

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $Al_xCoCrFe_xNiV$

**В.Ф. Башев, д.ф.-м.н., проф., А.И. Кушнерев, к.ф.-м.н., доц.**

*Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара*

Основой большинства применяемых в настоящее время сплавов является один, реже два или три металла с последующим добавлением к ним незначительных концентраций легирующих примесей. Однако вследствие возрастающих потребностей промышленности в различных конструкционных и функциональных металлических материалах непрерывно создаются новые технологии и на их основе разрабатываются перспективные легированные стали и сплавы. Постепенно увеличивается как число легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов.

Относительно недавно появились первые работы по созданию и комплексному исследованию нового класса материалов, так называемых высокоэнтропийных полиметаллических сплавов, включающих от 5 до 13 основных элементов, в эквивалентных или близких к эквивалентным концентрациях (от 5 до 35%) [1]. Подбором количества компонентов и соотношения их концентраций в сплаве создается повышенное значение энтропии смешения, которое сохраняется не только в расплавленном состоянии, но и после затвердевания. Вследствие высокой энтропии в структуре многокомпонентных сплавов при кристаллизации обычно образуются простые твердые растворы замещения с ОЦК или ГЦК решетками. За последние несколько лет был получен и изучен целый ряд многокомпонентных сплавов. Подобные сплавы характеризуются уникальной структурой и целым комплексом замечательных эксплуатационных характеристик, таких как твердость, износостойкость, устойчивость к окислению и коррозии, ионизирующим излучениям, высокая термическая стабильность [2-6].

Настоящая работа представляет результаты изучения микроструктуры, фазового состава и механических свойств высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов системы  $Al_xCoCrFe_xNiV$  ( $x=1;2$ ) в литом состоянии (скорость охлаждения  $\sim 10^2$  К·с<sup>-1</sup>).

Микроструктура литых образцов исследовалась при помощи оптического металлографического микроскопа Neophot-21. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном медном излучении. Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 200г.

Подбор компонентов исследованных высокоэнтропийных сплавов осуществляли, исходя из следующих соображений.

В соответствии с уравнением Гиббса имеем

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} . \quad (1)$$

Здесь  $\Delta G_{mix}$  - потенциал Гиббса,  $\Delta H_{mix}$  - энтальпия смешения,  $\Delta S_{mix}$  - энтропия смешения, которая определяется из уравнения

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (2)$$

$c_i$  - атомная доля элемента с номером  $i$ ,  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Повышенное значение энтропии в соответствии с уравнением Гиббса приводит к снижению свободной энергии сплава, что обуславливает устойчивость твердого раствора. Для сплава из  $n$  компонентов максимальное значение энтропии, очевидно, будет при их смешивании в равных атомных долях. В высокоэнтروпийных сплавах  $\Delta S_{mix}$  обычно составляет 12-19 Дж/(моль·К). Однако, для того, чтобы в структуре сплава отсутствовали сложные интерметаллические соединения и аморфные фазы, необходимо также выполнение дополнительных условий. В соответствии с [7,8], фазовый состав высокоэнтропийного сплава можно предсказать, используя параметр  $\Omega$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (3)$$

где  $T_m$  - средняя температура плавления сплава из  $n$  компонентов

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (4)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (5)$$

где  $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$ .  $\Delta H_{mix}^{AB}$  - энтальпия смешения для бинарного сплава элементов А и В в жидком состоянии.

Компоненты сплава также не должны сильно отличаться друг от друга по атомным радиусам, что можно охарактеризовать параметром

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (6)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (7)$$

$r_i$  - атомный радиус элемента с номером  $i$ .

Согласно [8], в структуре высокоэнтропийных сплавов, для которых  $\Omega \geq 1,1$  и  $\delta \leq 6,6$  вместо сложных интерметаллических соединений и аморфных фаз образуются твердые растворы замещения (простые и упорядоченные). При этом, полного отсутствия упорядочения следует ожидать при значениях энтальпии смешения  $-5 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ кДж/моль}$  и  $\delta \leq 4,6$ .

Тип кристаллической решетки образующихся твердых растворов связан с расчетной концентрацией валентных электронов в сплаве ( $VEC$ ) [9,10], определяемой по формуле

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (8)$$

где  $(VEC)_i$  - концентрация валентных электронов (с учетом  $d$ -электронов) для элемента с номером  $i$ . Согласно [9,10], при  $VEC > 8$  в сплаве наблюдается формирование твердого раствора с решеткой типа ГЦК, при  $VEC < 6,87$  – типа ОЦК, и при  $6,87 < VEC < 8$  следует ожидать формирования двухфазных твердых растворов на основе ОЦК и ГЦК решеток.

Значения величин, необходимых для вычисления параметров, приведенных выше, а также результаты вычислений приведены соответственно в табл.1, табл.2 и табл.3.

Таблица 1

Атомные радиусы элементов, концентрации валентных электронов [11] и шихтовые концентрации элементов в сплавах системы  $Al_xCoCrFe_xNiV$

|   | Al    | Co    | Cr    | Fe    | Ni    | V     |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Атомный радиус, нм.                                     | 0,143 | 0,125 | 0,129 | 0,126 | 0,125 | 0,135 |
| $VEC$   | 3     | 9     | 6     | 8     | 10    | 5     |
| Шихтовая концентрация в сплаве $AlCoCrFeNiV$ , ат.%     | 16,67 | 16,67 | 16,67 | 16,67 | 16,67 | 16,67 |
| Шихтовая концентрация в сплаве $AlCoCrFe_2NiV$ , ат.%   | 14,28 | 14,28 | 14,28 | 28,57 | 14,28 | 14,28 |
| Шихтовая концентрация в сплаве $Al_2CoCrFeNiV$ , ат.%   | 28,57 | 14,28 | 14,28 | 14,28 | 14,28 | 14,28 |
| Шихтовая концентрация в сплаве $Al_2CoCrFe_2NiV$ , ат.% | 25    | 12,5  | 12,5  | 25    | 12,5  | 12,5  |

Таблица 2

$\Delta H_{mix}^{AB}$  (кДж/моль), вычисленные с использованием модели Miedema [12]

| Элемент | Co  | Cr  | Fe  | Ni  | V   |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Al      | -19 | -10 | -11 | -22 | -16 |
| Co      |     | -4  | -1  | 0   | -14 |
| Cr      |     |     | -1  | -7  | -2  |
| Fe      |     |     |     | -2  | -7  |
| Ni      |     |     |     |     | -18 |

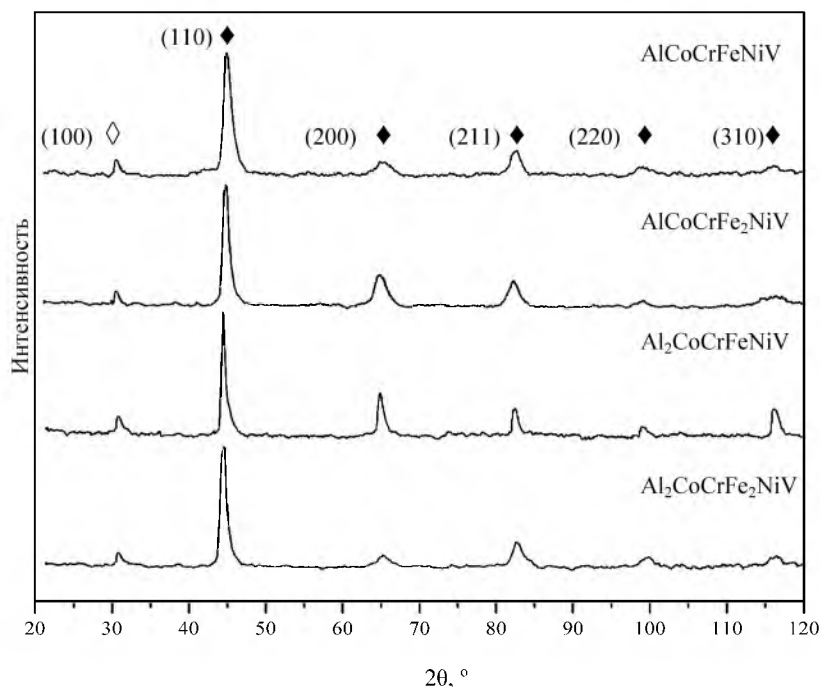
Таблица 3

Значения  $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ,  $\delta$ ,  $VEC$  и  $\Omega$  для сплавов системы  $Al_xCoCrFe_xNiV$

| Сплав             | $\Delta H_{mix}$ кДж/моль | $\Delta S_{mix}$ Дж/(моль·К) | $\delta$ | $VEC$ | $\Omega$ |
|-------------------|---------------------------|------------------------------|----------|-------|----------|
| $AlCoCrFeNiV$     | -14,89                    | 14,89                        | 5,04     | 6,83  | 1,76     |
| $AlCoCrFe_2NiV$   | -12,72                    | 14,52                        | 4,84     | 6,99  | 2,02     |
| $Al_2CoCrFeNiV$   | -17,29                    | 14,52                        | 5,67     | 6,28  | 1,38     |
| $Al_2CoCrFe_2NiV$ | -15,31                    | 14,4                         | 5,56     | 6,5   | 1,57     |

По дифрактограммам (рис.1) устанавливался фазовый состав, оценивались периоды кристаллических решеток и параметры тонкой структуры (области когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжения). Плотность дислока-

ций ( $\rho$ ) определяли по профилю первого дифракционного максимума (табл.4). Анализ дифрактограмм позволил установить, что в структуре изученных сплавов системы  $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_x\text{NiV}$  присутствуют неупорядоченные твердые растворы с решеткой типа ОЦК и упорядоченные твердые растворы, относящиеся к структурному типу В2 (тип CsCl), что и следовало ожидать, принимая во внимание значения параметров, приведенных в табл.3. Исключение составляет лишь сплав  $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiV}$ , для которого можно было предполагать существование двухфазной структуры ОЦК+ГЦК. Однако, как отмечается в [13,14], при значении параметра  $VEC$  вблизи граничного, возможны отклонения от прогнозируемого типа структуры. Оцененные параметры решетки показывают, что формирование твердого раствора проходит на базе высокотемпературного элемента, которым в данном сплаве является хром ( $a = 0,2884$  нм). Высокую твердость можно объяснить наличием в кристаллической решетке твердого раствора замещения разнородных атомов элементов с разными размерами, электронным строением и термодинамическими свойствами. Все это приводит к существенному искажению ( $\Delta a/a$ ) кристаллической решетки, и, как следствие, к ее значительному упрочнению.



**Рис.1.** Дифрактограммы образцов высокоэнтропийных сплавов системы  $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_x\text{NiV}$ : ◇ – В2; ◆ – ОЦК.

По результатам исследования литых образцов высокоэнтропийных сплавов системы  $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_x\text{NiV}$  можно сделать вывод о наличии в них ярко выраженной дендритной структуры (рис.2) различных конфигураций и объемов междендритного пространства.

Таблица 4

Фазовый состав, размеры ОКР ( $L$ ), степень искажения решетки ( $\Delta a/a$ ), микротвердость ( $H_v$ ) и плотность дислокаций ( $\rho$ ) изученных сплавов.

| Сплав                                  | Фазовый состав            | $L$ ,<br>нм. | $\Delta a/a$        | $H_v$ , МПа    | $\rho$ , $\text{см}^{-2}$ |
|--|---------------------------|--------------|---------------------|----------------|---------------------------|
| $\text{AlCoCrFeNiV}$                   | ОЦК + B2 ( $a=0,2889$ нм) | $19 \pm 2$   | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | $6900 \pm 300$ | $1,55 \cdot 10^{12}$      |
| $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiV}$          | ОЦК + B2 ( $a=0,2883$ нм) | $30 \pm 2$   | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $4700 \pm 200$ | $6,3 \cdot 10^{11}$       |
| $\text{Al}_2\text{CoCrFeNiV}$          | ОЦК + B2 ( $a=0,2889$ нм) | $35 \pm 2$   | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | $6400 \pm 300$ | $4,6 \cdot 10^{11}$       |
| $\text{Al}_2\text{CoCrFe}_2\text{NiV}$ | ОЦК + B2 ( $a=0,2887$ нм) | $36 \pm 2$   | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $4500 \pm 200$ | $4,52 \cdot 10^{12}$      |

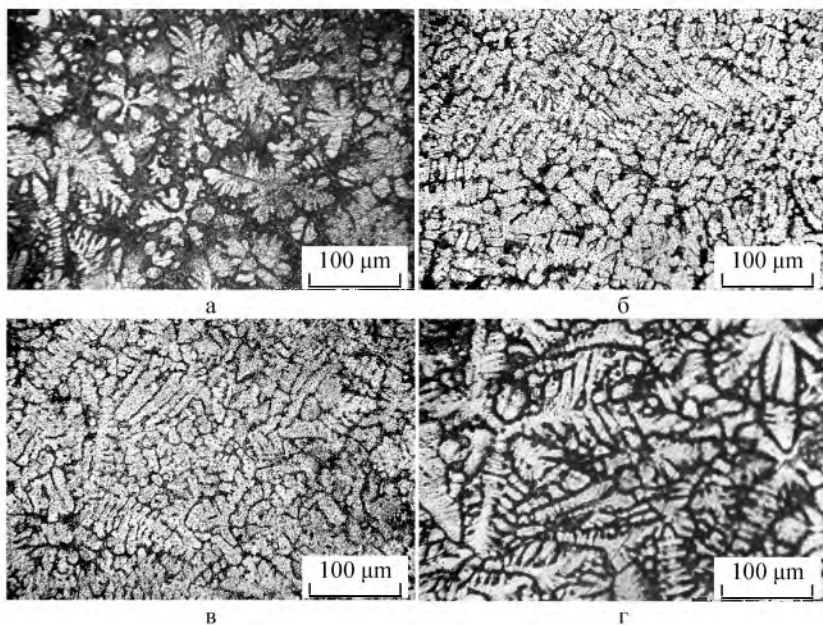


Рис. 2. Микроструктура образцов высокоэнтропийных сплавов системы  $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_x\text{NiV}$ : а –  $\text{AlCoCrFeNiV}$ ; б –  $\text{AlCoCrFe}_2\text{NiV}$ ; в –  $\text{Al}_2\text{CoCrFeNiV}$ ; г –  $\text{Al}_2\text{CoCrFe}_2\text{NiV}$ .

### Выводы

1. Подтверждена ведущая роль высокотемпературного элемента в формировании типа твердого раствора в изученных высокоэнтропийных сплавах.
2. Установлено положительное влияние микронапряжений и плотности дислокаций на уровень механических характеристик многокомпонентных сплавов.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. **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, S.Y. Chang // *Advanced Engineering Materials*. –2004. –V.6. –P.299-303.
2. **Wu J.M.** Adhesive wear behavior of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content/ J.M. Wu, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang // *Wear*. –2006. –V.261. –P.513-519.
3. **Yeh J.W.** Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys/J.W. Yeh // *JOM*. –2013. – V. 65. – P. 1759–1771.
4. **Egami T.** Irradiation Resistance of Multicomponent Alloys/ T. Egami, W. Guo, P.D. Rack, T. Nagase // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2014, – V. 45, –P. 180–183.
5. **Tsai. M.H.** Physical Properties of High Entropy Alloys/M.H. Tsai// *Entropy*. – 2013, –15, P. 5338 – 5345.
6. **Соболь О.В.** О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf и высоко-твердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом/О.В. Соболь, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, В.А. Столбовой, И.В. Сердюк, В.Е. Фильчиков//*Письма в ЖТФ*. –2012. –т.38, вып. 13. –с.41–48.
7. **Zhang Y.** Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys/ Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P.Lin, G.L. Chen, P.C. Liaw//*Advanced Engineering Materials*. –2008. –V.10, Iss. 6. –P. 534–538.
8. **Zhang Y.** Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys/ Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw//*JOM*. –2012. –V.64, Iss. 7. –P. 830–838.
9. **Guo.S.** Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase/S. Guo, C.T.Liu// *Progress in Natural Science: Materials International*. –2011. –V. 21, Iss. 6, –P. 433–446.
10. **Guo.S.** Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys /S. Guo, C. Ng, J.Lu, C.T.Liu// *Journal of Applied Physics*. –2011. –V. 109, Iss. 10, –P. 103505-1–103505-5.
11. **Li W.K.** *Advanced Structural Inorganic Chemistry*/W.K. Li, G.D. Zhou, T.C.W. Mak. –New York: Oxford University Press, 2008. –688 p.
12. **Takeuchi A.** Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element/A. Takeuchi, A. Inoue// *Materials Transactions*. –2005. –V. 46, № 12. –P. 2817-2829.
13. **Sriharitha R.** Phase formation in mechanically alloyed Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5) high entropy alloys/ R. Sriharitha, B. S. Murty, R. S. Kottada// *Intermetallics*. –2013. –V.32. –P. 119-126.
14. **Singh A.K.** On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys/ A.K. Singh, A. Subramaniam// *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. –V.587. –P. 113-119.