

УДК 620.178.152:669.265.295

ВЛАСТИВОСТІ ЕКВІАТОМНИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ФАЗ ЛАВЕСА ТИПУ C14

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

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

Досліджено низку високоентропійних сплавів (ВЕС) і встановлено умови отримання фази Лавеса типу C14. Оцінено вплив електронної концентрації хімічних елементів на її вміст, а також твердість і модуль пружності твердорозчинних ВЕС з ОЦК та ГЦК ґратками. Виявлено, що зниження параметрів кристалічної ґратки отриманої фази призводить до підвищення твердості і модуля пружності сплавів.

Ключові слова: високоентропійні сплави, фаза Лавеса типу C14, ентальпія змішування, твердість, модуль пружності, дисторсія.

Based on the results of studies of a number of high-entropy alloys (HEA), the conditions for the formation of Laves phases of type C14 were established. The influence of the electronic concentration of chemical elements on its content, as well as the hardness and modulus of elasticity of hard-soluble HEA with BCC and FCC lattices was estimated. It is found that a decrease in the parameters of the crystal lattice of the obtained phase leads to an increase in hardness and elastic modulus of alloys.

Keywords: high-entropy alloys, Laves phase of type C14, mixing enthalpy, hardness, elastic modulus, distortion.

Вступ. Високоентропійні сплави (ВЕС) за своєю природою є термодинамічно стійкішими і міцнішими порівняно з традиційними сплавами на основі твердих розчинів [1–3] та містять п'ять і більше елементів з вмістом кожного 5...35 at.%. Такий склад забезпечує підвищений рівень ентропії змішування (знижену вільну енергію сплаву) у рідкому і твердому станах.

Відомо, що фазовий склад ВЕС залежить від електронної концентрації [4–7]. Водночас на їх фізико-механічні властивості впливають такі чинники: параметр ґратки [6–8], дисторсія [10–13] та ентальпія змішування [14, 15]. Різноманіття елементів дає змогу утворювати високоентропійні тверді розчини з ГЦУ, ОЦК і ГЦК ґратками [19–23], а також ВЕС на основі твердих розчинів та інтерметалідів [24–26]. Поєднання високоентропійного твердого розчину з інтерметалідами типу фази Лавеса або σ -фази дозволяє підвищувати характеристики міцності зі збереженням технологічної пластичності [27, 28].

Хімічні елементи у розплаві, які здатні утворити двокомпонентні інтерметаліди, можуть ініціювати формування на їхній основі кристалоподібних кластерів багатокомпонентної інтерметалідної фази. При цьому головним чинником формування є термодинамічна взаємодія різнорідних хімічних елементів, яку визначають їх фізичні властивості, зокрема електронна концентрація і ентальпія змішування.

Відомо, що інтерметаліди мають високу твердість, проте вони крихкі. Їх часто використовують як зміцнювальну фазу в сплавах на основі твердих розчинів. Зазвичай визначити фізико-механічні властивості високоентропійних інтерметалідних фаз досить складно. Тому сплави зі 100%-ою високоентропійною інтерме-

талідною фазою дадуть можливість визначити їх твердість та модуль пружності. Крім цього, необхідно встановити, за допомогою яких чинників можна регулювати кількісне співвідношення інтерметалідних фаз та твердого розчину, щоб одержати необхідні характеристики міцності і пластичності ВЕС у заданих температурно-силових умовах експлуатації.

Нижче досліджено умови, необхідні для утворення високоентропійної фази Лавеса типу С14, та визначено її фізико-механічні властивості.

Матеріал та методика. Вибирали хімічні елементи (табл. 1), які здатні утворювати двокомпонентні інтерметаліди типу С14, і мають близькі атомні радіуси. Електронна концентрація C_{sd} (кількість валентних електронів на атом) у цих елементах варіювалась від 3 до 11 el/at. Такі інтерметаліди типу $MgZn_2$ мають ГЦУ кристалічну ґратку з координаційним числом 12. Міжатомні відстані в ній менші, ніж у ґратках утворювальних металів, а відношення їх атомних радіусів $r_1 / r_2 = 1,04...1,68$. Інтерметаліди типу С14 мають широку область гомогенності. Їм притаманна висока твердість (7...15 GPa), крихкість і металева провідність.

Виливки ВЕС отримували з металів чистотою не менше 99,9% в атмосфері очищеного аргону електродуговим способом з невитратним вольфрамовим електродом у мідній водоохолоджуваній півсферичній ємності. Щоб гомогенізувати склад, їх переплавляли 6–7 разів.

Використовували методи рентгенофазового аналізу (дифрактометр ДРОН-УМ1 у монохроматичному CuK_α -випромінюванні). Мікротвердість H за навантаження до 3 N та “ефективний” модуль пружності E_r

визначали, згідно з міжнародним стандартом UNE EN ISO14577-1:2016, за допомогою автоматичного мікроіндентування пірамідой Берковича (прилад “Мікрон-гамма”). Для обчислення модуля пружності коефіцієнт Пуассона приймали 0,3 для всіх сплавів. Оцінювали нормовану твердість (H / E_r), яка характеризує структурний стан матеріалу [29].

Усереднені значення електронної концентрації та атомного радіуса ВЕС розраховували за правилом суміші.

Розмірну невідповідність оцінювали за формулою

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

де c_i – концентрація атомів, r_i – радіус i -го атома, r_{mix} – усереднене значення атомного радіуса ВЕС.

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

Таблиця 1. Характеристики елементів у складі досліджених ВЕС

Метал	C_{sd} , el/at	r , nm	E , GPa
Al	3	0,1431	70
Ti	4	0,1451	105
Hf	4	0,1577	80
Zr	4	0,1602	70
Nb	5	0,1429	105
V	5	0,1316	125
Ta	5	0,1430	185
Cr	6	0,1246	250
Mo	6	0,1360	310
W	6	0,1366	400
Mn	7	0,1350	198
Fe	8	0,1239	210
Co	9	0,1251	200
Ni	10	0,1245	200
Cu	11	0,1277	125

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

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування двох атомів i і j , яку розраховують за моделлю Мієдеми [30]. Значення ентальпії змішування взяті з електронного ресурсу [31].

Результати та їх обговорення. Кількість високоентропійної фази Лавеса типу C14 в досліджуваних ВЕС коливається від 34 до 100% (табл. 2). За 100% цієї фази усереднена електронна концентрація становить 6,6...7,3 el/at. При цьому є пара елементів з відмінністю в розмірах радіуса > 12%, а також присутні два елементи з ентальпією змішування меншою ніж –30 kJ/mol за сумарної від’ємної ентальпії змішування. При цьому не завжди розмірна невідповідність (дисторсія) більша 6%, а сумарна ентальпія змішування менша ніж 15 kJ/mol.

Таблиця 2. Склад високоентропійних сплавів, які містять фазу Лавеса типу C14, та їх фізико-механічні характеристики

Склад	C_{sd} , el/at	C_{C14} , %	H	E	H/E	δ , %	ΔH , kJ/mol	Параметр гратки, nm	
			GPa					a	c
AlTiZrVNbMo	4,5	35	5	166	0,03	4,66	−20,6	0,5280	0,8570
TiZrHfNbVCr	4,8	45	5,5	180	0,031	8	−3,7	0,5262	0,8528
TiZrVNbMo	4,8	34	5,5	172	0,032	5,72	−2,6	0,5233	0,8478
AlTiZrVMoNiCo	5,2	55	6	192	0,31	7,09	−30,7	0,5091	0,8248
AlTiZrNbVCu	5,3	64	6,4	166	0,038	5,91	−20,8	0,5197	0,8366
AlTiNbVCu	5,5	60	7	192	0,036	5,02	−17	0,5029	0,8147
TiZrHfNiCu	6,6	100	13	185	0,07	10,4	−27	0,4844	0,7861
AlNbCrMoFeCoNi	6,7	100	11	220	0,05	6,03	−21	0,4820	0,7841
NbTaMoWFe2Co2	7	100	12	210	0,057	6,07	12,1	0,4850	0,7871
TaCrMnCoNi	7,3	100	13	220	0,059	5,3	−13,8	0,4811	0,7820
NbTaMoW Fe3Co3	7,3	100	14	240	0,058	5,7	−11,8	0,4790	0,7775
ZrCrMnFeCoNi	7,3	100	8	180	0,044	6,11	−18,2	0,4902	0,8030
NbTaMoWFeCoNiCu	7,5	85	13	190	0,068	5,25	−7,2	0,4819	0,7880
NbCrFeCoNiCu	8,1	61	7,6	153	0,049	3,74	−6,1	0,4816	0,7829
TaCrFeCoNiCu	8,1	59	5	135	0,037	3,77	−5,7	0,4823	0,7866

Електронна концентрація впливає на кількість фази Лавеса у ВЕС неоднозначно (рис. 1). Спочатку спостерігаємо поступове зростання її вмісту в сплавах на основі ОЦК матриці, а при $6,6 < C_{\text{sd}} < 7,3$ маємо сплав на основі 100% фази C14. Подальше збільшення електронної концентрації призводить до зменшення вмісту фази Лавеса у ВЕС на основі ГЦК матриці. У зв’язку з тим, що фазі Лавеса притаманні високі твердість та модуль пружності, її вміст впливає на фізико-механічні властивості сплавів: збільшення вмісту фази Лавеса призводить до зростання модуля пружності зі 135 до 190 GPa (рис. 1b) і твердості з 5 до 13 GPa (рис. 1c). Як бачимо, вищі значення цих характеристик відповідають сплавам, які

містять 100 % фази С14. Отримані результати добре узгоджуються з відомими в літературі [32].

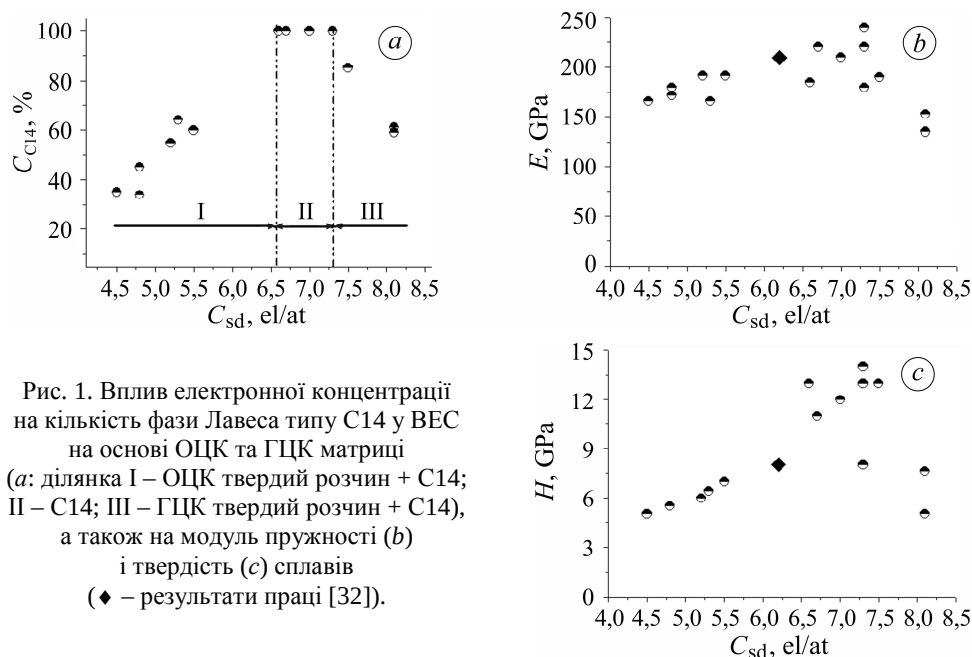


Рис. 1. Вплив електронної концентрації на кількість фази Лавеса типу С14 у ВЕС на основі ОЦК та ГЦК матриці (а: ділянка I – ОЦК твердий розчин + С14; II – С14; III – ГЦК твердий розчин + С14), а також на модуль пружності (b) і твердість (c) сплавів (♦ – результати праці [32]).

Fig. 1. Influence of electronic concentration on the number of Laves phase of type C14 in high-entropy alloys based on BCC and FCC matrix (a: section I – BCC solid solution + C14; II – C14; III – FCC solid solution + C14), as well as on the elastic modulus (b) and hardness (c) of alloys (♦ – data of [32]).

Для твердорозчинних ВЕС відома залежність твердості та модуля пружності від параметрів ґратки [7, 8]. Подібну залежність спостерігали також для литих високоентропійних карбідів [33].

Як бачимо (рис. 2), що менші параметри ґратки фази Лавеса типу С14, то вищі модуль пружності та твердість сплаву. Це підтверджує, що в високоентропійних матеріалах утворюються нові взаємозв'язки між параметрами ґратки та фізико-механічними властивостями.

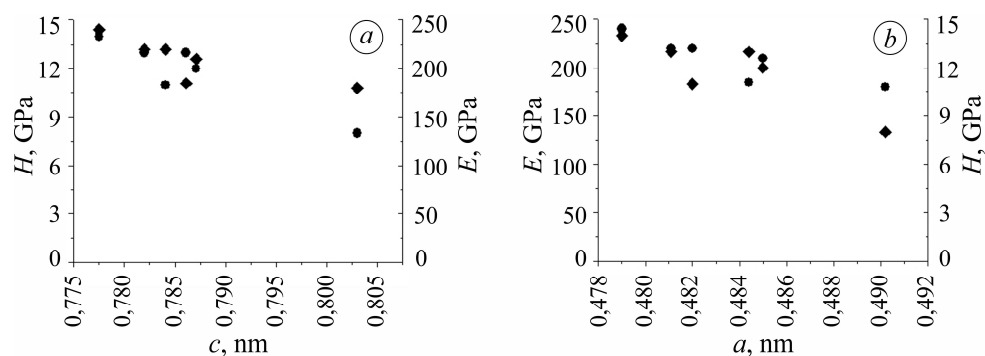


Рис. 2. Залежність твердості (•) та модуля пружності (♦) від параметрів ґратки c (a) та a (b) високоентропійної фази Лавеса типу С14.

Fig. 2. Dependence of hardness (•) and elastic modulus (♦) on the lattice parameters c (a) and a (b) high-entropy Laves phases of type C14.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що необхідними умовами для утворення 100%-ої високоентропійної фази Лавеса C14 є електронна концентрація високоентропійного сплаву 6,6...7,3 el/at, наявність пари елементів з відмінністю у радіусі атомів > 12%, присутність у сплаві двох елементів з ентальпією змішування менше –30 kJ/mol, сумарна ентальпія змішування з від’ємним значенням. Показано, що зниження параметрів кристалічної ґратки фази C14 призводить до підвищення твердості та модуля пружності ВЕС. Виявлено, що вміст фази Лавеса C14 у твердорозчинних ВЕС, які мають ОЦК та ГЦК кристалічні ґратки, залежить від електронної концентрації хімічних елементів.

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetalllic cocktails // *Current Sci.* – 2003. – **85**. – P. 1404–1406.
2. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. Chang, P. Knight, and A. Vincent // *Mater. Sci. and Eng.* – 2004. – **A 375**. – P. 213–218.
3. 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, and T. T. Shun // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – **6**. – P. 299–303.
4. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys / Sheng Guo, Chun Ng, Jian Lu, and C. T. Liu // *J. of Appl. Phys.* – 2011. – **109**, № 10. – Article number 103505.
5. Yang X. and Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – **132**. – P. 233–238.
6. 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**. – P. 607–611.
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. Gorban V. F., Firstov S. A., and Krapivka M. O. The influence of different factors on physico-mechanical properties of high entropy alloys with fcc lattice // *Materials Science.* – 2023. – **59**, № 2. – P. 145–151.
9. 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.
10. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high entropy alloys / F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E. P. George // *Acta Mater.* – 2013. – **61**. – P. 2628–2638.
11. Miracle D. B. and Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* – 2017. – **122**. – P. 448–511.
12. Effect of lattice distortion on solid solution strengthening of BCC high-entropy alloys / Z. Wang, Q. Fang, J. Li, B. Liu, and Y. Liu // *Mater. Sci. Technol.* – 2018. – **34**. – P. 349–354.
13. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy / C. Lee, G. Song, M. C. Gao, R. Feng, P. Chen, J. Brechtel, Y. Chen, K. An, W. Guo, J. D. Poplawsky, S. Li, A.T. Samaei, W. Chen, A. Hu, H. Choo, P. K. Liaw // *Acta Mater.* – 2018. – **60**. – P. 158–172. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.08.053
14. Lattice-distortion dependent yield strength in high entropy alloys / Li Li, Qihong Fang, Jia Li, Bin Liu, Yong Liu, and Peter K. Liaw // *Mater. Sci. and Eng.: A.* – 2020. – **784**. – Article number 139323. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139323
15. Роль энтальпии смешения в формировании физико-механических свойств твердоразтворных высокоэнтропийных сплавов / В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов, Д. В. Куриленко // *Електронна мікроскопія і міцність матеріалів.* – 2019. – № 25. – С. 8–16.
16. Effect of Sc and Y addition on the microstructure and properties of HCP-structured high-entropy alloys / Tiandang Huang, Hui Jiang, Yiping Lu, Tongmin Wang, and Tingju Li // *Appl. Phys. A.* – 2019. – **125**. – Article number 180. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2484-1>
17. High-entropy alloys with hexagonal close-packed structure in Ir₂₆Mo₂₀Rh_{22.5}Ru₂₀W_{11.5} and Ir_{25.5}Mo₂₀Rh₂₀Ru₂₅W_{9.5} alloys designed by sandwich strategy for the valence electron con-

- centration of constituent elements in the periodic chart / Akira Takeuchi, Takeshi Wada, and Hidemi Kato // *Materials Transactions*. – 2019. – **60**, № 8. – P. 1666–1673.
18. *Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy* / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. F. Woodward // *J. Alloys Compounds*. – 2011. – **509**, № 20. – P. 6043–6048.
 19. *Senkov O. N. and Woodward C. F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy* // *Mater. Sci. and Eng.: A*. – 2011. – **529**. – P. 311–320.
 20. *Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy* / F. J. Wang, Y. Zhang, G. L. Chen, and H. A. Davies // *J. Eng. Mater. Technol.* – 2009. – **131**. – Article number 034501.
 21. *Shun T. T. and Du Y. C. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy* // *J. of Alloys and Compounds*. – 2009. – **479**. – P. 157–160.
 22. *Kim H. S. and Praveen S. High-entropy alloys: potential candidates for high-temperature applications* // *Adv. Eng. Mater.* – 2017. – P. 20. DOI: 10.1002/adem.201700645
 23. *Yang X. and Zhang Y. Cryogenic resistivities of NbTiAlVTaLa_x, CoCrFeNiCu and CoCrFeNiAl high entropy alloys* // *Adv. Mater. Process.* – 2011. – **2010**. – P. 51–54.
 24. *Effect of C14 Laves/BCC on microstructure and hydrogen storage properties of (Ti_{32.5}V_{27.5}Zr_{7.5}Nb_{32.5})_{1-x}Fe_x (x = 0.03, 0.06, 0.09) high entropy hydrogen storage alloys* / Jian Liang, Guanglong Li, Xin Ding, Yue Li, Zhen Wen, Tong Zhang, and Yingdong Qu // *J. of Energy Storage*. – 2023. – **73**. – P. 108852. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108852>
 25. *A promising new class of high-temperature alloys: eutectic high-entropy alloys* / Yiping Lu, Yong Dong, Sheng Guo, Li Jiang, Huijun Kang, Tongmin Wang, Bin Wen, Zhijun Wang, Jinchuan Jie, Zhiqiang Cao, Haihui Ruan, and Tingju Li // *Scientific reports*. – 2014. – **4**. – Article number 6200. DOI: 10.1038/srep06200
 26. *High mixing entropy bulk metallic glasses* / X. Q. Gao, K. Zhao, H. B. Ke, D. W. Ding, W. H. Wang, and H. Y. Bai // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2011. – **357**. – P. 3557–3560.
 27. *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 Compounds*. – 2023. – **960**. – P. 170905. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170905>
 28. *A novel L1₂-strengthened multicomponent Co-rich high-entropy alloy with both high γ' -solvus temperature and superior high-temperature strength* / B. X. Cao, 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. – **199**. – Article number 113826. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113826>
 29. *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.
 30. *Miedema A. R., de Chatel P. F., and de Boer F. R. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model* // *Physica B+C*. – 1980. – **100**, № 1. – P. 1–28.
 31. *Електронний ресурс*. – Режим доступу: <http://www.entall.imim.pl/calculator/>
 32. *A low-density high-entropy dual-phase alloy with hierarchical structure and exceptional specific yield strength* / Yasong Li, Wei-Bing Liao, Huaican Chen, Jamieson Brecht, Wenli Song, Wen Yin, Zhanbing He, Peter K. Liaw, and Yong Zhang // *Science China Materials*. – 2023. – **66**, № 2. – P. 780–792.
 33. *Refractory and ceramic materials mechanical and tribological properties of cast monocarbides and multicomponent high-entropy carbides* / V. F. Horban, M. O. Krapivka, S. O. Firsov, O. M. Myslyvchenko, I. M. Zakiev, and A. O. Samelyuk // *Metal Ceramics*. – 2023. – **62**. – P. 58–65.

Одержано 22.11.2023