

Роль энтальпии смешения в формировании физико-механических свойств твердорастворных высокоэнтропийных сплавов

В. Ф. Горбань*, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов, Д. В. Куриленко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
03142, Киев, Украина, ул. Кржижановского, 3

*E-mail: gorban1944@ukr.net

Анализ твердых растворов высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с ОЦК и ГЦК решетками позволил установить влияние энтальпии смешения на их физико-механические свойства. Выявлено, что смещение характеристик энтальпии смешения в сторону отрицательных значений в твердых растворах как с ОЦК, так и с ГЦК решетками способствует уменьшению параметра решетки a , как следствие, увеличению твердости, модуля упругости и нормированной твердости. На основании найденных соотношений между такими факторами, как энтальпия смешения, размерное несоответствие, нормированная твердость, модуль упругости и параметр решетки, предложены уравнения для определения модуля упругости и твердости в ВЭС на основе ОЦК решетки.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, энтальпия смешения, размерное несоответствие, нормированная твердость, модуль упругости, параметр решетки.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) привлекают все больше внимания исследователей благодаря высоким характеристикам прочности и термостабильности [1—7]. Наличие элементов с различными атомными радиусами и температурой плавления оказывает существенное влияние на их физико-механические свойства [8—11].

Для определения физико-механических характеристик ВЭС используют два параметра, один из которых учитывает влияние размерного несоответствия между атомами различных сортов, а другой — характер и силу межатомного взаимодействия. Различие в размерах атомов формирует искажения в кристаллической решетке. Значит, размерный параметр будет отражать уровень запасенной упругой энергии. Характер и сила межатомных химических связей напрямую связаны с энтальпией кристаллической решетки. Поэтому вторым важным параметром для формирования решетки сплава является энтальпия смешения.

Однако в литературе отсутствуют работы, посвященные влиянию энтальпии смешения и размерного несоответствия на физико-механические характеристики ВЭС на основе твердых растворов.

Цель данной работы — на основании исследования группы твердорастворных ВЭС с ОЦК и ГЦК решетками выявить влияние суммарной энтальпии смешения и размерного несоответствия на их физико-механические характеристики.

Материалы и методы

Выбор твердорастворных ВЭС с ОЦК и ГЦК решетками проводили на основе расчета их электронной концентрации в соответствии с данными

© В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов, Д. В. Куриленко, 2019

работы [12]. Плавку слитков осуществляли в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слитки переплавляли 6—7 раз для гомогенизации состава, после чего охлаждали непосредственно на подине со скоростью 100—200 °C/c).

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1 в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении); твердость $H_{\text{ГТ}}$, контактный модуль упругости E_r определяли в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E) с помощью автоматического микроиндентирования (прибор “Микрон-гамма”) пирамидой Берковича.

Расчет “теоретического” параметра электронной концентрации (количества валентных электронов на атом C_{sd}) и “теоретического” параметра температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) проводили по правилу смеси (закон Вегарда [13]): $x = \sum c_i x_i$ (c_i — концентрация данного сорта атомов; x_i — электронная концентрация для данного сорта атомов в сплаве).

Величину энтальпии смешения рассчитывали как линейную комбинацию энергий взаимодействия между парами атомов, входящих в сплав, по формуле

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

где H_{ij}^{mix} — энтальпия смешения двух атомов i и j , рассчитываемая в рамках модели Миедемы [14]. Данные для H_{ij}^{mix} и последующего расчета ΔH взяты из работы [15].

Полученные результаты и их обсуждение

Выбор ВЭС на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками для исследования влияния энтальпии смешения на их физико-механические свойства обусловлен возможностью использования правила смесей для расчетов [13]. Характеристики элементов, входящих в состав исследованных высокоэнтروпийных сплавов на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками, представлены в табл. 1, расчетные и полученные в эксперименте характеристики — в табл. 2.

На рис. 1 приведена зависимость уровня энтальпии смешения в высокоэнтропийных сплавах на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками от усредненной электронной концентрации. Видно, что с ростом электронной концентрации характер изменения энтальпии смешения для высокоэнтропийных сплавов на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками различается. Для высокоэнтропийных сплавов на основе твердых растворов с ОЦК решеткой энтальпия смешения смещается в сторону отрицательных значений, а для высокоэнтропийных сплавов на основе твердых растворов с ГЦК решеткой — в сторону положительных значений.

В то же время, как видно на рис. 2, в высокоэнтропийных сплавах на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками происходит увеличение твердости со смещением значений энтальпии смешения в сторону отрицательных значений.

Подобное влияние энтальпии смешения в твердых растворах ВЭС с ОЦК и ГЦК решетками оказывает и на характеристики их модуля

Т а б л и ц а 1. Характеристики элементов, входящих в состав исследованных высокоэнтروпийных сплавов

Металл	C_{sd} , эл/ат.	r , нм	$T_{пл.}$, °C	E , ГПа
Fe	8	0,1239	1536	210
Ni	10	0,1245	1453	200
Cr	6	0,1246	1875	250
Co	9	0,125	1493	200
Cu	11	0,1275	1083	125
Mn	7	0,1350	1244	198
V	5	0,1314	1950	125
Mo	6	0,1361	2620	310
W	6	0,1368	3395	400
Re	7	0,1373	3180	460
Nb	5	0,1426	2468	105
Ta	5	0,1427	2996	185
Al	3	0,1431	660	70
Ti	4	0,1460	1668	105
Hf	4	0,1577	2222	80
Zr	4	0,1599	1855	70

упругости (рис. 3). С уменьшением энтальпии смешения в сторону отрицательных значений отмечается тенденция к увеличению модуля упругости в твердых растворах ВЭС как с ОЦК, так и с ГЦК решетками. Таким образом, можно констатировать, что энтальпии смешения при смещении ее величины в твердых растворах приводят к повышению как приведенного модуля упругости, так и твердости.

Наблюдается также и рост нормированной твердости при смещении в сторону отрицательных значений энтальпии смешения в твердых растворах ВЭС с ОЦК и ГЦК решетками (рис. 4). Это, вероятно, вызвано тем, что на характеристики твердости, модуля упругости и нормированной твердости оказывают влияние такие факторы, как размерное несоответствие и энтальпия смешения. Как показано в работах [16, 17], параметр решетки в твердых растворах ВЭС существенно влияет на физико-механические свойства. На рис. 5 видно, что с увеличением размерного несоответствия параметр решетки увеличивается.

С учетом найденных соотношений между такими факторами, как энтальпия смешения, размерное несоответствие, нормированная твердость, модуль упругости и параметр решетки, предложены уравнения для определения модуля упругости и твердости в ВЭС на основе твердых растворов с ОЦК решеткой:

$$E_{\text{состава}} = E_{\text{усредненный}} [1 - \{3,6(a_{\text{усредненный}} - a_{\text{сам.туг.металл}} / a_{\text{усредненный}})\}], \quad (2)$$

где $E_{\text{усредненный}}$ — модуль, рассчитанный за правилом Вегарда; $a_{\text{усредненный}}$ — параметр решетки, рассчитанный за правилом Вегарда; $a_{\text{сам.туг.металл}}$ — параметр решетки самого тугоплавкого металла в сплаве. Определив

Т а б л и ц а 2. Состав высокоэнтропийных сплавов на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками и некоторые их характеристики, полученные в результате исследований и расчетов

Состав	C_{ed} , эл/ат.	ΔH , кДж/ моль	a , нм	H , ГПа	E_r , ГПа	H/E_r
TiZrHfNbTa	4,4	2,81	0,3477	3,8	88	0,043
TiZrVNbHf	4,4	0,16	0,3422	4,1	86	0,047
TiZrVNbTa	4,6	0,32	0,3346	4,6	117	0,039
TiZrHfNbTaW	4,6	-2,04	0,3382	6,0	130,	0,046
TiZrHfVNbTa	4,5	0,84	0,3406	4,4	105	0,042
TiZrVNbHfMo	4,6	-2,0	0,3378	4,8	110	0,044
TiZrHfVNbTaMo	4,7	-1,4	0,33260	5,1	110	0,046
TiZrNbHfTaW	4,7	-3,4	0,3373	5,3	120	0,044
TiZrHfNbTaVWCr	4,8	-4,7	0,3301	6,6	150	0,044
TiZrHfNbRe	4,8	-16,9	0,3449	4,4	95	0,046
TiZrNbTaMo	4,8	-2,3	0,3324	5,9	150	0,039
TiZrVNbTaMo	4,8	-2,08	0,3322	4,6	115	0,040
AlTiVCrNbMo	4,8	-13,4	0,3185	6,8	178	0,038
VNbTaCrW,	5,4	-5,25	0,3148	5,4	105	0,050
VNbTaMoW	5,4	-16	0,3269	7,5	176	0,043
TiZrVNbRe	5	-16	0,3329	6	169	0,035
TiVNbCrMo	5,2	-3,1	0,3159	6,8	185	0,037
VNbTaMoCr	5,4	-3,4	0,3149	8,4	182	0,046
VTaMoWCr	5,6	-3,6	0,3182	10	210	0,047
ReMoWNbTa	5,8	-13,1	0,3229	9,2	255	0,030
AlTiVCrMnFeCoNi	6,5	-20,3	0,3044	8,7	160	0,053
AlVCrMoMnFeCo	6,8	-14,1	0,3046	7,2	155	0,046
FeCoNiCrVAl	6,8	-18	0,2988	7,2	150	0,047
AlVCrMnFeCoNi	6,8	-18,3	0,3004	7,6	150	0,049
FeCoNiAlCr	7,2	-15,4	0,2976	5,8	178	0,031
CrFeCoNiAl _{0,3}	7,8	-8,6	0,3591	3,4	154	0,022
MnFeCoNiCr	8	-4,22	0,3603	2,4	131	0,018
CrFeCoNi ₃ VMn	8,1	-8,48	0,3597	5,1	142	0,036
CrFeCo ₂ Ni ₃ VMn	8,2	-7,92	0,3583	5,1	150	0,032
CrFeCoNiMnCu _{0,5}	8,2	-0,48	0,3622	3,3	105	0,031
CrFeCoNi ₂ VMn	7,8	-8,2	0,3592	3,6	131	0,027
CrFeCoNiMnCu	8,5	1,79	0,3644	3,2	102	0,031
CrFeCoNiMnCu ₂	8,8	4,54	0,3632	2,8	98.	0,029
CrFeNiCoCu	8,8	3,42	0,3593	2,4	140	0,017
AlFeCoNi ₃ Cu	8,7	-9,11	0,3598	3,8	100	0,038
MnFeCoNiCu	9,0	5	0,3626	4,0	130	0,030
CrFeCoNiMnCu ₃	9,1	5,88	0,3644	2,6	96	0,027

Примечание. C_{ed} — количество электронов на внешней орбитали, расчет; ΔH — энтальпия смешения; a — период решетки, эксперимент.; H — твердость; E_r — контактный модуль упругости; H/E_r — нормированная твердость, расчет.

модуль упругости высокоэнтропийного сплава выбранного состава, можно рассчитать и его твердость по формуле

$$H_{\text{состава}} = E_{\text{состава}} [0,045 + (0,00052\Delta H) + (0,0013\Delta a/a)], \quad (3)$$

где ΔH — величина энтальпии смешения; $\Delta a/a$ — величина размерного несоответствия.

Проведенные расчеты твердости по формуле (3) показали неплохое совпадение результатов (рис. 6).

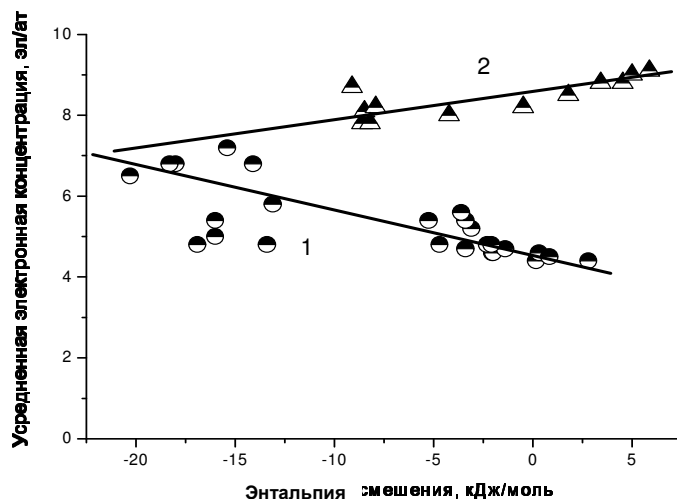


Рис. 1. Зависимость уровня энтальпии смешения в высокоэнтропийных сплавах на основе твердых растворов с ОЦК (1) и ГЦК (2) решетками от усредненной электронной концентрации.

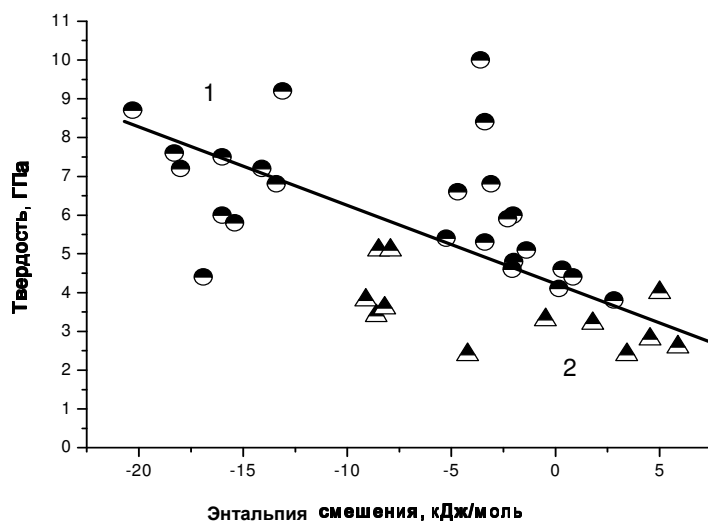


Рис. 2. Влияние энтальпии смешения в твердых растворах с ОЦК (1) и ГЦК (2) решетками на твердость.

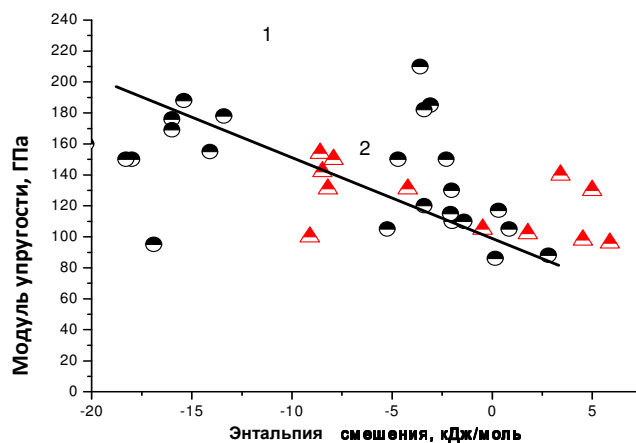


Рис. 3. Влияние энтальпии смешения в твердых растворах с ОЦК (1) и ГЦК (2) решетками на модуль упругости.

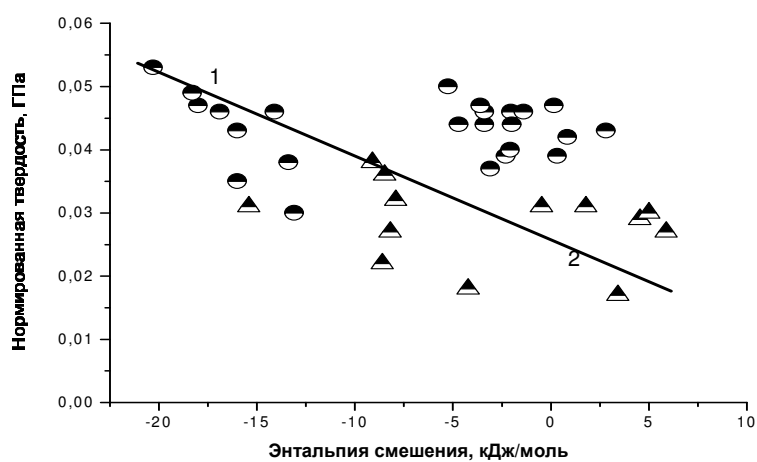


Рис. 4. Влияние энтальпии смешения в твердых растворах с ОЦК (1) и ГЦК (2) решетками на нормированную твердость.

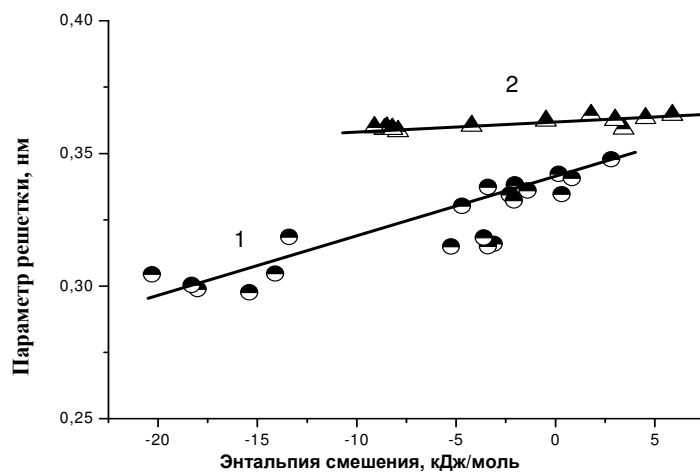


Рис. 5. Влияние энтальпии смешения на параметр ОЦК (1) и ГЦК (2) решеток в твердых растворах высокоэнтروпийных сплавов.

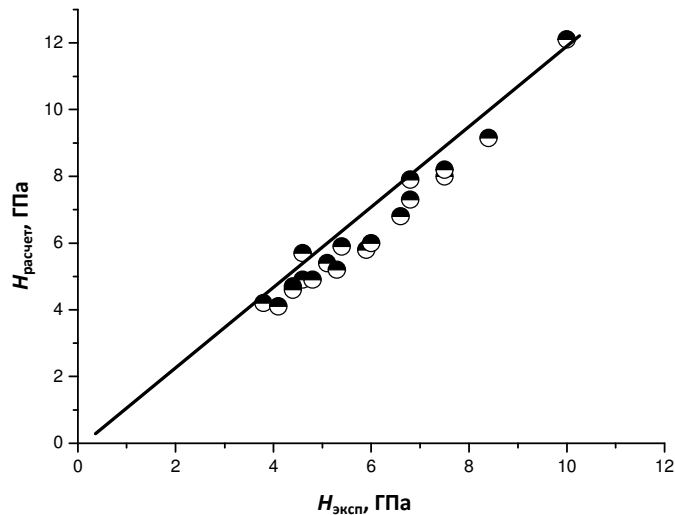


Рис. 6. Данные твердости, полученные расчетом и экспериментально.

Выводы

Установлено влияние энтальпии смешения на физико-механические свойства ВЭС на основе твердых растворов с ОЦК и ГЦК решетками. Выявлено, что смещение характеристик энтальпии смешения в сторону отрицательных значений в твердых растворах с ОЦК и ГЦК решетками способствует уменьшению параметра решетки и, как следствие, увеличению твердости, модуля упругости и нормированной твердости.

С увеличением электронной концентрации в твердых растворах ВЭС с ОЦК решеткой энтальпия смешения снижается в сторону отрицательных значений, а для твердых растворов ВЭС с ГЦК решеткой имеет место увеличение уровня энтальпии смешения.

На основании найденных соотношений между такими факторами, как энтальпия смешения, размерное несоответствие, нормированная твердость, модуль упругости и параметр решетки, предложены уравнения для определения модуля упругости и твердости в ВЭС на основе твердых растворов с ОЦК решеткой.

Список литературы

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Engineering Mater.* 2004. Vol. 6, No. 5. P. 299–303.
2. Murty B.S., Jien-Wei Yeh, Ranganathan S. *High Entropy Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd (Verlag). 2014. 204 p. ISBN 978-0-12-800251-3.
3. Brian Cantor. Multicomponent and high entropy alloys. *Entropy*. 2014. Vol. 16. P. 4749–4768; doi: 10.3390/e16094749.
4. Zhang Y., Zhou Y.J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys. *Mater. Sci. Forum*. 2007. No. 561–565. P. 1337–1339.
5. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Даниленко Н.И., Карпец М.В. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах. *Современные проблемы физического материаловедения*. К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2008. Вып. 17. С. 126–139.

6. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов. *Композиты и наноматериалы*. 2011. № 2. С. 5–20.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс наноматериалов с уникальными свойствами на основе многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов. *Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур*. Харьков : НФТЦ МОНМС, 2011. С. 186–191.
8. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В. Высокотемпературные механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов с объемной нанокристаллической структурой. *Деформация и разрушение материалов и наноматериалов*. М. : ИМЕТ РАН, 2011. С. 396–398.
9. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой. *Композиты и наноматериалы*. 2012. № 3. С. 48–65.
10. Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ткач В.Н., Ковыляев В.В., Горбань В.Ф., Карпец М.В. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. *Деформация и разрушение материалов*. 2013. № 2. С. 9–16.
11. Anil Kumar Singh, Nitesh Kumar, Akanksha Dwivedi, Anandh Subramaniam. Geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys. *Intermetallics*. 2014. **53** 112e119, www.elsevier.com/locate/intermet
12. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Карпец М.В., Печковский С.П. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных эквиатомных сплавов. *Порошковая металлургия*. 2015. № 9/10. С. 126–133.
13. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms. *Zeitschrift fur Physik*. 1921. Vol. 5, No. 1. P. 17–26.
14. Miedema A.R., P.F. de Chatel, F.R. de Boer. Cohesion in alloys – fundamentals of a semi-empirical model. *Physica*. 1980. 100BC, No. 1. P. 11–28.
15. <http://www.entall.imim.pl/calculator/>
16. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы — электронная концентрация—фазовый состав—параметр решетки—свойства. *Физика металлов и металловедение*. 2017. Т. 118, № 8. С. 1–13.
17. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Куриленко Д.В. Роль различных параметров в формировании физико-механических свойств высокоэнтропийных сплавов с ОЦК решеткой. *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119, № 5. С. 504–509.

Роль ентальпії змішування в формуванні фізико-механічних властивостей твердорозчинних високоентропійних сплавів

В. Ф. Горбань, М. О. Кропивка, С. О. Фірстов, Д. В. Куриленко

Аналіз високоентропійних сплавів на основі твердих розчинів з ОЦК і ГЦК ґратками дозволив встановити вплив ентальпії змішування на фізико-механічні властивості. Виявлено, що зміщення характеристик ентальпії змішування в бік негативних значень в твердих розчинах з ОЦК і ГЦК ґратками сприяє зменшенню параметра ґратки та, як наслідок, збільшенню твердості, модуля пружності і нормованої твердості. На підставі знайдених співвідношень між такими факторами, як ентальпія змішування, розмірна невідповідність, нормована твердість, модуль пружності і параметр ґратки, запропоновано рівняння для

визначення модуля пружності і твердості в ВЕС на основі твердих розчинів з ОЦК ґраткою.

Ключові слова: високоентропійні сплави, ентальпія змішування, параметр ґратки, твердість, модуль пружності, нормована твердість.

The role of mixing enthalpy in the formation of physicomechanical properties of solid solution highly entropic alloys

V. F. Gorban, N. A. Krapivka, S. A. Firstov, D. V. Kurylenko

The article investigated 37 highly entropic alloys based on BCC and FCC lattices of predominant eviatomic composition. The ingots were obtained by electric arc melting in an atmosphere of purified argon with a non-consumable tungsten electrode on a copper water-cooled hearth in a hole having a hemisphere geometry. The obtained ingots were remelted 6—7 times to homogenize the composition, after which they were cooled directly on the hearth at a speed of 100—200 °C/sec). Using instrumental indentation, the values of hardness and reduced modulus of elasticity are established. Using X-ray phase analysis, the phase composition and lattice parameter are established. The values of the averaged electron concentration, distortion, normalized hardness, and enthalpy of mixing are determined by calculation. The paper presents the characteristics of the elements included in the composition of the investigated highly entropic alloys based on solid solutions with BCC and FCC lattices. Based on the data obtained, the enthalpy of mixing in high-entropy alloys based on solid solutions with BCC and FCC lattices depends on the averaged electron concentration. For highly entropic alloys based on solid solutions with a bcc lattice, the enthalpy of mixing shifts toward negative values with increasing average electron concentration. And for high-entropy alloys based on solid solutions with an FCC lattice — in the direction of positive values. The effect of mixing enthalpy on the physicomechanical properties of solid solutions with BCC and FCC lattices has been established.

Keywords: high-entropy alloys, enthalpy of mixing, lattice parameter, hardness, elastic modulus, normalized hardness.