

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА
CoCrCuFeNiSn_x**

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

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Традиционно разработка новых металлических сплавов происходила путем выбора одного или двух базовых элементов с последующим добавлением к ним незначительных концентраций легирующих примесей. Именно по такому принципу разрабатывались широко используемые ныне сплавы на основе Fe, Al, Mg, и многие другие. В 1960-1990-х годах были разработаны и получены сплавы с высокой стеклообразующей способностью при использовании по меньшей мере трех различных элементов со значительно отличающимися атомными радиусами [1]. Тем не менее, принципы разработки вышеупомянутых сплавов, по-прежнему, ограничивались использованием матриц, содержащих один или два элемента в больших концентрациях. Основной причиной ограничения количества основных элементов являлось ожидаемое формирование большого количества слишком хрупких интерметаллических соединений и сложных микроструктур. Таким образом, в прошлом исследованиям сплавов, содержащих большее количество основных компонентов, уделялось очень мало внимания.

Относительно недавно был предложен термодинамический подход к разработке сплавов [2,3], при использовании которого получен совершенно новый класс материалов, известных ныне в литературе, как высокоэнтропийные сплавы. Они представляют собой сплавы, содержащие, по меньшей мере, пять основных элементов в эквивалентных или близких к эквивалентным концентрациях. 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 вместо сложных фаз или интерметаллических соединений обычно образуются простые твердые растворы замещения с ОЦК или ГЦК решетками. Такие сплавы получили широкую известность в 2004г., и 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, высокая термическая стабильность [4-10]. Повышенные прочностные характеристики обеспечиваются за счет сильного искажения кристаллической решетки вследствие различий в атомных радиусах элементов замещения, причем чем выше энтропия смешения, тем более выражены эти характеристики сплава.

Такой “энтропийный” подход к конструированию многокомпонентного сплава позволяет априори определить число элементов и их соотношение, а

также оценить фазовое и структурное состояния после кристаллизации. Однако, с помощью этого подхода нельзя однозначно решить проблему выбора конкретных элементов сплава с целью получения требуемых характеристик. Поэтому, положив в основу данные подобной “энтропийной” оценки его свойств, необходимо уточнять состав сплава эмпирическим путем [9,10].

Наиболее часто для получения высокоэнтропийных сплавов используются такие металлы, как Al, Ti, Cr, Fe, Co, Ni и Cu. В данной работе была впервые исследована структура многокомпонентного сплава CoCrCuFeNiSn_x ($x=0,5;1$) в литом и жидкозакаленном (скорость охлаждения $\sim 10^6 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$) состояниях.

Рассмотрим термодинамические критерии формирования твердых растворов в высокоэнтропийных сплавах. В соответствии с уравнением Гиббса

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

где G_{mix} – потенциал Гиббса, ΔH_{mix} – энтальпия а ΔS_{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 будет при их смешивании в равных атомных долях. Однако, как показывает практика, простым смешиванием компонентов в эквивалентном соотношении нельзя достичь желаемых свойств. В связи с этим, были разработаны критерии, в соответствии с которыми предлагается осуществлять подбор элементов сплава [11,12]:

1. Значение энтропии смешения ΔS_{mix} должно быть не менее $1,61R$ ($13,38 \text{ кДж/моль}$);

2. Значение энтальпии смешения ΔH_{mix} должно лежать в пределах от -15 кДж/моль до 5 кДж/моль , принимая во внимание, что слишком высокая энтальпия смешения приводит к сегрегации отдельных компонентов сплава, а слишком низкая энтальпия приводит к формированию сложных структур и интерметаллических соединений. Значение ΔH_{mix} вычисляется по формуле

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i,j=1,i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \text{ где } \Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}. \Delta H_{mix}^{AB} - \text{энтальпия смешения для}$$

бинарного сплава элементов А и В в жидком состоянии.

3. Компоненты сплава не должны сильно отличаться друг от друга по атомным радиусам, что необходимо для образования твердых растворов

замещения. ($\delta \leq 4,6$, где $\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$, $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$. r_i – атомный радиус элемента с номером i .)

Таблица 1

Атомные радиусы элементов и их шихтовые концентрации в изученных сплавах

Элемент	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Sn
Атомный радиус, нм.	0,125	0,129	0,128	0,126	0,125	0,158
Шихтовая концентрация в сплаве CoCrCuFeNiSn _{0,5} , ат.%	18,18	18,18	18,18	18,18	18,18	9,1
Шихтовая концентрация в сплаве CoCrCuFeNiSn ₁ , ат.%	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67

Таблица 2

Энтропии смешения ΔH_{mix}^{AB} кДж/моль,

вычисленные с использованием модели Miedema [13]

Элемент	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Sn
Co		-4	6	-1	0	0
Cr			12	-1	-7	10
Cu				13	4	7
Fe					-2	11
Ni						-4

Исходя из вышеприведенных данных для сплава CoCrCuFeNiSn_{0,5} значение $\Delta S_{mix} = 14,69$ кДж/моль, $\Delta H_{mix} = 4,36$ кДж/моль, $\delta = 7,08$. Для сплава CoCrCuFeNiSn₁ $\Delta S_{mix} = 14,89$ кДж/моль $\Delta H_{mix} = 5$ кДж/моль, $\delta = 8,95$. Таким образом, значение параметра δ для исследованных сплавов превышает рекомендуемые пределы, однако, как было отмечено в [14], данный критерий, по-видимому, требует некоторого уточнения.

С целью установления влияния величины энтропии, состава и скорости охлаждения расплава на микротвердость, фазовый состав и параметры тонкой структуры исследовались сплавы в литом и жидкозакаленном состоянии. Выбор в качестве легирующего элемента олова обусловлен наличием у него существенно большего размера атома (0,158нм) по сравнению с радиусами атомов других компонентов (~0,126 нм), что могло бы повлиять на величину степени искажения кристаллической решетки и микротвердости.

Закалка из жидкого состояния проводилась по известной методике splat-охлаждения (ЗЖС) путем размазывания капли расплава на внутренней поверхности быстро вращающегося медного цилиндра. Оцененная по толщине фольги скорость охлаждения расплава составляла ~10⁶-10⁷К/с. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном медном излучении. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50г. Полученные дифрактограммы

подвергались расшифровке с целью установления фазового состава, периодов кристаллических решеток и параметров тонкой структуры (областей когерентного рассеяния (ОКР) и микронапряжений ($\Delta a/a$). Также оценивалась и плотность дислокаций (ρ) по профилю первой рентгеновской линии.

Таблица 3
Фазовый состав, параметры тонкой структуры и микротвердости
изученных сплавов

Сплав	Фазовый состав	Размер ОКР (L), нм	$\Delta a/a$	H_v , МПа	ρ , см ⁻²
CoCrCuFeNiSn _{0,5} , литой	ГЦК (a=0,3586 нм)+ ОЦК (тип CsCl, a=0,2979 нм)	L _{ГЦК} =37 L _{ОЦК} =27	$1,8 \cdot 10^{-3}$	3500	$4,2 \cdot 10^{11}$
CoCrCuFeNiSn _{0,5} , ЗЖС	ГЦК (a=0,3588 нм)+ ОЦК (a=0,2974 нм)	L _{ГЦК} =33 L _{ОЦК} =38	$1,8 \cdot 10^{-3}$	5700	$5,2 \cdot 10^{11}$
CoCrCuFeNiSn ₁ , литой	ГЦК (a=0,3600 нм)+ ОЦК (тип CsCl, a=0,2981 нм)	L _{ГЦК} =19 L _{ОЦК} =21	$2,3 \cdot 10^{-3}$	4000	$1,6 \cdot 10^{12}$
CoCrCuFeNiSn ₁ , ЗЖС	ГЦК (a=0,3600 нм)+ ОЦК (тип CsCl, a=0,2987 нм)	L _{ГЦК} =16 L _{ОЦК} =29	$2,7 \cdot 10^{-3}$	8000	$2,5 \cdot 10^{12}$

Анализ дифрактограмм позволил установить следующее: 1) в литом и ЗЖС-состояниях в сплавах формируется двухфазная (ГЦК+ОЦК) структура, причем с увеличением содержания олова возрастает склонность к образованию в ОЦК-решетке фазы типа B2 (CsCl). Эта склонность ослабевает с увеличением скорости охлаждения до 10^6 - 10^7 К/с (табл.3); 2) закалка из расплава приводит к некоторому изменению периодов кристаллических решеток, что свидетельствует о расширении областей их существования; 3) метод ЗЖС эффективно измельчает размеры ОКР, повышает уровень микронапряжений и существенно (в 1,6-2,0 раза) увеличивает значения микротвердости до практически 8000 МПа (для сплава CoCrCuFeNiSn₁).

Метод РСА позволил оценить среднюю плотность дислокаций для возникающих кубических решеток в сплавах. Установлено, что ЗЖС-образцы обладают значительно более высокой (примерно на порядок) плотностью дислокаций, которая для сплава CoCrCuFeNiSn₁ составляет $\sim 2,5 \cdot 10^{12}$ см⁻². Полученная оценка плотности дислокаций в ЗЖС-высокоэнтропийных сплавах сравнима с уровнем дислокаций сильнодеформированных образцов.

Выводы

Разрабатываемый в настоящее время новый класс высокоэнтропийных сплавов имеет хорошие перспективы их дальнейшего использования, например, в качестве износостойких, коррозионностойких, твердых покрытий, нанесенных на различные поверхности.

Использованная литература

1. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. Glass-forming ability of alloys// J. Non-Crystalline Solids.-1993. –V. 156,–P.473- 480.
2. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y.
3. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes// Advanced Engineering Materials. – 2004.–V. 6. –P. 299-303.
4. S. Ranganathan. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails//Current Science. – 2003. –V. 85, –P.1404-1406.
5. 4. C.J. Tong, M.R. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.J. Lin, S.Y. Chang. Mechanical performance of the AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements// Metallurgical and Materials Transactions A. –2005 . – V. 36A. –P.1263-1271.
6. J.M. Wu, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang. Adhesive wear behavior of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content// Wear. –2006. –V. 261. –P.513-519.
7. Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W. Yeh, H.C. Shih. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys - a comparison with type-304 stainless steel// Corrosion Science.–2005. –V. 47. –P. 2257-2279.
8. B.S. Li, Y.P. Wang , M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy //Materials Science and Engineering A. –2008.– V.498. –P.482–486.
9. H.P. Chou, Y.S. Chang, S.K. Chen, J.W. Yeh. Microstructure, thermophysical and electrical properties in AlxCoCrFeNi (0 <= x <= 2) high-entropy alloys// Materials Science and Engineering B. –2009. –V. 163. –P.184-189.
10. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, Н.И. Даниленко, М.В. Карпец // Современные проблемы физического материаловедения: Сб. научн . тр. – К.: ИПМ НАН України, 2009. – Вип. 18. – С. 140-147.
11. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава /С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, Н.И. Даниленко, М.В. Карпец //Проблемы прочности, 2010, –№ 5, –С. 187-198.
12. Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys//Advanced Engineering Materials.–2008. –V. 10. –Iss. 6. –P. 534–538.
13. C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, W. Cao . Computational Thermodynamics Aided High-Entropy Alloy Design// JOM. –2012. –V. 64, –Iss. 7.–P. 839–845.
14. A. Takeuchi, A. Inoue. 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// Materials Transactions.–2005. –V. 46, –No. 12. –P. 2817 - 2829.
15. R. Sriharitha, B.S. Murty, R. S. Kottada. Phase formation in mechanically alloyed AlxCoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5) high entropy alloys// Intermetallics. –2013.–V. 32. –P. 119-126.