

УДК 532; 536; 537
PACS 65.20.-w; 72.15.-v

ГУСТИНА І МОЛЯРНИЙ ОБ'ЄМ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

В. Склярчук, Ю. Плевачук, І. Штаблавий, А.
Якимович, М. Дуфанець

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

У широкому температурному діапазоні рідкого стану досліджено густину високоентропійних сплавів AlCoCrCuFeNi , AlCoCuFeNi та CrCoCuFeNi , а також чотирикомпонентних сплавів AlCoCuFe та AlCoCrNi . Вимірювання проведено безконтактним методом, що поєднує електромагнітну левітацію та оптичну дилатометрію. Проаналізовано температурні та композиційні залежності густини і обчислено молярний надлишковий об'єм.

Ключові слова: високоентропійні сплави, густина, молярний об'єм, металеві розплави

1 Вступ

Високоентропійні сплави (ВЕС), які мають високі експлуатаційні характеристики, на даний час досить інтенсивно досліджуються. Ці сплави містять 5 і більше металевих елементів в еквіатомному чи близькому до еквіатомного співвідношенні та називаються високоентропійними, оскільки мають високу конфігураційну ентропію змішування ($S_{mix} > 11$ Дж/моль/К) в рідкому стані порівняно з традиційними сплавами [1–3]. Дослідження властивостей ВЕС показали, що вони володіють покращеними механічними властивостями і мають перспективу практичного застосування, зокрема як корозійностійкі та зносостійкі покриття (і, як наслідок, низьку енергію Гіббса), фази, утворені на основі твердих розчинів, є більш стабільними, ніж інтерметалеві сполуки. Сплави з такою структурою мають покращені механічні й електрохімічні характеристики (високу твердість, міцність, зносостійкість, стійкість до окислення, корозії тощо). Завдяки цим властивостям виникає перспектива використовувати ВЕСи як покриття на інструменти, пресформи та як дифузійні бар'єри і магнітнотривкі плівки. Такі перспективні властивості високоентропійних сплавів пов'язані з повільною дифузією атомів у багатокомпонентній елементній матриці, сильним спотворенням ґратки, яке виникає внаслідок різниці атомних радіусів складових елементів сплаву, та взаємодією між елементами у фазах на основі твердих розчинів.

Проте, у всіх цих роботах багатокомпонентні високоентропійні еквіатомні або близькі до еквіатомних сплави досі вивчені ще недостатньо. Проводилось, в основному, вивчення фазового складу, мікроструктурних і морфологічних особливостей деяких різних за хімічним складом литих високоентропійних сплавів. Для цього використовували насамперед методи скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської спектроскопії, а також вимірювання деяких фізико-механічних властивостей. Суттєво стримує розвиток фундаментальних уявлень про високоентропійні сплави, а також не дає можливості знайти нові сфери практичного застосування відсутність єдиної думки про природу явищ та фізичних процесів у цих сплавах, їхню структуру у рідкому стані і її трансформацію при охолодженні, а також механізми та послідовності структурно-фазових перетворень під час кристалізації. Саме в рідкому стані відбуваються процеси формування атомарних розчинів і тому саме у цьому початковому випадку зародження структури найлегше впливати на неї і змінювати у потрібному напрямі.

Густина, як одна з теплофізичних структурно-чутливих властивостей відіграє важливу роль у процесі кристалізації. Наприклад, густина дає важливу інформацію для надійного моделювання різних промислових металургійних процесів. За експериментальними даними густини можна знайти молярний об'єм та надлишковий молярний об'єм. Слід зазначити, що надлишковий молярний об'єм є одним з основних параметрів змішування. На жаль, загального правила, за яким можна було б передбачити, чи є він позитивним, негативним, а чи нульовим, не існує. Проте, виявлено, що сильно змішані системи з негативною енергією Гіббса, як правило, виявляють негативний надлишковий об'єм, тоді як системи з розшаруванням з позитивною надлишковою енергією Гіббса демонструють позитивний надлишковий об'єм. Для сплавів, які складаються з хімічно подібних компонентів, надлишковий об'єм майже рівний нулю. Метою цього дослідження було отримання температурної залежності густини та молярного об'єму розплавів високоентропійного сплаву AlCoCrCuFeNi та чотири- та п'ятикомпонентних сплавів на його основі з еквіатомними складами. Важливо було встановити, чи надлишковий молярний об'єм, наявний у сплавах потрійних підсистем [4, 5], зменшується або навіть зникає зі збільшенням кількості компонентів сплаву. Передбачається, що підвищення температури приводить до зникнення надлишкових властивостей через більшу величину ентропії, коли долається хімічна взаємодія між атомами. У випадку високоентропійних сплавів більш високе значення ентропії досягається збільшенням кількості компонентів.

2 Експериментальна частина

Густина досліджено методом електромагнітної левітації, за допомогою якого вимірювання проведено безконтактним методом в атмосфері інертного газу. Температуру вимірювали за допомогою пірометра, а зображення зразка аналізували з використанням цифрової відеокамери високої роздільної здатності. На цій установці густина рідких металів вимірюються методом оптичної дилатометрії [6]. Зразки позиціонували і розплавляли електромагнітними полями. Об'єм зразка вимірюно методом "тіньового зображення" у паралельному розширеному лазерному промені [7]. Температуру зразка вимірювали інфрачервоним пірометром. Температуру повторно

калібрували для кожного зразка по відношенню до температури ліквідусу, взятої з даних диференційно-термічного аналізу. Температуру регулювали шляхом ретельного охолодження зразка в ламінарному потоці газу Ar або He, який пропускався знизу через керамічну трубку. Точність пірометричних вимірювань становить $\pm 10\text{--}15$ К.

Зразки готували методом дугового плавлення відповідних кількостей металів, наданих компанією Alfa Aesar, а саме Al (99,999%), Co (99,995%), Cr (99,995%), Cu (99,995%), Fe (99,995%) і Ni (99,999%). Перед вимірюванням кожний зразок плавили в процесі левітації, щоб отримати однорідний сплав. Потім поверхню затверділого зразка механічно очищали та промивали пропанолом. Зразки завжди спочатку нагрівали до найвищої експериментальної температури, після чого починали вимірювання.

Дослідження сплавів у рідкій фазі пов'язане з експериментальними труднощами внаслідок великої різниці у температурах плавлення Al та інших складових елементів. Передбачалося, що Al може випаровуватися під час вимірювань, що призведе до зміни складу зразка та забруднення оптичного шляху. Тому, щоб виключити можливі відхилення в значеннях густини, вимірювали декілька зразків з аналогічним складом. Крім того, кожний зразок зважували до та після експериментів. Якщо зразок втрачав понад 0,1% від початкової маси, вимірювання не брали до уваги. Загальна похибка вимірювань густини оцінено як $\Delta\rho/\rho = 1\%$ [6]. Оскільки похибка маси, $\Delta m/m$, становить близько 0,1%, основним джерелом похибок є визначення об'єму $\Delta V/V$, що пов'язано з калібруванням цифрових зображень, яке становить порядку 1%. Похибка температури зумовлена невизначеністю температурної залежності коефіцієнта випромінювання і оцінюється приблизно як $\pm 5\text{--}10$ К.

Зображення проаналізовано в реальному часі за допомогою спеціального алгоритму. Алгоритм використовує просторовий оператор $|\partial/\partial x| + |\partial/\partial y|$ для обробки країв картинки. Ці краєві точки x_{edge} виражено в полярних координатах відносно центру краплі, (x_0, y_0) :

$$x_{edge} \rightarrow R(\varphi) \quad (1)$$

де R - радіус, φ - полярний кут.

Основна трудність у аналізі густини полягає в тому, що поверхня розплавленого зразка зазнає осциляцій. Тому кожне зображення має відхилення від форми ідеальної рівноваги. Отже, для визначення об'єму недостатньо краєвих точок, отриманих з одиничного зображення. Оскільки амплітуда цих осциляцій є малою порівняно з середнім діаметром зразка, то рівноважна форма може бути отримана усередненням $R(\varphi)$ багатьох картинок (1000 або більше).

Усереднена крайова крива апроксимована поліномами Лежандра P_i (i - порядок ≤ 6):

$$\langle R(\varphi) \rangle = \sum_{i=0}^6 a_i P_i(\cos(\varphi)) \quad (2)$$

Припускаючи, що зразок має осьову симетрію, об'єм визначено як:

$$V_p = \frac{2}{3}\pi \int_0^\pi \langle R(\varphi) \rangle^3 \sin(\varphi) d\varphi \quad (3)$$

де V_p - об'єм в пікселях. Комп'ютерна програма розраховує значення густини за відомою масою зразка і визначеним об'ємом.

3 Результати та обговорення

Температурна залежність густини $\rho(T)$ досліджених сплавів наведена на рис.1–5. Для сплаву без алюмінію були отримані найвищі значення густини, а найменші значення виявлено в чотирикомпонентних розплавах AlCoCrFe та AlCoCuNi. Спостережено тенденцію до зростання густини досліджуваних високоентропійних сплавів AlCoCrCuFeNi зі збільшенням кількості важчого металу.

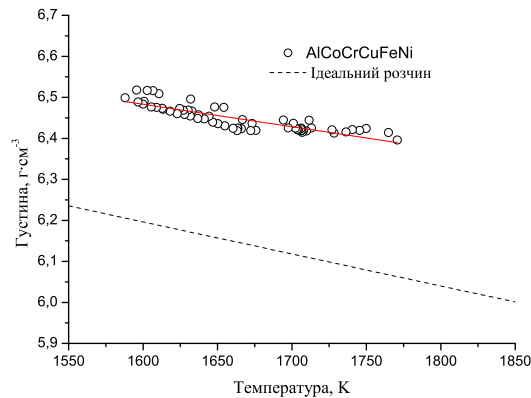


Рис. 1: Залежність густини розплаву AlCoCrCuFeNi від температури

За винятком деяких систем з аномальною поведінкою, таких як Si або вода, густина як функція температури у рідкому стані може бути апроксимована в широкому діапазоні температур за лінійним законом [8]:

$$\rho(T) = \rho_L + \rho_T(T - T_L) \quad (4)$$

де ρ - густина, T - температура в К, ρ_L - густина за температури ліквідусу T_L , ρ_T - температурний коефіцієнт густини.

Враховавши ефект переохолодження, точки ліквідусу визначено за максимумом піку на кривих нагрівання ДТА. Температури ліквідусу, отримані з вимірювань ДТА, добре узгоджувалися з наявними літературними даними [9] ($T_L = 1603$ К для сплаву AlCoCrCuFeNi, та 1662 К для сплаву CoCrCuFeNi). Як видно з рис. 1–5, рівняння (1) також виконується для систем, досліджених у цій роботі. Встановлені

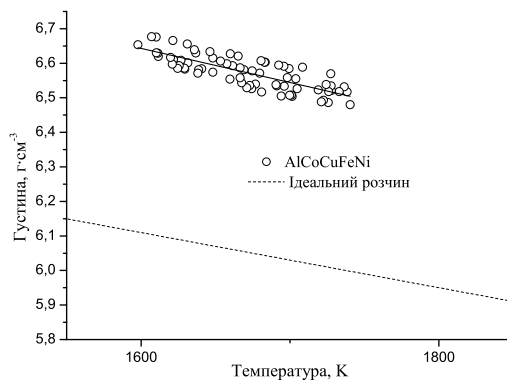


Рис. 2: Залежність густини розплаву AlCoCuFeNi від температури

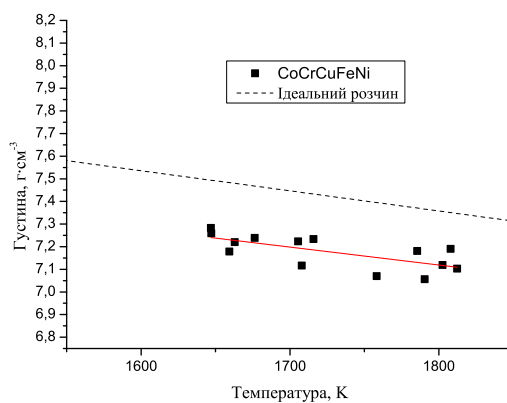


Рис. 3: Залежність густини розплаву CrCoCuFeNi від температури

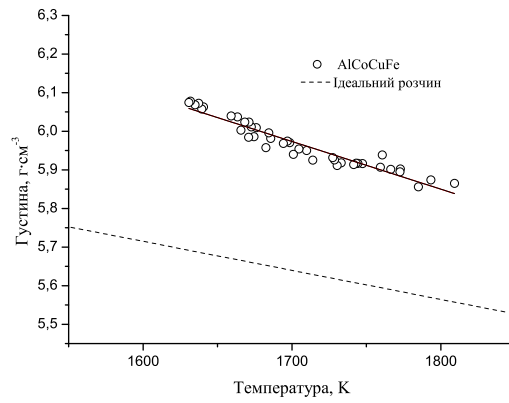


Рис. 4: Залежність густини розплаву AlCoCuFe від температури

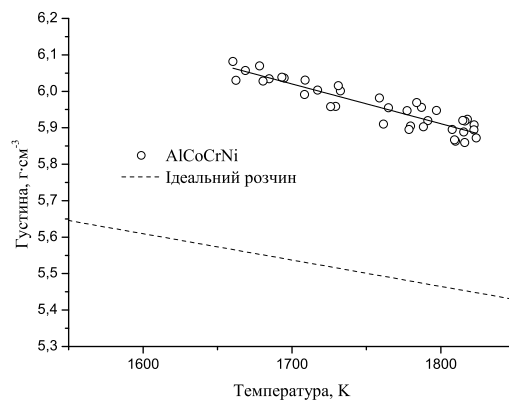


Рис. 5: Залежність густини розплаву AlCoCrNi від температури

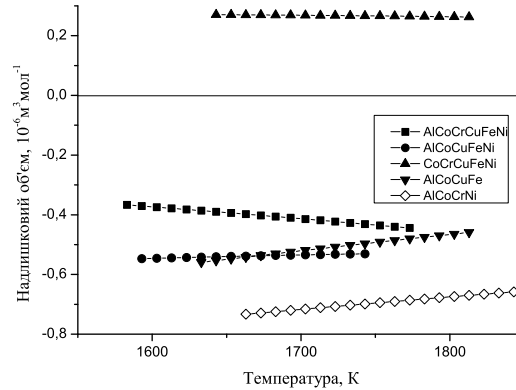


Рис. 6: Залежність надлишкового молярного об'єму розплавів AlCoCrCuFeNi від температури

параметри, ρ_L та ρ_T , представлено в табл. 1. Молярний об'єм рідкого багатокомпонентного сплаву можна розрахувати за формулою:

$$V^{id} = \sum_i x_i \frac{M_i}{\rho_i} + V^E, \quad (5)$$

де V - молярний об'єм сплаву; x_i , M_i , ρ_i - концентрація, молярна маса і густина компонента i ; V^E - надлишковий молярний об'єм. Враховуючи високі температури плавлення перехідних металів, таких як Co, Cr, Fe і Ni, було вирішено провести розрахунки ідеального об'ємного змішування сплавів згідно з законом Вегарда [10] ($V = \sum_i x_i \frac{M_i}{\rho_i}$) в температурному інтервалі ($T_L < T < 1728$ K), припускаючи, що густина чистих компонентів дорівнює значенню за температури плавлення відповідного металу, крім Al та Cu.

Як видно з рис. 6, досліджувані багатокомпонентні розплави виявляють негативні відхилення молярного об'єму. Єдиним винятком є CoCrCuFeNi. Згідно з літературними даними, пов'язаними з вимірами молярного об'єму рідких бінарних металевих сплавів [11], сильні негативні відхилення цієї величини виявляються в системах з хімічними сполуками в твердому стані, тоді як для систем з твердим розчином часто характерні позитивні значення надлишкового молярного об'єму. Крім того, надлишковий об'єм розплаву CrFeNi, розрахований з урахуванням бінарних надлишкових параметрів надлишкового об'єму (параметр потрійної взаємодії вважається нульовим) [4], та розплаву CuFeNi з урахуванням параметрів бінарної та потрійної взаємодії [5], дорівнюють $+0,17 \cdot 10^{-6}$ моль $^{-1}$ і $+0,40 \cdot 10^{-6}$ моль $^{-1}$, відповідно. Тому зміна об'єму розплаву CoCrCuFeNi відповідає загальній тенденції твердих розчинів у рідкому стані.

Табл. 1: Коефіцієнти апроксимації рівняння (4)

Хімічний склад	T_L , К	ρ_L , 10^{-3} kg·m $^{-3}$	ρ_T , 10^{-4} K $^{-1}$
AlCoCrCuFeNi	1596±2	-6.481±0.104	-0.015±0.001
AlCoCuFeNi	1598±1	6.645±0.110	-0.010±0.001
CrCoCuFeNi	1647±1	7.240±0.151	-0.008±0.002
AlCoCuFe	1626±2	6.062±0.101	-0.012±0.001
AlCoCrNi	1660±1	6.064±0.099	-0.011±0.001

4 Висновки

Методом електромагнітної левітації та оптичної дилатометрії проведено дослідження залежності густини високоентропійних шести- та п'ятикомпонентних сплавів AlCoCrCuFeNi, AlCoCuFeNi та CrCoCuFeNi, а також чотирикомпонентних сплавів AlCoCuFe та AlCoCrNi від температури у рідкому стані. Проаналізовано температурні і композиційні залежності густини та обчислено молярний надлишковий об'єм. За винятком розплаву CoCrCuFeNi, досліджені багатокомпонентні розплави виявили негативне відхилення молярного об'єму від ідеального розчину. Величина відхилення зменшується зі збільшенням кількості компонентів.

Дослідження проведено за підтримки Міністерства освіти і науки України (Науково-дослідна робота, номер державної реєстрації – 0117U001232).

Список використаної літератури

1. Huang K.H. A study on the multicomponent alloy systems containing equal-mole elements, National Tsing Hua University, Hsinchu City, Taiwan, 1996.
2. Yeh Jien-Wei. High-Entropy Alloys - A New Era of Exploitation / Jien-Wei Yeh, Yu-Liang Chen, Su-Jien Lin and Swe-Kai Chen // Materials Science Forum. Vol. 560 (2007) pp 1-9.
3. Yeh J.W. 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. Mater., 2004, vol. 6, pp. 299-303.
4. Kobatake H. Density and thermal expansion of Cr-Fe, Fe-Ni, and Cr-Ni binary liquid alloys / H. Kobatake and J. Brillo // J. Mater. Sci., 2013, vol. 48, pp. 4934-4941.
5. Brillo J. Density and Surface Tension of Liquid Ternary Ni-Cu-Fe Alloys / J. Brillo, I. Egry and T. Matsushita // Int. J. Thermophys., 2006, vol. 27, pp. 1778-1791.
6. Herlach D.M. Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification / D.M. Herlach, R.F. Cochrane, I. Egry, H.J. Fecht and A.L. Greer // Int. Mater. Rev., 1993, vol. 38, pp. 273-347.
7. Brillo J. Density Determination of Liquid Copper, Nickel, and Their Alloys / J. Brillo and I. Egry // Int. J. Thermophys., 2003, vol. 24, pp. 1155-1170.

8. Brillo J. Density and excess volume of liquid copper, nickel, iron, and their binary alloys / J. Brillo and I. Egry // *Z. Metallkd.*, 2004, vol. 95, pp. 691-697.
9. Tong C.J. Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements / C.J. Tong, Y.L. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.J. Lin and S.Y. Chang // *Metall. Mater. Trans. A*, 2005, vol. 36A, pp. 881-893.
10. Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // *Z. Phys.*, 1921, vol. 5, pp. 17-26.
11. Watanabe M. Densities of Fe–Ni melts and thermodynamic correlations / M. Watanabe, M. Adachi and H. Fukuyama // *J. Mater. Sci.*, 2016, vol. 51, pp. 3303-3310.

Стаття надійшла до редакції 16.10.2017
прийнята до друку 13.12.2017

DENSITY AND MOLAR VOLUME OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk, I. Shtablavyu,
A. Yakymovych, M. Dufanets

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

High-entropy alloy - an alloy with five or more principal elements is a new alloy design concept proposed recently. Studies show that HEAs can have high strength/hardness, outstanding wear resistance, exceptional high temperature strength/hardness, and very good structural and chemical stabilities at high temperatures. Due to these properties, HEAs have great potential in many applications such as tools, molds, ring gears and other structural materials. The definition of HEAs has been quite controversial. Initially, HEAs were simply defined by their compositional complexity (i.e., composing of at least five major metallic elements, each with a concentration between 5 and 35 at.%). Recently, this notion has been challenged and the argument is that the microstructural complexity needs to also be considered when classifying HEAs. Particularly, this more strict definition of HEAs requires that the structure of HEAs has to be the single-phased disordered solid solution. Indeed, the much narrower definition of HEAs is more physically justified. From the entropic point of view, the configurational entropies of the multi-principal-element alloys could be low (not really high entropy), if ordered solid solution or intermetallic compounds form. In this paper, the density of the equiatomic high-entropy alloys in the liquid state, namely, AlCoCrCuFeNi, five component alloys AlCoCuFeNi, and CrCoCuFeNi, as well as quaternary alloys AlCoCuFe and AlCoCrNi has been determined over a wide temperature range. The measurements were performed by a non-contact technique combining electromagnetic levitation and optical dilatometry. The temperature and composition dependencies of the density were analyzed and the molar excess volumes were calculated. It has been found that a negative excess volume of the investigated Al-containing liquid alloys correlates with a negative enthalpy of mixing. In contrast, a positive excess volume and an endothermic reaction have been estimated for the liquid CoCrCuFeNi alloy. The change of the excess volume in the Al-containing liquid alloys is affected by two basic effects, namely, compression of the Al matrix and formation of compounds in the melt.

Key words: High entropy alloys, density, molar volume, metallic melts