

УДК 620.178.152:669.265.295

УМОВИ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ, ЯКІ УТВОРЮЮТЬ σ -ФАЗУ

В. Ф. ГОРБАНЬ, М. О. КРАПІВКА, О. М. МИСЛИВЧЕНКО

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

Досліджено високоентропійні сплави (ВЕС) на основі елементів V–IX груп таблиці Менделєєва, які здатні утворювати між собою σ -фазу. Проконтрольовано її утворення в інтервалі електронної концентрації 6,7...8 el/at. Показано вплив електронної концентрації на вміст σ -фази у ВЕС з елементами, які утворюють σ -фазу у двокомпонентній системі. Визначено умови утворення однофазної структури σ -фази за кристалізації багатоконпонентних ВЕС. Встановлено межі існування 100% високоентропійної σ -фази та вплив параметрів ґратки на властивості. Зниження розміру параметрів c та a σ -фази призводить до підвищення як твердості, так і модуля пружності сплавів зі структурою однофазної високоентропійної σ -фази.

Ключові слова: високоентропійні сплави, σ -фаза, ентальпія змішування, твердість, модуль пружності.

High-entropy alloys (HEA) based on the renewal of elements of the V–IX groups of the Periodic Table, which are capable of forming σ -phase with each other, are studied. The formation of the σ -phase in the range of electronic concentration of 6.7...8 el/at was monitored. The effect of electron concentration on the content of the σ -phase in HEA containing elements forming the σ -phase in a two-component system is shown. The conditions for the formation of a single-phase structure of the σ -phase during crystallization of multicomponent HEA are determined. The limits of the existence of a 100% high-entropy phase are established and the influence of lattice parameters on their properties is revealed. A decrease in the size of the parameter c and a of the σ -phase leads to an increase in both the hardness and modulus of elasticity of alloys with a single-phase structure of the high-entropy σ -phase.

Keywords: high-entropy alloys, σ -phase, mixing enthalpy, hardness, elastic modulus.

Вступ. На початку XX століття новий клас металевих багатоконпонентних високоентропійних сплавів (ВЕС) привернув увагу завдяки підвищеним механічним, фізичним і хімічним властивостям [1–3]. Подальші дослідження встановили, що ВЕС є перспективними матеріалами для високотемпературного застосування [4–8], їм властива висока зносостійкість, особливо за високих температур завдяки жароміцності [9]. Вони є основою для отримання надтвердих металевих, нітридних, карбідних та інших покриттів [10–15]. Перевага ВЕС у тому, що змінюючи електронну концентрацію, можна отримувати високоентропійні тверді розчини на основі ГПУ, ОЦК і ГЦК ґраток, а також ВЕС у різному поєднанні фаз та інтерметалідів [16–19]. Так, для високоентропійних сплавів, які містять σ -фазу, притаманні високі значення твердості і відповідно підвищена зносостійкість [20]. Поєднання високоентропійної фази на основі ГЦК ґратки з високоентропійними інтерметалідними фазами типу фази Лавеса або σ -фази дає змогу підвищити характеристики міцності сплавів, зберігаючи технологічну пластичність [21].

Здебільшого σ -фаза утворюється між елементами А та В, де А є елементом групи VB або VIB, а В – елементом VIIВ або IXВ. Атоми, розміри яких відрізняються не більш ніж на 8...10%, розташовані у вузлах ґратки. Незначна відмінність атомних розмірів є необхідною, але недостатньою умовою її утворення. Поява σ -фази тісно пов'язана з концентрацією електронів у зовнішній оболонці [22]. Інтерметаліди зі структурою σ -фази спостерігаємо на багатьох подвійних діаграмах стану металів. Причому область середньої електронної концентрації та концентраційний інтервал існування σ -фази є досить широкими. σ -фаза утворюється як за кристалізації з рідкого стану, так і у твердому стані та має широкі області гомогенності. Як відомо, σ -фаза має частково або повністю впорядковане розташування атомів у тетрагональних ґратках з 30 атомами в елементарній комірі (відношення осей $c/a = 0,52$).

У випадку ВЕС утворення σ -фази за тривалого відпалу спостерігаємо як з ОЦК, так і ГЦК матриці [23, 24]. Тому для отримання на основі ВЕС 100% σ -фази вибрали такі елементи: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo. У цих металах валентними є (sd)-електрони. Більшість з них утворюють σ -фазу в двокомпонентних сплавах.

З практичної точки, для використання ВЕС з σ -фазою необхідно знати критерії, які відповідають за кількісне співвідношення фаз. Показано [25], що завдяки електронній концентрації можна прогнозувати кількісний склад фаз на основі ОЦК та ГЦК ґраток у двофазних сплавах. У зв'язку із цим виникає питання, як, використовуючи електронну концентрацію, визначати не тільки фазовий склад сплавів, але й кількісне співвідношення різних фаз у сплаві.

Нижче досліджено умови, необхідні для утворення високоентропійної σ -фази, та визначено її фізико-механічні властивості.

Матеріали та методи. Виливки сплавів отримували в атмосфері очищеного аргону електродуговим способом з невитратним вольфрамовим електродом у мідній водоохолоджуваній півсферичній ємності. Як сировину використовували компоненти чистотою не менше 99,5%. Щоб гомогенізувати склад, їх переплавляли 6–7 разів з подальшим охолодженням на півсфері.

Використовували методи рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-УМ1 у монохроматичному CuK_α -випромінюванні). Твердість H та ефективний модуль пружності E_r визначали, згідно з міжнародним стандартом UNE EN ISO14577-1: 2016, за допомогою автоматичного мікроіндентування (прилад “Мікрон-гамма”) пірамідною Берковича. Під час обчислення модуля пружності для всіх високоентропійних сплавів коефіцієнт Пуассона приймали 0,25. Використовували відношення H/E_r , що, згідно з працею [26], є показником структурного стану матеріалу.

Усереднені значення електронної концентрації сплавів (кількість валентних електронів на атом C_{sd}) розраховували за правилом суміші.

Ентальпію змішування обчислювали як лінійну комбінацію енергій взаємодії між парами атомів сплаву за формулою

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

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування двох атомів i і j , яку розраховують у межах моделі Мієдеми [27]. Значення ентальпії змішування для подальшого розрахунку взяті з електронного ресурсу [28].

Результати та їх обговорення. Згідно з результатами фазового аналізу (див. таблицю), сплави № 2–6 є однофазними зі структурою σ -фази типу FeCr. В інших фазовий склад – це суміш твердого розчину на основі ОЦК чи ГЦК структур та σ -фази. Варто відмітити, що σ -фаза в легованих сталях виділяється за тривалого відпалу в інтервалі температур 500...900°C, а всі зразки ВЕС досліджували в ли-

тому стані без відпалу. Співвідношення періодів c/a високоентропійних σ -фаз знаходиться в межах 0,516...0,518, що збігається зі співвідношенням c/a для подвійних σ -фаз на основі V–Fe, V–Co та V–Ni. Для однофазних ВЕС зі структурою σ -фази притаманні значення твердості в діапазоні від 7,5 до 12 GPa, а модуль пружності знаходиться в межах 155...190 GPa. Слід зазначити, що в праці [29] твердість фази, яку ідентифікували як високоентропійну σ -фазу, становила 10045 МПа. Для такої фази притаманні високі показники нормованої твердості на рівні 0,053...0,078, які характерні для інтерметалідів та металів з наноструктурою.

Характеристики високоентропійних сплавів, які містять σ -фазу

№ сплаву	Сплав	Фазовий склад		σ-фаза, Å		C _{sd} , el/at	ΔH, kJ/mol	c/a	H	E _r	E	H/E _r
		Фаза	at.%	a	c							
1	V ₃ CrMnFeCoNiMo	σ	92	8,962	4,636	6,7	−7,8	0,517	7	150	166	0,044
		ОЦК	8									
2	VCrMoMnFeCo	σ	100	8,956	4,634	6,8	−3,1	0,517	7,5	140	155	0,053
3	V ₃ CrMnFeCoNi	σ	100	8,937	4,616	6,87	−6,4	0,516	9,3	150	166	0,064
4	VCrMnFeCo	σ	100	8,845	4,57	7	−4,9	0,516	12	170	190	0,078
5	VCrMnFeCoNi _{0,5}	σ	100	8,853	4,582	7,27	−6,4	0,517	11	164	184	0,067
6	VCrMnFeCoNiMo	σ	100	8,9	4,61	7,28	−6,1	0,518	9,7	160	178	0,058
7	VCrMnFeCoNi	σ	68	8,885	4,603	7,5	−7,4	0,518	9,1	153	170	0,059
		ГЦК	32									
8	VCrMnFeCoNi _{1,5}	σ	16	8,887	4,604	7,69	−7,9	0,518	5,4	134	146	0,04
		ГЦК	84									
9	VCrMnFeCoNi ₂	ГЦК	100	0,3601		7,9	−8,3	−	3,9	129	140	0,03

Можна зробити висновок, що необхідні умови утворення однофазної структури σ -фази за кристалізації багатокомпонентних ВЕС такі: кожен елемент високоентропійного сплаву має утворювати σ -фазу в двокомпонентній системі з будь-яким іншим його елементом, електронна концентрація ВЕС знаходиться в межах 6,8...7,3 el/at, а ентальпія змішування – в межах –3,0...–6,5 kJ/mol, різниця атомних розмірів елементів не перевищує 12%. Тобто високоентропійна інтерметалідна σ -фаза утворюється, коли ентальпія змішування та дисторсії є в межах, характерних для високоентропійних твердих розчинів.

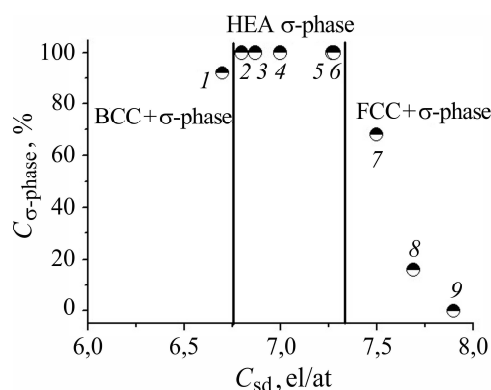
Вплив електронної концентрації на вміст σ -фази у високоентропійних сплавах з елементами, які утворюють σ -фазу в двокомпонентній системі, показано на рис. 1.

Аналіз результатів на рис. 1 та таблиці показує, що однофазна високоентропійна σ -фаза утворюється лише в інтервалі електронної концентрації 6,8...7,3 el/at. А сплави, які не відповідають хоча б одному з критеріїв утворення однофазної високоентропійної σ -фази, формують двофазні структури на основі високоентропійного твердого розчину з ґраткою ОЦК чи ГЦК та високоентропійної σ -фази. Відомо, що в дослідженому інтервалі електронної концентрації можуть утворюватися високоентропійні тверді розчини з ґраткою ОЦК, високоентропійні тверді

розчини на основі ОЦК та ГЦК ґраток, а також високоентропійні двофазні сплави з фазою Лавеса [1–3, 18].

Рис. 1. Вплив електронної концентрації на вміст σ -фази у ВЕС з елементами, які утворюють σ -фазу в двокомпонентній системі. Цифри на рисунку відповідають номерам сплавів у таблиці.

Fig. 1. Effect of electronic concentration on the content of the σ -phase in high-entropy alloys containing elements forming the σ -phase in a two-component system. Numbers in Fig. correspond to alloy numbers in the Table.



Так, сплав $V_3CrMnFeCoNiMo$ має дещо нижчу електронну концентрацію (6,7 el/at) і підвищену негативну ентальпію змішування для утворення однофазної високоентропійної σ -фази. Водночас він відповідає умовам утворення високоентропійного твердого розчину на основі ОЦК ґратки. Поява незначної кількості такого розчину призводить до підвищення електронної концентрації в розплаві до рівня, необхідного для утворення однофазної високоентропійної σ -фази. Тут спостерігаємо виникнення двофазного сплаву на основі високоентропійного твердого розчину з ОЦК ґраткою та однофазної високоентропійної σ -фази.

З іншого боку, для сплаву $VCrMnFeCoNi$ притаманна електронна концентрація на рівні 7,5 el/at. Це перевищує інтервал електронної концентрації для утворення однофазної високоентропійної σ -фази. У цьому інтервалі спостерігаємо ВЕС, які містять тверді розчини на основі ОЦК та ГЦК ґратки з наявністю алюмінію та ентальпією змішування нижче -10 kJ/mol. Тому під час охолодження сплаву $VCrMnFeCoNi$ першою кристалізується високоентропійна фаза на основі ГЦК ґратки з електронною концентрацією не нижче 7,9 el/at. Її зниження нижче 7,3 el/at призводить до кристалізації однофазної високоентропійної σ -фази. Таким чином, що вища чи нижча від інтервалу 6,8...7,3 el/at електронна концентрація високоентропійного сплаву, то менший відсоток однофазної високоентропійної σ -фази в сплавах з елементами, які утворюють σ -фазу в двокомпонентній системі.

Відмічена [30] поява деякої кількості σ -фази у вакуумно-дугових покриттях з високоентропійного сплаву $CrFeCoNiMn$. Це широко досліджений ВЕС з ГЦК ґраткою. Він відповідає критеріям утворення високоентропійної σ -фази, за винятком електронної концентрації. Відомо, що високі температури, які виникають на поверхні катода за вакуумно-дугового наплення, призводять як до утворення краплин, так і до випаровування елементів з низькою температурою плавлення. Тому в деяких кластерах електронна концентрація знижується з 8 el/at до рівня, необхідного для формування σ -фази. Характерно, що розмір параметрів у σ -фазі, утворений напленням, становить $a - 8,861$ та $c - 4,599$ Å, що збігається з розміром σ -фази, яка утворюється за лиття. Близькі за значеннями також твердість та модуль пружності.

Для високоентропійних твердих розчинів та покриттів на основі ОЦК або ГЦК ґратки притаманна залежність модуля пружності від параметрів ґратки [18, 25, 30]. Для однофазної високоентропійної σ -фази їх зниження може збільшувати сили взаємодії між атомами та слугувати додатковою перешкодою для руху дислокацій. На рис. 2 подано залежність твердості та модуля пружності у ВЕС зі структурою σ -фаз від параметрів c та a .

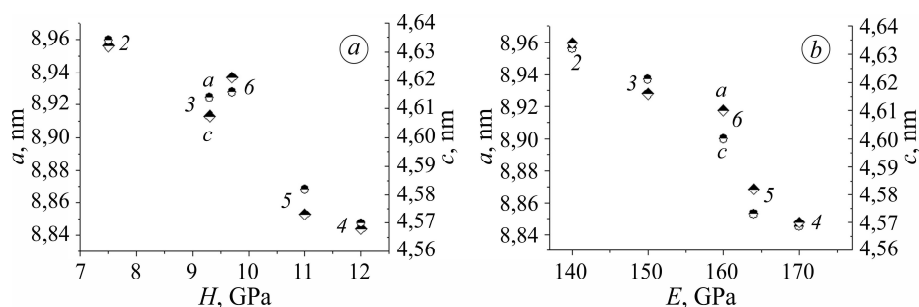


Рис. 2. Залежність твердості (а) та модуля пружності (b) в однофазних високоентропійних σ -фазах від параметрів їх ґраток.

Цифри на рисунках відповідають номерам сплавів у таблиці.

Fig. 2. Dependence of hardness (a) and elastic modulus (b) in single-phase high-entropy σ -phases on the lattice parameters. Numbers in figures correspond to alloy numbers in the Table.

Як бачимо, зниження розмірів параметрів c та a σ -фази призводить до підвищення як твердості, так і модуля пружності сплавів. Тобто для отримання максимально твердої високоентропійної σ -фази необхідно брати елементи, які утворюють σ -фазу в двокомпонентній системі, з меншим діаметром атомів.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що необхідні умови для утворення однофазної структури σ -фази за кристалізації багатокомпонентних ВЕС такі: кожен елемент високоентропійного сплаву має утворювати σ -фазу в двокомпонентній системі з будь-яким іншим його елементом, електронна концентрація ВЕС знаходиться в межах 6,8...7,3 el/at, а ентальпія змішування – в межах $-3,0...-6,5$ kJ/mol.

Показано, що зниження розміру параметрів c та a призводить до підвищення твердості та модуля пружності високоентропійних сплавів з однофазною структурою σ -фази. Виявлено, що вища чи нижча від інтервалу 6,8...7,3 el/at електронна концентрація ВЕС, то менший відсоток однофазної високоентропійної σ -фази в сплавах з елементами, які утворюють σ -фазу в двокомпонентній системі.

1. *High-entropy alloys* / B. S. Murty, Yeh Jien-Wei, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee. – Elsevier Inc., 2019. – 363 p. <https://www.elsevier.com/books-and-journals>
2. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy*. – 2014. – **16**. – P. 4749–4768. DOI:10.3390/e16094749
3. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails // *Current Sci*. – 2003. – **85**. – P. 1404–1406.
4. Kim H. S. and Praveen S. High-entropy alloys: potential candidates for high-temperature applications // *Adv. Eng. Mater.* – 2018. – 20 p. 1700645. DOI: 10.1002/adem.201700645
5. Yeh J. W. Recent progress in high entropy alloys // *Ann. Chim.-Sci. Mater.* – 2006. – **31**. – P. 633–648.
6. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties / J. Chen, X. Zhou, W. Wang, B. Liu, Y. Lv, W. Yang, D. Xu, and Y. Liu // *J. Alloy Compd.* – 2018. – **760**. – P. 15–30. <https://doi.org/10.1016/j>
7. 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.
8. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures / Z. Wu, H. Bei, G. M. Pharr, and E. P. George // *Acta Mater.* – 2014. – **81**. – P. 428–441. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
9. Wear resistance of high-entropy alloys / V. F. Gorbun', N. A. Krapivka, M. V. Karpets, and A. D Kostenko // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2017. – **56**. – P. 158–164.
10. Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by magnetron sputtering under different bias powers / D.-Ch. Tsai, F.-Sh. Shieu, Sh.-Y. Chang, H.-Ch. Yao, and M.-J. Deng // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – **157**, № 3. – P. K52–K58.

11. 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.
12. Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by magnetron sputtering / M. Draic, V. Draic, M. Baleceani, and S. N. Zoita // Surf. and Coat. Techn. – 2010. – **N204**. – P. 2011–2014.
13. Superhard vacuum coatings based on high-entropy alloys / V. F. Gorban', R. A. Shaginyan, N. A. Krapivka, S. A. Firstov, N. I. Danilenko, and I. V. Serdyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2016. – **54**. – P. 725–730.
14. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)Ox films / Miao-I. Lin, Ming-Hung Tsai, Wan-Jui Shen, and Jien-Wei Yeh // Thin Solid Films. – 2010. – **518**. – P. 2732–2737.
15. High-entropy coatings – structure and properties / V. F. Gorban', A. A. Andreev, L. R. Shaginyan, S. A. Firstov, and M. V. Karpets // J. of Superhard Mater. – 2018. – **40**. – P. 88–101.
16. Shun T. T. and Du Y. C. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy // J. Alloy Compd. – 2009. – **479**. – P. 157–160.
17. Guo S. and Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. – 2011. – **21**. – P. 433–446.
18. The role of mixing enthalpy in the formation of physical and mechanical properties of hard-soluble high-entropy alloys / V. F. Gorban, M. O. Krapivka, S. O. Firstov, and D. V. Kurylenko // Electron microscopy and strength of materials. – K.: I. M. Frantsevich IPM NAS of Ukraine, 2019. – **25**. – P. 8–16.
19. Relative effects of stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Jttj, Y. Yang, H. Beu, and E. P. Geoge // Acta Mater. – 2013. – **61**. – P. 2628–2636.
20. Laves phase assisted the passive behaviors of Co-free non-equiatomical CrFe–Ni–Nb eutectic high-entropy alloys / Xinliang Shi, Gong Li, Mengdi Zhang, Hanqing Xu, and Ziyang Li // J. of Alloys and Comp. – 2023. – **960**. – Article number: 170905
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170905>
21. A novel L12-strengthened multicomponent Co-rich high-entropy alloy with both high γ -solvus temperature and superior high-temperature strength / B. X. Caoa, H. J. Kong, Z. Y. Ding, S. W. Wu, J. H. Luan, Z. B. Jiao, J. Lu, C. T. Liua, and T. Yanga // Scripta Materialia. – 2021. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2021.11382
22. Barrett C. S. and Massalski T. B. Structure of metals: crystallographic methods, principles and data. – Oxford: Pergamon, 1980. – 251 p.
23. Microstructure characterization of Al-x(TiVCrMnFeCoNiCu)(100-x) high-entropy alloy system with multi-principal elements / Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang, and G. L. Chen // Rare Metal Mater. Eng. – 2007. – **36**. – P. 2136–2139.
24. Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi highentropy alloy / M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, and M. H. Chuang // Metall Mater. Trans. A. – 2006. – **37**. – P. 1363–1369.
25. 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
26. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П. Новые методологические возможности определения механических свойств современных материалов методом автоматического индентирования // Наука та інновації. – 2010. – № 5. – С. 7–18.
27. 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.
28. Електронний ресурс. – режим доступу: <http://www.entall.imim.pl/calculator/>
29. Ming-Hung Tsai, Hao Yuan, Guangming Cheng. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy // Intermetallics. – 2013. – **33**. – P. 81–86.
30. The phase composition and mechanical properties of vacuum coatings produced from equi-atomic CrFeCoNiMn alloy / V. F. Gorban, A. A. Andreev, A. M. Chikryzhov, A. V. Kanzir, and A. V. Samelyuk // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2019. – **58**. – P. 58–63.

Одержано 05.06.2023