язують їх високі характеристики міцності з розмірною невідповідністю [15, 23, 24]. Проте існують й інші чинники, які впливають на властивості твердорозчинних ВЕС.

Нижче виявлено основні закономірності впливу різних чинників на властивості ГЦК твердорозчинних ВЕС, що дасть підставу розрахувати їх твердість та модуль пружності.

Матеріали та методи. Вивчали твердорозчинні ВЕС на основі ГЦК ґратки, в яких електронна концентрація перевищувала 7,9 e/atom. Виплавлювали виливки атмосфері очищеного аргону електродуговим способом з невитратним вольфрамовим електродом у мідній водоохолоджуваній півсферичній ємності. Щоб гомогенізувати склад, їх переплавляли 6–7 разів з подальшим охолодженням 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, застосовуючи автоматичне мікроіндентування (прилад “Мікрон-гамма”) пірамідою Берковича. Під час обчислення модуля пружності коефіцієнт Пуассона вважали для всіх сплавів рівним 0,25. Значення нормованої твердості (H/E), які характеризують структурний стан матеріалу [25].

Усереднені значення електронної концентрації (кількість валентних електронів на атом C_{sd}), параметра ґратки ($a_{average}$) і модуль пружності ($E_{average}$) сплавів розраховували за правилом суміші.

Розмірну невідповідність оцінювали за формулою

$$\delta = \sum c_i |(a_i - a_{average}) / a_{average}|, \quad (1)$$

де c_i – концентрація даного елемента; a_i , $a_{average}$ – параметр ґратки та усереднене його значення.

Ентальпію змішування розраховували як лінійну комбінацію енергій взаємодії між парами атомів сплаву, за формулою:

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

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування двох атомів i і j , яку розраховують у межах моделі Мієдеми [26]. Її значення для подальшого розрахунку взяли з праці [27].

Результати і їх обговорення. Виявили (табл. 1), що в інтервалі електронної концентрації 7,9...9,1 e/at формуються тверді розчини ВЕС на основі ГЦК ґратки. З її зростанням параметр ґратки збільшується незначно (рис. 1), що пов’язано з підвищенням вмісту міді, параметр ґратки якої більший, ніж основних компонентів ВЕС – заліза, кобальту та нікелю (рис. 1а).

Таблиця 1. Характеристики елементів, які містять ВЕС з ГЦК ґраткою і використано для розрахунків за правилом сумішей

Характеристики	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
C_{sd} , e/at	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a , nm	0,4041	0,4153	0,3795	0,3601	0,3855	0,3560	0,3540	0,3517	0,3607
E , GPa	70	115	125	270	198	210	200	200	125

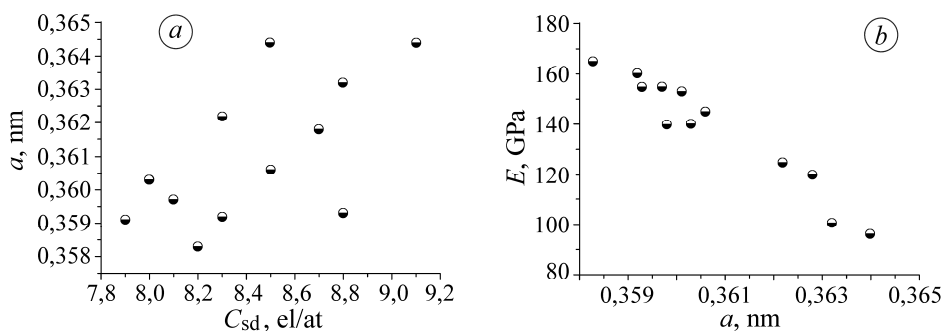


Рис. 1. Залежність параметра ґратки твердорозчинних ВЕС від електронної концентрації (а) та його вплив на модуль пружності (b).

Fig. 1. Dependence of the lattice parameter of solid-soluble high-entropy alloys (HEA) based on the electron concentration (a) and its influence on the modulus of elasticity (b).

Коефіцієнт перерахунку параметра ґратки елемента з ГПУ та ОЦК в ГЦК ґратку взято з праці [10, 15]. У табл. 2 наведено розрахункові та експериментальні характеристики твердорозчинних ВЕС з ГЦК ґраткою. Виявили (рис. 1b), що зі збільшенням параметра ґратки з 0,3583 до 0,3640 nm модуль пружності сплавів зменшується з 165 до 98 GPa. Подібна закономірність характерна і для ВЕС з ОЦК ґраткою [10]. Однією з особливостей ВЕС є ентальпія змішування, яка визначає силу міжатомних зв'язків та впливає на формування параметра ґратки їх твердих розчинів (рис. 2).

Таблиця 2. Склад ВЕС на основі твердих розчинів з ГЦК ґраткою та деякі їх характеристики (a_{defined} , H_{defined} , E_{defined} – експериментальні результати; C_{sd} , a_{average} , E_{average} , ΔH , δ , H/E – розрахункові)

№ за/п	Сплави	C_{sd} , el/at	a_{average}	a_{defined}	H_{defined}	E_{defined}	E_{average}	ΔH , kJ/mol	δ , %	H/E
			nm		GPa					
1	CrFeCoNiMnCu	8,5	0,3588	0,3644	3,2	102	197	1,79	1,77	0,031
2	CrFeCoNiMn	8	0,3585	0,3603	2,4	131	211	-4,22	0,86	0,018
3	CrFeCoNiAl _{0,3}	7,9	0,3598	0,3591	3,4	140	205	-8,6	1,03	0,022
4	CrFeCoNiMnCu _{0,5}	8,3	0,3584	0,3622	3,3	105	203	-0,48	1,72	0,030
5	CrFeCoNiMnCu ₂	8,8	0,3591	0,3632	2,8	98	187	4,54	1,84	0,029
6	CrFeCoNi ₂ VMn	8,3	0,3584	0,3592	3,6	131	197	-8,2	1,73	0,027
7	CrFeCoNi ₃ VMn	8,1	0,3587	0,3597	5,1	142	198	-8,48	1,98	0,036
8	CrFeCoNiMnCu ₃	9,1	0,3594	0,3644	2,6	96	179	5,94	1,91	0,027
9	CrFeCo ₂ Ni ₃ VMn	8,2	0,3579	0,3583	5,3	150	198	-7,92	2,65	0,034
10	CrFeCoNi _{2,5} VMn	8,5	0,3571	0,3606	4,6	123	209	-8,4	1,76	0,031
11	CrFeNiCoCu	8,8	0,3559	0,3593	2,4	140	197	3,42	1,00	0,017
12	AlFeCoNi ₃ Cu	8,7	0,3611	0,3618	3,8	100	172	-9,1	2,59	0,038

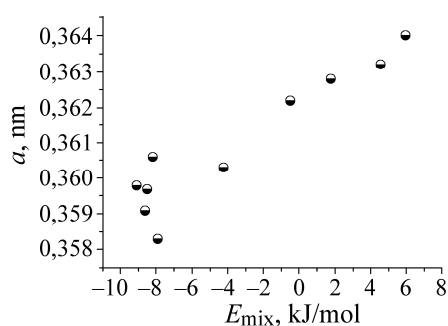


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Вплив ентальпії змішування на параметр ГЦК ґратки твердорозчинних ВЕС.

Fig. 2. Influence of mixing enthalpy on the parameter of the FCC lattice of solid-soluble HEA.

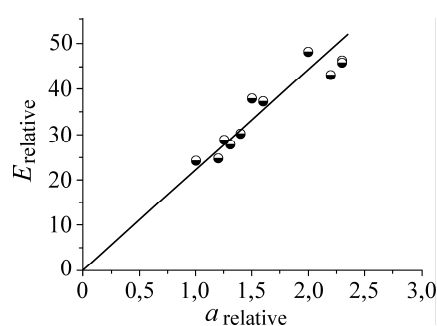


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Залежність модуля пружності від параметра ґратки найбільш тугоплавкого металу.

Fig. 3. Dependence of the modulus of elasticity on lattice parameter of the most refractory metal.

Встановили [10], що ОЦК гратку у твердорозчинних ВЕС формує найбільш тугоплавкий елемент. Це притаманно і твердорозчинним ВЕС з ГЦК граткою. Порівнюючи розрахований параметр гратки найбільш тугоплавкого металу з ГЦК граткою з визначеним експериментально, виявили таке: що більша різниця між ними, то суттєвіше різняться розрахункові та експериментальні модулі пружності (рис. 3).

Для випробуваних твердих розчинів із ГЦК граткою експериментальні значення модуля пружності завжди нижчі, ніж розрахункові. Це пов'язано з тим, що параметр гратки, визначений експериментально, завжди більший для тугоплавкого ГЦК металу (кобальту) у досліджених ВЕС.

Грунтуючись на отриманих співвідношеннях, пропонуємо формулу для розрахунку модуля пружності твердорозчинних ВЕС з ГЦК граткою:

$$E_{\text{calc}} = E_{\text{average}} \cdot \left[1 - \left\{ 20 \left(a_{\text{average}} - a_{\text{the most refractore metal}} / a_{\text{average}} \right) \right\} \right], \quad (3)$$

де E_{calc} – розрахунковий модуль пружності обраного високоентропійного твердого розчину; E_{average} – модуль пружності сплаву, розрахований за правилом суміші; $a_{\text{the most refractore metal}}$ – параметр найбільш тугоплавкого металу з ГЦК граткою у сплаві; a_{average} – параметр гратки сплаву, розрахований за правилом суміші. Модулі пружності високоентропійних ГЦК сплавів, визначені експериментально та розраховані за формулою (3), збігаються і в окремих випадках розбіжність не перевищує 15% (табл. 3).

Таблиця 3. Модулі пружності високоентропійних ГЦК сплавів, визначені експериментально та за формулою (3)

№ сплавів (див. табл. 2)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12
E_{defined} , GPa	160	153	155	148	165	131	148	149	140	153	96
E_{calc} , GPa	154	155	172	145	163	128	145	120	142	155	99

Одна з особливостей ВЕС – розмірна невідповідність (Δa), яка сприяє суттєвому зміцненню [23–25], що підтверджують високі значення нормованої твердості (табл. 2; рис. 4).

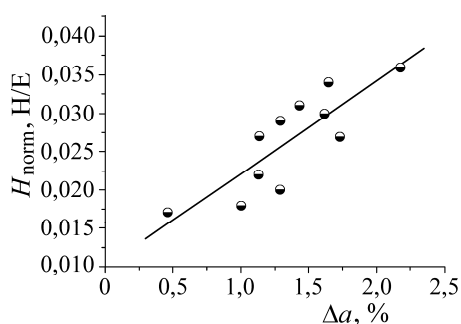


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Співвідношення розмірної невідповідності і нормованої твердості для твердорозчинних ВЕС із ГЦК граткою.

Fig. 4. Correlation of dimensional mismatch and normalized hardness for solid-soluble HEA with FCC lattice.

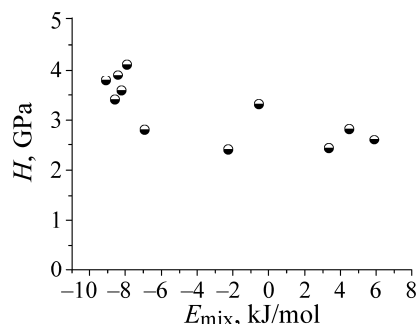


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Вплив ентальпії змішування на твердість ВЕС із ГЦК граткою.

Fig. 5. Influence of mixing enthalpy on hardness of HEA with FCC lattice.

ВЕС притаманна також ентальпія змішування, яку необхідно враховувати (рис. 5). Їх твердість залежить і від розмірної невідповідності і ентальпії зміщення. Тому її твердість можна розраховувати за формулою, подібною до закону Гука:

$$H = E \cdot \delta, \quad (4)$$

де E – розрахунковий модуль пружності ВЕС; δ – розрахункова розмірна невідповідність.

Однак ця формула не враховує вплив ентальпії змішування на властивості ВЕС. Поправковий коефіцієнт $K = 1 - 0,01 \text{ kJ/mol}$. Таким чином, твердість сплавів з ГЦК ґраткою можна знайти так:

$$H_{\text{calc}} = KE_{\text{calc}} \cdot \delta. \quad (5)$$

На рис. 6 подано розрахункові (за формулою (5)) та експериментальні значення твердості високоентропійних сплавів на основі ГЦК ґратки.

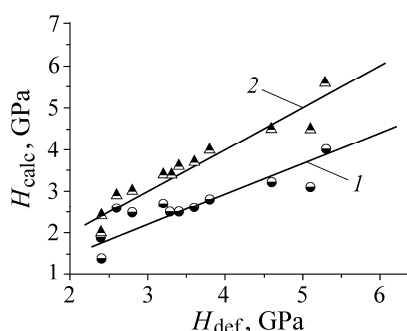


Рис. 6. Розрахункові та експериментальні значення твердості твердорозчинних ВЕС на основі ГЦК ґратки: 1 – без урахування впливу ентальпії змішування; 2 – з урахуванням.

Fig. 6. Results of calculation and experimentally obtained values of hardness of solid-soluble HEA based on FCC lattice: 1 – excluding the effect of mixing enthalpy; 2 – with its account.

Отже, найменші розбіжності розрахункових та експериментальних значень твердості ВЕС з ГЦК ґраткою, коли враховувати вплив ентальпії змішування.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що з підвищенням електронної концентрації у ВЕС зростає параметр їх ГЦК ґратки. Встановлено прямолінійну залежність модуля пружності від параметра ґратки сплаву, а також вплив ентальпії змішування на фізико-механічні властивості. Зміщення характеристик ентальпії змішування у бік негативних значень супроводжується зниженням параметра ґратки. Виявлено, що розмірна невідповідність пропорційна нормованій твердості цих сплавів. Запропоновано формули розрахунку твердості та модуля пружності з урахуванням впливу розмірної невідповідності та ентальпії змішування.

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 // *J. Adv. Eng. Mat.* – 2004. – **6**, № 5. – P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. *Microstructural* development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent // *Mat. Sci. and Eng.: A.* – 2004. – **375–377**. – P. 213–218.
3. *Murty B. S., Yeh Jien-Wei, and Ranganathan S.* High Entropy Alloys. – Butterworth-Heinemann Ltd (Verlag). – 2014. – 204 p. ISBN 978-0-12-800251-3.
4. *Brian cantor* multicomponent and high-entropy alloys // *Entropy.* – 2014. – **16**. – P. 4749–4768. DOI:10.3390/e16094749
5. *Guo S. and Liu C. T.* Phase stability in high entropy alloys: formation of solid solution phase or amorphous phase // *Prog. Nat. Sci. Mat. Int.* – 2011. – **21**, № 6. – P. 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
6. *Annealing* on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy / K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, J. Shi, W. M. Wang, H. Wang, Y. C. Wang, and Q. J. Zhang // *J. Alloy Comp.* – 2010. – **502**, № 2. – P. 295–299. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom>.

7. Lin C.-M., Tsai H.-L., and Bor H.-Y. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy // *Intermetallics*. – 2010. – **18**, № 6. – P. 1244–1250. <https://doi.org/10.1016/j.intermet>.
8. Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / L. H. Wen, H. C. Kou, J. S. Li, H. Chang, X. Y. Xue, and L. Zhou // *Intermetallics*. – 2009. – **17**, № 4. – P. 266–269.
9. Zhang Y. and Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Mat. Sci. Forum*. – 2007. – **561–565**. – P. 1337–1339.
10. Influence of various factors on the properties of solid-soluble high-entropy alloys based on BCC and FCC phases / V. F. Gorban, S. O. Firstov, M. O. Krapivka, A. V. Samelyuk, and D. V. Kurylenko // *Materials Science*. – 2022. – **58**, № 1. – P. 135–140. DOI 10.1007/s11003-022-00641-7
11. Miracle B. and Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mat*. – 2017. – **122**, № 1. – P. 448–511.
12. Yang X. and Zhang Y. Cryogenic resistivities of NbTiAlVTaLax, CoCrFeNiCu and CoCrFeNiAl high entropy alloys // *Adv. Mat. and Process*. – 2010. – P. 51–54. DOI:10.1142/9789814322799_0012
13. Chen S. K. and Kao Y. F. Near-constant resistivity in 4.2–360 K in a B2 Al₂.08CoCrFeNi // *AIP Adv*. – 2012. – **2**, № 1. – Article number: 012111-5. <https://doi.org/10.1063/1.3679072>
14. Mechanical properties and thermally activated plasticity of the Ti₃₀Zr₂₅Hf₁₅Nb₂₀Ta₁₀ high entropy alloy at temperatures 4.2–350 K / A. V. Podolskiya, E. D. Tabachnikova, V. V. Voloschuka, V. F. Gorban, N. A. Krapivka, and S. A. Firstov // *Mat. Sci. and Eng.: A*. – 2018. – **710**, № 5. – P. 136–141.
15. 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.
16. 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 Coat. Techn.* – 2004. – **188–189**, № 1. – P. 193–200. DOI:10.1016/j.surfcoat.2004.08.023
17. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C. H. Lai, S. J. Lin, J. W. Yeh, and S. Y. Chang // *Surf. and Coat. Techn.* – 2006. – **201**. – P. 3275–3280.
18. Properties of coatings of the Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering / L. R. Shaginyan, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, S. A. Firstov, and I. F. Kopylov // *J. of Superhard Mat.* – 2016. – **38**, № 1. – P. 25–33.
19. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films / X. Feng, G. Tang, M. Sun, X. Ma, L. Wang, and Yukimura // *J. of Superhard Mat.* – 2013. – **228**. – P. S424–S427.
20. Huang P.-K. and Yeh Ji.-W. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings // *Scripta Materialia*. – 2010. – **62**. – P. 105–108.
21. Huang P.-K. and Yeh Ji.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coating // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – **42**. – P. 115–120.
22. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / Sh.-Ch. Liang, Z.-Ch. Chang, D.-Ch. Tsai, Yi.-Ch. Lin, H.-Sh. Sung, M.-Je. Deng, and F.-Sh. Shieu // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – **257**. – P. 7709–7713.
23. Firstov S. A., Gorban V. F., and Pechkovsky E. P. New methodological opportunities of modern materials mechanical properties definition by the automatic indentation method // *NAN Ukrain., Sci. and Innovations*. – 2010. – **6**, № 5. – P. 7–18.
24. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // *Zeitschrift fur Physik*. – 1921. – **5**, № 1. – P. 17–26.
25. Miedema A. R., de Chatel P. F., de Boer F. R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model // *Physica B+C*. – 1980. – **100**, № 1. – P. 1–28.
26. <http://www.entall.imim.pl/calculator>
27. 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. <https://doi.org/10.1016/j.intermet>

Одержано 10.01.2022