

УДК 620.178.152:669.265.295

М.В. Карпець, О.С. Макаренко, О.М. Мисливченко, В.Ф. Горбань

ВПЛИВ NІ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, МІКРОСТРУКТУРУ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ AlCrCoCuFeNi_x ($x = 0; 0,5; 1; 2; 3$)

In this study, the AlCrCoCuFeNi_x (where $x = 0; 0,5; 1; 2$ and 3) high-entropy alloys were prepared by vacuum arc melting and their phase composition, microstructures and mechanical properties were investigated. According to X-Ray analysis data, phase composition of alloys depending on Ni content. It was found that the structure transformed from mixture B2+FCC solid solutions into FCC solid solution with the increase of Ni content. Quantity of BCC phase solid solution is decreased with increasing Ni content, and, respectively, the quantity of FCC phase solid solution increases. Also, the lattice period of the FCC solid solution increases with decreasing Nickel content. Microstructure and chemical composition of dendritic and interdendritic regions were investigated by using scanning electron microscopy. Interdendritic region depending on the contents of Ni has a high content of Cu. Cu-rich phase has the FCC solid solution structure, and depleted Cu phase has the BCC solid solution structure. The maximum hardness has an alloy that contains no nickel.

Keywords: high-entropy alloy, solid solution, electron concentration, microstructure, microhardness.

Вступ

Останнім часом інтенсивно досліджується новий клас матеріалів, які мають високі експлуатаційні характеристики. Ці сплави містять 5–13 металічних елементів в еквіатомному чи близькому до еквіатомного співвідношенні та називаються високоентропійними сплавами (ВЕС). Оскільки ВЕСи мають високу конфігураційну ентропію змішування (і, як наслідок, низьку енергію Гіббса), фази, утворені на основі твердих розчинів, є більш стабільними, ніж інтерметалідні сполуки або інші складні впорядковані структури [1, 2].

Сплави з такими структурами 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 магнітно-м'які плівки [3]. Такі перспективні властивості високоентропійних сплавів пов'язані з повільною дифузиею атомів у багатокомпонентній елементній матриці, сильним викривленням ґратки, яке виникає завдяки різниці атомних радіусів складових елементів сплаву, та взаємодією між елементами у фазах на основі твердого розчину [4–9].

Для передбачення механічних властивостей матеріалів важливу роль відіграє залежність кристалічної структури та мікроструктури від хімічного складу багатокомпонентних високоентропійних сплавів. Тому, в цій роботі було вибрано систему литих високоентропійних сплавів AlCrCoCuFeNi_x (де $x = 0; 0,5; 1; 2; 3$ молі) та досліджено їх фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості залежно від зміни вмісту нікелю.

Постановка задач

Метою роботи є дослідження впливу вмісту нікелю на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості високоентропійних багатокомпонентних сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x .

Методика експерименту

Багатокомпонентні високоентропійні сплави системи AlCrCoCuFeNi_x (де $x = 0; 0,5; 1; 2; 3$ молі) були отримані у вакуумно-дуговій печі МІФІ-9 з використанням невитратного вольфрамового електрода переплавом високочистої шихти масою 100 г на мідній водоохолоджуваній подині в атмосфері чистого аргону. Злитки переплавлялися шість–сім разів для гомогенізації складу; розплав охолоджувався зі швидкістю 80–100 К/с.

Фазовий склад сплаву досліджували на дифрактометрі Ultima IV (RIGAKU, Японія) в монохроматичному $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Як монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Зйомку проводили в кутовому інтервалі $2\theta = 28\text{--}88^\circ$ з кроком сканування $0,05^\circ$ та часом експозиції в точці 2 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. При повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури по текстурній моделі March-Dollase [10]. Поправка в інтенсивність будь-якого максимуму hkl в цій моделі відбувається введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl} .

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \sin^2 \varphi_i)^{-3/2}, \quad (1)$$

де τ – коефіцієнт текстури; m – кристалографічний множник повторюваності певного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$; φ – найменше значення кута з нормаллю до певної площини $(hkl)_i$ та заданим вектором текстури. Відповідно виразу (1), при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ та інтенсивність максимуму hkl стає більшою порівняно з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ значення $M_{hkl} < 1$ та інтенсивність максимуму $M_{hkl} < 1$ стає меншою порівняно з нетекстурованим зразком.

Мікроструктуру сплаву досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106І. Автоматичне мікроіндентування проводили на приладі “Мікрон-гамма” пірамідою Берковича з навантаженням 0,3 Н за методом [11] при кімнатній температурі.

Результати й обговорення

Одним із факторів, які впливають на утворення твердого розчину, є ентальпія змішування атомних пар сплаву. Дуже велике негативне значення ентальпії викликає формування інтерметалідів, а позитивна ентальпія часто призводить до розподілу фаз через ліквідацію елементів з низькою взаємною розчинністю. Ентальпію змішування пар атомів для сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x (де $x = 0; 0,5; 1; 2; 3$) наведено в табл. 1 [12].

Таблиця 1. Ентальпія змішування пар атомів сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x (кДж/моль) [12]

	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Al	-10	-11	-19	-22	-1
Cr	–	-1	-4	-7	12
Fe	–	–	-1	-2	13
Co	–	–	–	-2	6
Ni	–	–	–	–	4

Таблиця 2. Атомний радіус, період ґратки, кристалічна структури, електронна концентрація (Е/А) та модуль Юнга елементів литих ВЕСів системи AlCrCoCuFeNi_x [13–15]

Елемент	Атомний радіус, нм	Період ґратки, нм	Кристалічна структура	Е/А, ел./ат.	Модуль Юнга, Е, ГПа
Al	0,143	0,4049	ГЦК	3	70
Cr	0,127	0,2884	ОЦК	6	250
Fe	0,126	0,2886	ОЦК	8	210
Co	0,125	0,3544	ГЦК	9	200
Ni	0,124	0,3524	ГЦК	10	200
Cu	0,128	0,3615	ГЦК	11	125

Крім того, на формування твердого розчину впливають такі фактори: атомні радіуси металів, електронегативність, електронна концентрація елементів та ентропія змішування сплаву. В табл. 2 подано структурні характеристики вихідних металів [13–15].

На рис. 1 наведено рентгенограми литих високоентропійних сплавів AlCrCoCuFeNi_x . За даними рентгенофазового аналізу, сплави зазначеної вище системи складаються з суміші ОЦК та ГЦК твердих розчинів, причому при $x = 0; 0,5; 1$ і 2 ОЦК твердий розчин впорядкований по типу В2, а при $x = 3$ фіксується тільки одна фаза з ГЦК кристалічною структурою.

Порівняно з досліджуваними сплавами, які містять нікель, у сплаві, який його не містить, спостерігається найменша кількість фази на основі ГЦК твердого розчину з періодом ґратки $a = 0,3655$ нм і, відповідно, найбільша кількість впорядкованого ОЦК твердого розчину з кристалічною структурою типу В2 з періодом кристалічної ґратки $a = 0,2880$ нм (рис. 1, а, табл. 3). Після введення до сплаву 8 моль Ni (рис. 1, б, табл. 3) спостерігається незначне збільшення кількості ГЦК твердого розчину. Порівняно зі сплавом без Ni, період ґратки ГЦК твердого розчину зменшується ($a = 0,3639$ нм), що пов'язано з тим, що кількість алюмінію, який має найбільший атомний радіус, зменшується. При збільшенні вмісту Ni зростає й кількість фази на основі кубічної ГЦК структури й спостерігається зменшення періоду ґратки (рис. 1, в–д, рис. 2, табл. 3). Це можна пояснити тим, що Ni – метал з ГЦК ґраткою і його електронна концентрація дорівнює 10 ел./ат., і тому він сприяє збільшенню в сплаві кількості фази на основі ГЦК твердого розчину. При вмісті нікелю $x = 2$ та 3 в ГЦК твердому розчині спостерігається текстура лиття по напрямку [200] $\tau = 0,49$ (рис. 1, з, табл. 3) та $\tau = 0,63$ (рис. 1, д, табл. 3).

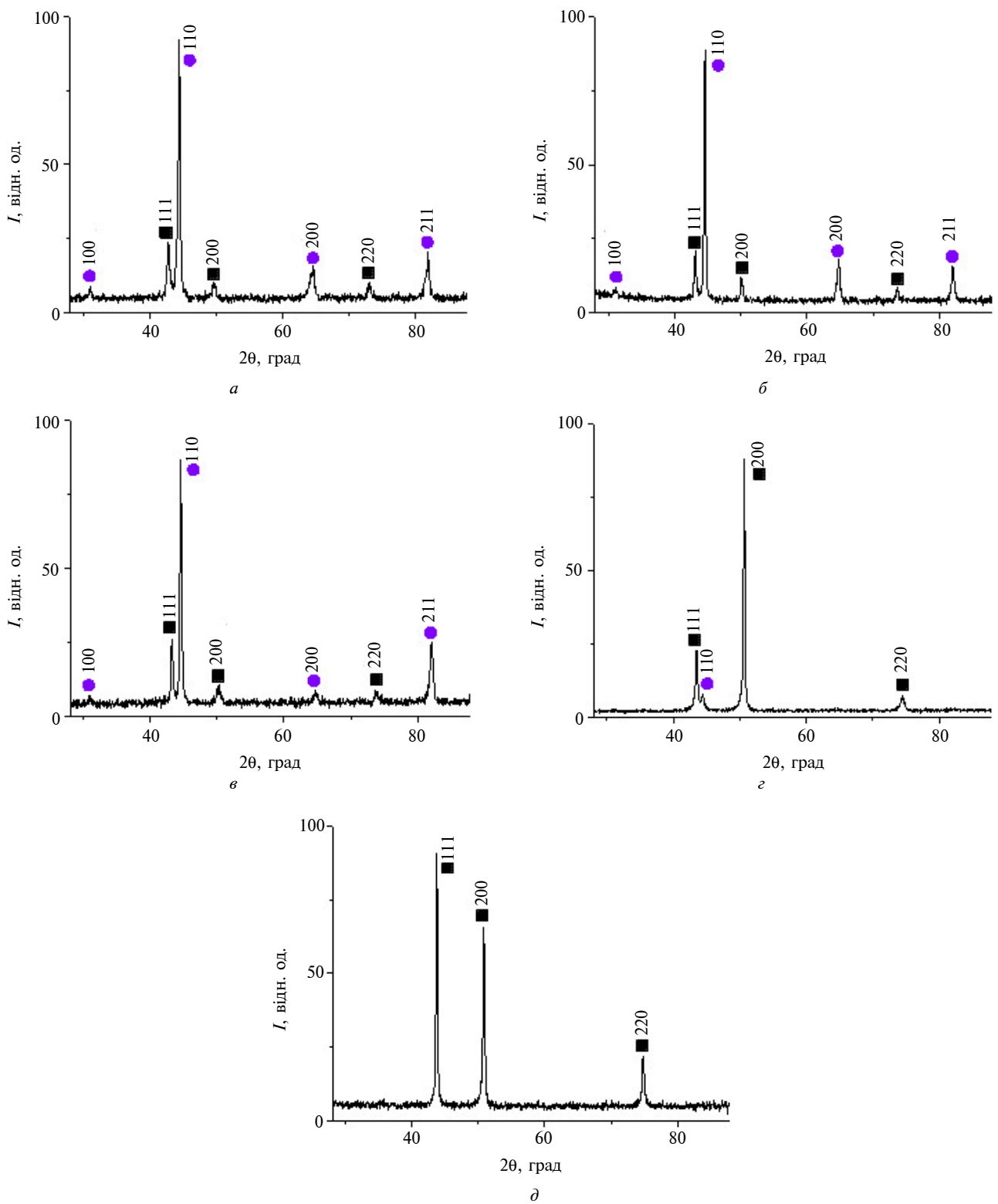


Рис. 1. Дифрактограми литих високоентропійних сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x : $x = 0$ (а), $x = 0,5$ (б), $x = 1$ (в), $x = 2$ (г), $x = 3$ (д). Монохроматичне $\text{Cu K}\alpha$ -випромінювання; ■ – FCC; ● – B2

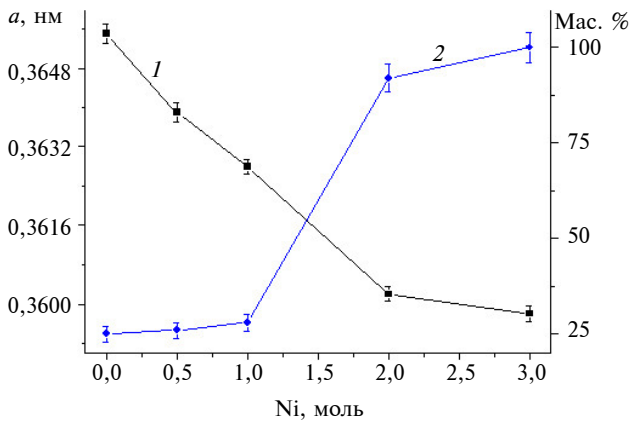


Рис. 2. Зміна періоду ґратки (1) та кількості ГЦК твердого розчину (2) від вмісту нікелю в сплавах системи AlCrCoCuFeNi_x

Щодо фази зі структурою на основі ОЦК твердого розчину з кристалічною структурою типу B2, то в досліджуваних сплавах при $x=0$; 0,5, 1 та 2 (див. рис. 1, а–г, табл. 3) спостерігається поступове зменшення кількості цієї фази. При цьому період ґратки при вмісті Ni $x=0,5$, 1 та 2 дещо зменшився порівняно зі сплавом, який не містить Ni (див. табл. 3), що може бути пов'язане зі зменшенням відносної кількості атомів з найбільшим атомним радіусом (Al).

При вмісті Ni $x=2$ (див. рис. 1, г) реєструється тільки один пік від фази на основі ОЦК-структури, що знижує точність розрахованого значення відповідного періоду кубічної ґратки (див. табл. 3). Проте при обробці дифракційного спектра методом повнопрофільного аналізу програмний комплекс розраховує систематичну похибку при зйомці дифрактограми, базуючись на інтенсивних максимумах ГЦК-структури. Це дає можливість забезпечити коректність при визначенні періоду ґратки по вказаному піку ОЦК-структури.

На рис. 3 наведено мікроструктури литих сплавів AlCrCoCuFeNi_x. Сплави з $x=0$; 0,5; 1 та 2 мають дендритну структуру (рис. 3, а–г), а сплав з $x=3$ – однорідну структуру (рис. 3, д). З огляду на дані рентгеноструктурного аналізу, дендрити кристалізуються у фазу з ОЦК-структурою, тоді як міждендритні області – у фазу з ГЦК-структурою.

На рис. 3 дендритні області позначено як DR (фаза темного кольору), а міждендритні області позначені як ID (фаза світлого кольору). З рис. 3 видно, що кількість ГЦК та ОЦК фазових складових сплавів поступово змінюється, що впливає на механічні властивості. На рис. 3, а–г видно, що фаза з ГЦК кристалічною структурою кристалізується не тільки по межах зерен, але її включення присутні й у тілі дендриту (це означає, що дендрит має складну будову). У [16] наведено результати дослідження сплаву системи AlCrCuNiFeCo. В цій системі сплаву автори статті спостерігають мікроструктуру з ОЦК та ГЦК твердими розчинами, причому ГЦК твердий розчин кристалізується як у міждендритній області, так і в дендритній області, що підтверджується результатами, отриманими нами. На рис. 3, д видно, що мікроструктура сплаву AlCrCoCuFeNi₃ однорідна, що підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 1, д).

В табл. 4 наведено номінальний хімічний склад і склад дендритної та міждендритної областей сплавів систем AlCrCoCuFeNi_x, проаналізовані за допомогою растрової електронної мікроскопії. Зі збільшенням вмісту нікелю відбувається зміна мікроструктури сплавів від дендритної в однорідну. Міждендритна область в

Таблиця 3. Фазовий склад, періоди ґратки та механічні властивості AlCrCoCuFeNi_x

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм	τ^*	H, ГПа	E, ГПа
	Структура	Мас. %				
AlCrCoCuFe	B2	75	0,2880(1)	–	6,5	140
	ГЦК	25	0,3655(2)	–		
AlCrCoCuFeNi _{0,5}	B2	74	0,2878(1)	–	6,0	128
	ГЦК	26	0,3639(2)	–		
AlCrCoCuFeNi	B2	72	0,2878(1)	–	6,3	123
	ГЦК	28	0,3628(1)	–		
AlCrCoCuFeNi ₂	B2	8	0,2875(5)	–	4,6	103
	ГЦК	92	0,3602(1)	0,49 ₂₀₀		
AlCrCoCuFeNi ₃	ГЦК	100	0,3598(1)	0,63 ₂₀₀	3,8	100

* τ – коефіцієнт текстури.

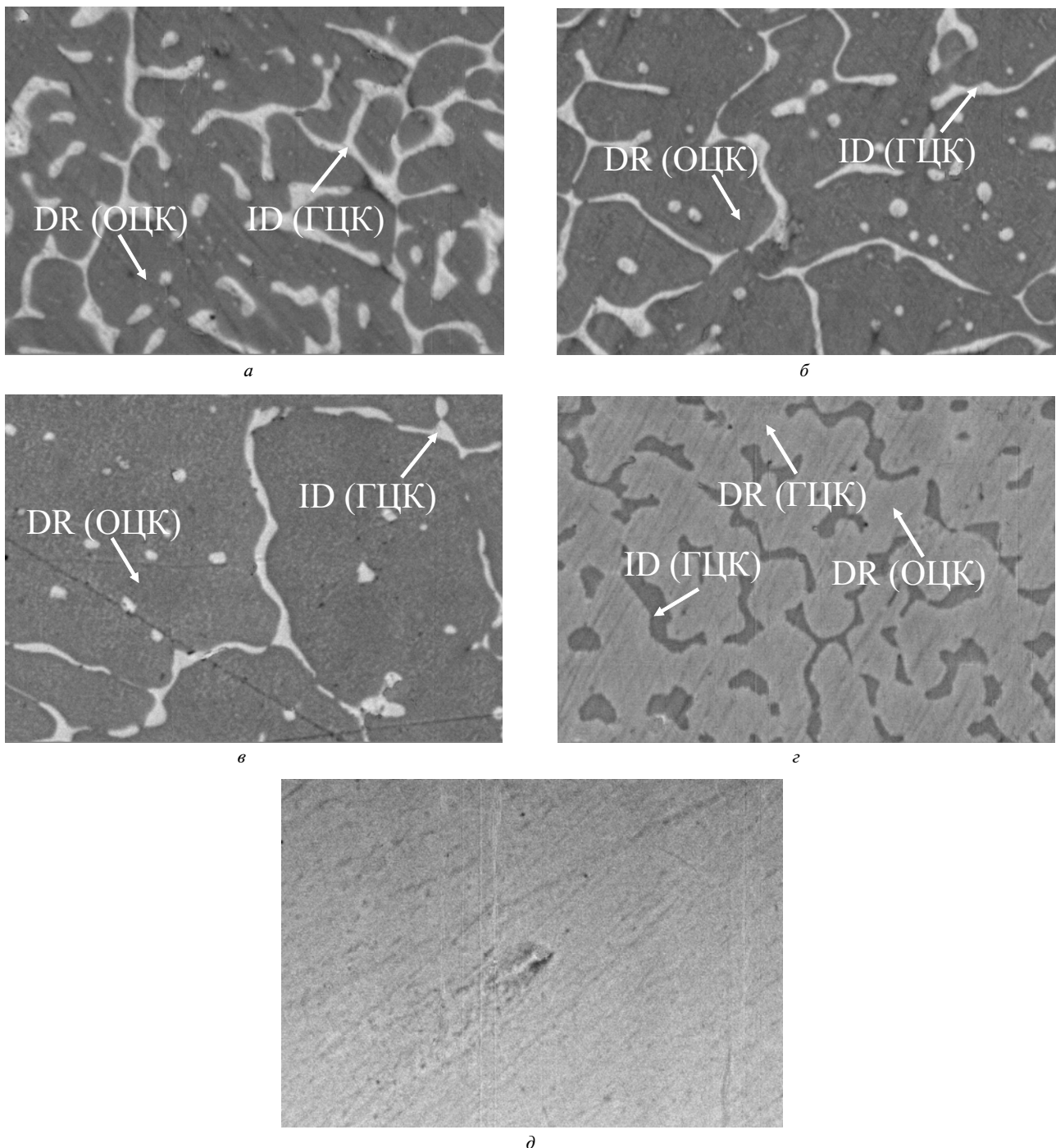


Рис. 3. РЕМ зображення литих високоентропійних сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x : $x=0$ (а), $x=0,5$ (б), $x=1$ (в), $x=2$ (г), $x=3$ (д)

залежності від вмісту Ni має високий вміст Cu . Така збагачена Cu -фаза має структуру на основі ГЦК твердого розчину, а збіднена Cu -фаза має структуру на основі ОЦК твердого розчину. Сегрегацію міді в ГЦК твердому розчині можна пояснити результатом невеликої енергії зв'язку Cr , Fe , Co та Ni з Cu (див. табл. 1).

З наведених у табл. 4 даних видно, що дендритна область збагачена Cr , Fe та Co , в той час як міждендритна область – Cu , Al та Ni .

Для кожної системи сплаву AlCrCoCuFeNi_x концентрацію валентних електронів сплаву, яка визначає середню концентрацію електронів на атом, розмішених у валентній зоні, наведено

Таблиця 4. Хімічний склад, електронна концентрація (E/A) та ентропія змішування (ΔS) номінального складу (NC) дендритної (DR) та міждендритної (ID) областей багатокомпонентних сплавів системи AlCrCoCuFeNi_x

Сплав		Al	Cr	Fe	Co	Cu	Ni	E/A, ел./ат.	ΔS , Дж/моль·К
AlCrCoCuFe	NC	20	20	20	20	20	-	7,4	13,37
	DR	17	23	24	25	11	-	7,27	13,06
	ID	10	14	14	14	48	-	8,8	11,70
lCrCoCuFeNi _{0,5}	NC	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	9	7,63	14,68
	DR	16	22	23	22	9	8	7,41	14,26
	ID	14	9	9	8	50	10	8,91	12,36
AlCrCoCuFeNi	NC	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,99	14,90
	DR	15	25	21	20	7	12	7,40	14,30
	ID	14	7	8	9	50	12	8,99	12,31
AlCrCoCuFeNi ₂	NC	15	15	15	15	15	25	8,05	14,70
	DR	8	21	19	19	10	23	8,13	14,37
	ID	18	9	9	12	18	34	8,26	12,03
AlCrCoCuFeNi ₃	NC	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	37,5	8,38	13,86

в табл. 4. Розрахунок значень концентрації валентних електронів проводили за формулою

$$\frac{E}{A} = \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{E}{A} \right)_i, \quad (2)$$

де $\left(\frac{E}{A} \right)_i$ – кількість валентних електронів атома i ; x_i – атомна частка i -го елемента в сплаві. Відомо, що якщо $\frac{E}{A} < 7,2$ ел./ат., то утворюється фаза на основі ОЦК твердого розчину, при $7,2 < \frac{E}{A} < 8,2$ ел./ ат. – фаза на основі ОЦК + ГЦК твердих розчинів, а при $\frac{E}{A} > 8,2$ ел./ ат. – фаза на основі ГЦК твердого розчину [17]. Як видно з табл. 4, середні електронні концентрації по шихтовому складу, розраховані за формулою (2), узгоджуються із зазначеним вище й підтверджуються експериментальними результатами, отриманими рентгенівською дифракцією. Щодо дендритної та міждендритної областей, то така різниця в електронній концентрації пов'язана, ймовірно, з хімічною неоднорідністю при кристалізації. Крім того, всередині дендритної області окремо існує хімічна неоднорідність.

Зокрема, було розраховано значення ентропії для номінального складу, а також для дендритної та міждендритної областей сплавів систем AlCrCoCuFeNi_x (див. табл. 4). Розрахунок значень ентропії проводили за формулою

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i,$$

де R – газова стала; x_i – атомна частка i -го елемента в сплаві та $\sum_{i=1}^N x_i = 1$. За отриманими

розрахунковими даними видно, що дендритна область має більше значення ентропії, ніж міждендритна. Можна зробити висновок, що спочатку термодинамічно вигідно кристалізуватися дендритній області, а потім – міждендритній. Крім того, як дендритна, так і між дендритна області – високоентропійні.

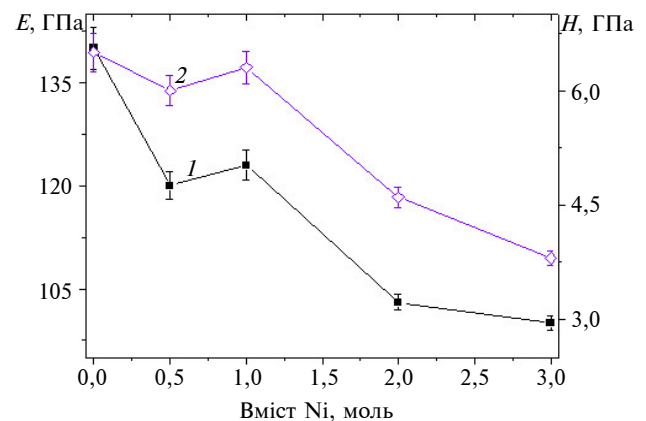


Рис. 4. Зміна механічних властивостей від вмісту нікелю: 1 – модуль пружності; 2 – мікротвердість

Залежність механічних властивостей від вмісту нікелю наведено на рис. 4. Як було зазначено вище, при вмісті нікелю $x=3$ сплав однофазний на основі ГЦК твердого розчину. Відомо, що сплав, який містить фазу, яка складається зі 100 % ГЦК твердого розчину, має найменші механічні характеристики, що й підтверджується отриманими результатами.

Висновки

У цій статті наведено результати дослідження фазового складу, мікроструктури та механічних властивостей литих багатокомпонентних сплавів систем AlCrCoCuFeNi_x (де $x = 0; 0,5; 1; 2$ та 3 молі). При поступовій зміні кількості нікелю в сплавах було встановлено:

- фазовий склад сплаву при вмісті нікелю $0; 0,5; 1$ та 2 молі – ОЦК з впорядкуванням по типу В2 та ГЦК тверді розчини, а при вмісті нікелю 3 молі – ГЦК твердий розчин. До того ж, чим більший вміст нікелю в сплаві, тим менше фази на основі В2 твердого розчину;
- зі збільшенням вмісту нікелю відбувається зміна мікроструктури сплавів від дендрит-

ної в однорідну. При цьому дендритна область збагачена Cr, Fe та Co, в той час як міждендритна область – Cu, Al та Ni;

- значення мікротвердості та модуля Юнга зменшуються при збільшенні вмісту нікелю, що пов'язано зі збільшенням кількості фази з ГЦК-структурою.

Надалі на базі системи AlCrCoCuFeNi_x планується розробити нові ВЕСи з метою отримання зносо-, жаро- та корозійностійких матеріалів.

Автори висловлюють подяку співробітнику ІПМ НАН України, кандидату технічних наук М.О. Крапівці за виготовлення зразків і допомогу в обговоренні результатів.

Список літератури

1. *Y.P. Wang et al.*, "Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy," *Mat. Sci. and Eng. A* 491, pp. 154–158, 2008.
2. *F.J. Wang and Y. Zhang*, "Effect of Co Addition on Crystal Structure and Mechanical Properties of $\text{Ti}_{0,5}\text{CrFeNiAlCo}$ High entropy alloy," *J. Mater. Sci. Eng. A* 496, pp. 214–216, 2008.
3. *Ch. Zhang et al.*, "Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design," *JOM*, vol. 64, No. 7, pp. 839–845, 2012.
4. *J.W. Yeh*, "Recent progress in high-entropy alloys," *Ann. Chim. Sci. Mat.*, vol. 31, pp. 633–648, 2006.
5. *W.-Y. Tang et al.*, "Microstructure and Mechanical Performance of Brand-New $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ High-Entropy Alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, No. 10, pp. 788–794, 2009.
6. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. и др.* Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Сов. пробл. физич. материаловед. – 2008. – Вып. 17. – С. 126–139.
7. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. и др.* Механические свойства многокомпонентного титанового сплава // Пробл. прочности. – 2010. – № 5. – С. 178–189.
8. *Горбань В.Ф., Назаренко В.А., Даниленко Н.И. и др.* Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтروпийных сплавов // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 9. – С. 2–6.
9. *Фирстов С. А., Роголь Т. Г., Крапивка Н. А. и др.* Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 10. – С. 8–15.
10. *W.A. Dollase*, "Correction of intensities for preferred orientation of the March model," *J. Appl. Cryst.*, vol. 19, pp. 267–272, 1986.
11. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. и др.* Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // Материаловед. – 2007. – № 11. – С. 26–31.
12. *S. Singh et al.*, "Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy," *Acta Materialia*, vol. 59, pp. 182–190, 2011.
13. *Шульце Г.* Металлофизика: Пер. с нем. – М: Мир, 1971. – 504 с.
14. *Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова.* – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 1232 с.
15. *Барабаш О.М., Коваль Ю.Н.* Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. Кристаллическая структура металлов и сплавов. – К.: Наук. думка. – 1986. – 598 с.
16. *Kuznetsov A.V. et al.*, "Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions," *Materials Sci. and Eng., A* 533, pp. 107–118, 2012.
17. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П.* Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. – 18, вып. 4. – С. 1938–1940, 2013.