

Влияние фазового состава литых высокоэнтروпийных сплавов на механические свойства

С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка,
Э. П. Печковский

Для ряда металлических литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (более 20) изучено влияние шихтового состава, фазовых составляющих и структуры на механические свойства в интервале температур 20—900 °С. В одно- и двухфазных сплавах, включающих 5—10 элементов ($S_{\text{смеси}} = 13,3—19,1$ Дж/моль·К), присутствующие факторы упрочнения (композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния) рассматриваются с привлечением тугоплавких металлов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, а также в сочетании с упрочнением многокомпонентными интерметаллидными фазами: фазой Лавеса с14, σ -фазой и μ -фазой. Установлены закономерности и особенности упрочнения изученных сплавов.

Ключевые слова: высокоэнтропийные одно- и двухфазные сплавы, многокомпонентные твердые растворы замещения, многокомпонентные интерметаллидные фазы, структура, упрочнение, механические свойства.

Введение

Металлические многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс материалов [1—18]. Высокая энтропия смешения элементов в сплаве рассматривается как мера вероятности сохранения их системы в данном состоянии. Это обеспечивает повышенную термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, а следовательно, свойств сплава — механических, физических, химических. Таким образом, в высокоэнтропийных сплавах, с одной стороны, появляется возможность образования и сохранения многоэлементного твердого раствора замещения как непосредственно после кристаллизации высокоэнтропийного сплава, так и при последующей термомеханической обработке, а с другой — в твердом состоянии сплав приобретет уникальные сочетания физико-механических характеристик.

Известные высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) обычно включают 5—10 элементов ($S_{\text{mix}} = 13—19$ Дж/моль·К), которые в шихтовом составе находятся, как правило, в эквиатомном соотношении. Их главные отличительные особенности состоят в следующем.

1. Как правило, они содержат 1—2 фазы — твердые растворы замещения с ОЦК решеткой или с ОЦК + ГЦК или ОЦК + гексагональная решетки. При этом одна из них представлена в виде дендритов, а вторая содержится в междендритном объеме. При определенных составах и скорости охлаждения ВЭС могут дополнительно включать интерметаллидные фазы.

2. Наличие разнородных атомов элементов с разными электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения приводит к ее существенному искажению. Это способствует значительному твердорастворному упрочнению и термодинамической стабильности свойств.

3. Замедленные диффузия атомов элементов и их кооперативное перемещение обеспечивают термическую стабильность фазового состава и структурного состояния. Эти факторы, с одной стороны, затрудняют распад твердого раствора замещения и формирование новых фаз, а с другой — способствуют образованию объемного нанокристаллического состояния сплава. Последнее объясняется тем, что высокоэнтропийный расплав, обладая повышенной термодинамической устойчивостью, допускает высокую степень переохлаждения, что в сочетании с высокой скоростью охлаждения приводит к образованию в объеме сплава большого количества центров кристаллизации очень малых размеров — на уровне единиц нанометров, обладающих пониженной скоростью роста. Такой эффект кристаллизации ВЭС является мощным структурным фактором упрочнения, однако он реализуется при определенных составах сплавов и условиях охлаждения. В результате известные ВЭС характеризуются наличием одной—двух фаз (твердых растворов замещения всех элементов, содержащихся в сплаве), а также способностью иметь объемное нанокристаллическое структурное состояние.

4. Взаимодействие разнородных атомов элементов, образующих в том числе и гибридные связи в кристаллической решетке твердого раствора замещения, фактически обеспечивает композиционный эффект упрочнения в сплаве на атомном уровне.

Из этих особенностей ВЭС вытекает, что основными факторами их упрочнения являются композиционный на уровне кристаллической решетки (который обеспечивается поэлементным составом в определенном соотношении) и объемное нанокристаллическое состояние. Эти факторы упрочнения имеют место в известных составах сплавов, которые включают металлы преимущественно 4-го периода периодической системы элементов [1—11]. Данные об их механических свойствах немногочисленны, представлены в основном при комнатной температуре и характеризуются сравнительно невысокими значениями; имеются отдельные сведения о высокотемпературных свойствах ВЭС [11]. Известны также две работы, в которых исследованы 3 сплава, состоящие из тугоплавких металлов, и обсуждаются фазовый состав, структура и механические свойства [9, 10]. В известных сплавах [1—11] используется твердорастворное упрочнение.

Следует отметить, что, как показал анализ термодинамических возможностей образования различных фаз в ВЭС, а также предварительно полученные нами результаты, твердые растворы замещения могут быть не единственными фазами в ВЭС. При определенных составах и условиях охлаждения расплава могут образоваться в дополнение к твердым растворам замещения и интерметаллиды, содержащие (включающие) все элементы шихтового состава, то есть фактически представляющие собой многокомпонентные интерметаллидные фазы.

Особенности настоящей работы состоят в следующем. Во-первых, присутствующие в ВЭС факторы упрочнения (в первую очередь, композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния) в изучаемых одно- и двухфазных сплавах (5—10 элементов) с твердыми растворами замещения рассматриваются с привлечением большого количества тугоплавких металлов — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Во-вторых, эффект твердо-растворного и наноструктурного упрочнения ВЭС исследуется в сочетании с упрочнением интерметаллидной фазой. В этом случае в ВЭС содержится не одна, а две или три фазы, одна из которых представляет собой многокомпонентный интерметаллид. Исследование выполнено на большом количестве сплавов, в широком интервале температур испытания, при разных способах нагружения.

Цель работы — для металлических литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, содержащих тугоплавкие металлы, изучить влияние шихтового эквиатомного состава элементов и фазовых составляющих, которые представляют собой или твердые растворы замещения или находятся в сочетании с многокомпонентными интерметаллидами, на механические свойства в интервале температур 20—900 °С.

Материалы и методы

Сплав получали плавлением шихтовой навески массой 100 г в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слиточки переплавляли 6—7 раз для гомогенизации состава, после чего охлаждали непосредственно на подине со скоростью 100—200 °С/с).

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1, монохроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение); растровая электронная микроскопия (Superprobe-733, разрешение до 7 нм); исследование на Оже-микросонде JAMP-9500F (разрешающая способность в режиме локальной Оже-электронной спектроскопии — 8—10 нм, в режиме электронно-зондового рентгеновского микроанализа — 2—4 мкм). Низкотемпературное ($T = 20$ °С) автоматическое микроиндентирование (прибор Микрон-гамма) пирамидой Берковича по методологии [19]: определялись твердость H_{IT} , контактный модуль упругости E^* , а также величина отношения H_{IT}/E^* , которая характеризует упругую деформацию материала. Высокотемпературное ($T = 20$ —1000 °С) кратковременное (1 мин) и длительное (1—60 мин) индентирование пирамидой Виккерса. Одноосное сжатие в интервале температур 20—900 °С — определялись условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ и деформация до разрушения $\epsilon_{\text{общ}}$ (образцы размером 3x3x5 мм, скорость деформации составляла $8 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹).

Результаты и их обсуждение

Изученные литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы разделены по фазовому составу на 4 группы (табл. 1).

Первая группа — сплавы № 1—6 — однофазные с ОЦК кристаллической решеткой. Вторая группа — сплавы № 7—13 — двухфазные, одной из фаз является ОЦК или ГЦК фаза, вторая — фаза Лавеса

Т а б л и ц а 1. Шихтовые и фазовые составы литых ВЭС. Характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре

Номер сплава	Шихтовой состав, эквиатомный	Энтропия, Дж/моль·К	Фазовый состав, % (мас.)	H_{IT} , ГПа	E^* , ГПа	H/E^*
1	Al—Ti—V—Nb—Cr—Mo	14,9	ОЦК — 100	8,1	161	0,050
2	Ti—Zr—V—Nb—Ta	13,4	ОЦК — 100	6,3	115	0,055
3	Ti—Zr—V—Nb—Mo	13,4	ОЦК — 100	6,4	116	0,055
4	Ti—Zr—V—Nb—Re	13,4	ОЦК — 100	6,0	120	0,050
5	V—Ta—Cr—Mo—W	13,4	ОЦК — 100	13,0	225	0,058
6	Ti35—Zr15—Co30—Ni5—Cu8—Ga5—Si2 (TK35)	13,1	ОЦК — 1—46; ОЦК — 2—48; Ti ₅ Si ₃ — 6	9,5	120	0,079
7	Ti—Zr—V—Nb—Ta—Mo	14,9	ОЦК — 87; с14 — 13	5,8	105	0,055
8	Ta—Al—Ti—V—Cr—Zr—Nb—Mo—Sn—Re	19,1	ОЦК — 85; с14 — 15	6,3	119	0,053
9	Mo—Ti—Zr—V—Ni—Cu—Al	16,2	ОЦК — 82; с14 — 18	9,1	139	0,065
10	V—Ti—Zr—Cr—Ni—Fe	14,9	ОЦК — 71; с14 — 29	8,6	136	0,063
11	Mo—Ti—Zr—Nb—V	14,9	ОЦК — 65; с14 — 35	6,6	93	0,071
12	Fe—Co—Ni—Cu—Nb—Cr	14,9	ГЦК — 39; с14 — 61	7,6	137	0,055
13	Fe—Co—Ni—Cu—Cr—Ta	14,9	ГЦК — 41; с14 — 59	5,9	106	0,056
14	Fe—Co—Ni—V—Mo	13,4	ОЦК — 15; σ — 85	9,3	200	0,047
15	Fe—Co—Ni—Cr—Mo	13,4	ГЦК — 30; σ — 70	7,1	130	0,055
16	Fe—Co—Ni—Cr—V	13,4	ГЦК — 54; σ — 46	5,2	146	0,033
17	Fe—Co—Ni—Cu—Cr—V	14,9	ГЦК — 69; σ — 31	5,0	135	0,037
18	Fe—Co—Ni—Mo—W	13,4	ОЦК — 44; μ — 56	6,5	130	0,050
19	Fe—Co—Ni—Cr—Mo—W	14,9	ОЦК — 45; ГЦК — 15; μ — 40	7,6	190	0,040
20	Fe—Co—Ni—Cr—W	13,4	ОЦК — 74; ГЦК — 9; μ — 17	6,5	130	0,050

типа с14 с гексагональной кристаллической решеткой. Третья группа — сплавы № 14—17 — двухфазные, одной из фаз является ОЦК или ГЦК фаза, вторая — σ-фаза с тетрагональной решеткой. Четвертая группа — сплавы № 18—20 — двухфазные, содержат ОЦК фазу и μ-фазу с гексагональной решеткой, и трехфазные, содержат дополнительно ГЦК фазу.

ОЦК и ГЦК фазы — это многокомпонентные твердые растворы замещения всех элементов, содержащихся в шихтовом составе; σ и μ -фазы — это интерметаллидные фазы, фактически многокомпонентные интерметаллиды, каждый из которых включает все элементы шихтового состава, но в другом количественном соотношении, чем твердые растворы замещения с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками.

В соответствии с поставленной целью в работе проанализировано влияние фазового состава сплавов каждой группы на структуру и механические свойства в интервале температур 20—900 °С.

Фазовый состав и структурное состояние

Структура сплавов имеет вид дисперсных дендритных кристаллов глобулярного типа; соотношение количества дендритов (одна фаза) и междендритного объема (вторая фаза) определяется конкретным фазовым составом. Размеры глобулей и ветвей дендритов находятся в пределах 1—5 мкм [12].

Результаты исследования количественного распределения металлов в сплавах показали, что и в дендритах, и в междендритном объеме сплава содержатся все элементы, находящиеся в шихтовом составе сплава [15]. Количественное распределение элементов в дендритах в объеме, измеряемом несколькими нанометрами, оказалось не соответствующим исходному эквиаtomному, тогда как в масштабе нескольких единиц микрон — очень близким к шихтовому, то есть эквиаtomному составу. При определении фазового состава сплава рентгеновским методом облучению подвергали площадь $F = 1 \cdot (6—10)$ мм на глубину $h = 10—20$ мкм, то есть намного больше объема сплава, облучаемого при электронно-зондовом рентгеновском микроанализе. Следовательно, фазовый анализ сплавов выполнен в объеме, вполне достаточном для того, чтобы применительно к механическим свойствам считать распределение элементов в них относительно равномерным.

Механические свойства при комнатной температуре

Механические свойства литых многокомпонентных ВЭС при комнатной температуре представлены характеристиками автоматического индентирования в табл. 1.

Однофазные сплавы

Сплавы № 1—5 содержат элементы, кристаллизующиеся в ОЦК кристаллической решетке (исключения составляют рений, который кристаллизуется в ГПУ решетке и не претерпевает фазовых превращений, а также алюминий, который обладает ГЦК решеткой, но при определенных условиях в составе ВЭС способен формировать ОЦК решетку типа CsCl [4, 7]). Сплавы этой группы представляют собой однофазные твердые растворы замещения с ОЦК кристаллической решеткой и содержат все присутствующие в сплаве элементы (рис. 1).

Наличие в сплаве тугоплавких металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов приводит к высокой твердости. При этом наибольшую твердость имеет сплав № 5, в составе которого преобладают тугоплавкие металлы VI группы. Шестикомпонентный сплав № 1 имеет более низкую твердость по сравнению со сплавом № 5, но более

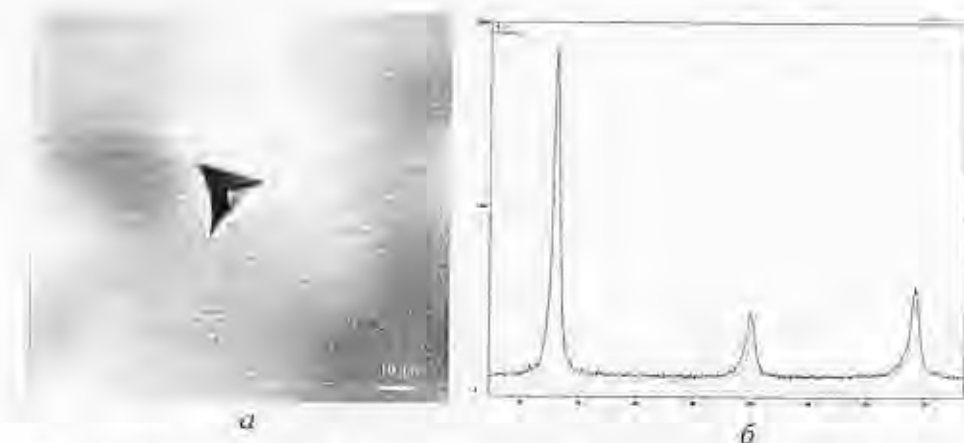


Рис. 1. РЭМ структура в обратнорассеянных электронах в режиме COMPO высокоэнтальпийного пятикомпонентного однофазного сплава № 2 Ti—Zr—V—Nb—Ta с ОЦК кристаллической решеткой (а). Дифрактограмма сплава с наложенной эталонной дифрактограммой (б).

высокую, чем у сплавов № 2—4, которые содержат меньшее количество элементов VI группы.

Особое место занимает 7-компонентный сплав № 6 (TK35) неэквивалентного состава. Он имеет две ОЦК фазы в суммарном количестве 94% (мас.). Каждая из фаз содержит все элементы шихтового состава, но в разных количественных соотношениях, и поэтому они отличаются параметром решетки. Кроме того, сплав содержит третью фазу Ti_3Si_3 , структурно представленную в виде дисперсных частиц, которые расположены в междендритном объеме двух ОЦК фаз. Сплав характеризуется значением контактного модуля упругости E^* на уровне 5-компонентных сплавов, но значительно более высокой твердостью. В результате величина H_{1T}/E^* (характеристика упругой деформации) — наиболее высокая из всех сплавов этой группы.

Двухфазные сплавы, содержащие фазу Лавеса c14

Образованию гексагональной фазы Лавеса c14 со структурой типа $MgZn_2$ (отношение осей решетки $c/a = 1,6$) в сплавах способствуют, как известно [20], сочетания элементов с соотношением атомных радиусов, равным 1,23. Фаза образуется как из жидкого, так и из твердого состояний; имеет узкие области гомогенности; межатомные расстояния в них короче, чем у образующих их металлов; характеризуется плотноупакованной структурой. Как уже указывалось, фаза Лавеса c14 в составе ВЭС представляет собой многокомпонентную интерметаллидную фазу, которая содержит все элементы шихтового состава в соотношениях, удовлетворяющих условиям ее образования.

ВЭС этой группы содержат большее количество элементов (6—10), чем в 1-й группе, но тугоплавкие металлы в каждом из них присутствуют в меньшем количестве. Количество ОЦК фазы в сплавах, во-первых, меньше 100% (65—87%), во-вторых, их элементный состав отличается от однофазных сплавов первой группы. Вторая фаза c14 в количестве 18—35% располагается в междендритном объеме ОЦК фазы (рис. 2).

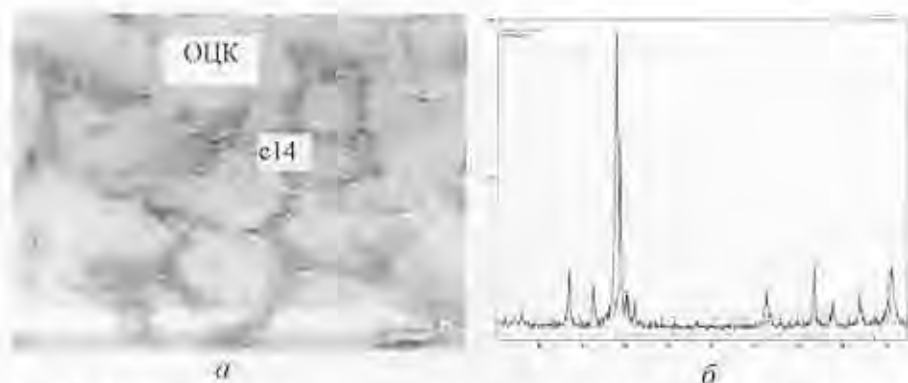


Рис. 2. РЭМ структура в обратнорассеянных электронах в режиме СОРРО высокоцентрированного семикомпонентного двухфазного сплава № 9 Al—Ti—Zr—V—Ni—Cu—Mo (фаза с ОЦК кристаллической решеткой — 87% (мас.); фаза Лавеса типа c14 с гексагональной кристаллической решеткой — 18% (мас.)) (а). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б).

Если в сплавах этой группы содержатся элементы Co, Ni, Cu, которые кристаллизуются в ГЦК решетке, это приводит к тому, что фазой, представляющей собой твердый раствор замещения всех присутствующих элементов, является фаза с ГЦК кристаллической решеткой (сплавы № 12, 13). При этом ее количество составляет 40% (мас.), соответственно, количество фазы c14 — 60% (мас.), то есть больше половины, чему способствует “благоприятное” соотношение атомных радиусов элементов Fe, Co, Cr по отношению к Nb и Ta.

Таким образом, характеристики механических свойств при indentировании при комнатной температуре в этой группе сплавов определяются не только составом элементов и их общим количеством в фазе, как это имеет место в однофазных сплавах, но и содержанием второй фазы — фазы Лавеса c14. При этом следует отметить, что при несколько более высокой твердости по сравнению со сплавами первой группы наблюдается более низкий уровень контактного модуля упругости E^* , а следовательно, упругая деформация (то есть величины H/E^*) будет более значительной.

Двухфазные сплавы, содержащие σ -фазу

Эти сплавы содержат элементы VIII группы периодической системы Fe, Co, Ni, которые в сочетании с тугоплавкими металлами V, Cr, Mo, как известно [20], склонны к образованию σ -фазы. Она имеет частично или полностью упорядоченное расположение атомов в тетрагональной решетке с 30 атомами в элементарной ячейке (отношение осей $c/a = 0,52$); образуется как при кристаллизации из жидкого состояния, так и в твердом состоянии; обладает широкими областями гомогенности. В ВЭС формируется многокомпонентная интерметаллидная σ -фаза, содержащая все элементы сплава.

Наибольшее количество σ -фазы (85% (мас.)) при наличии 15% (мас.) ОЦК фазы содержит сплав № 14 (рис. 3). Он имеет наиболее высокие твердость и модуль E^* . Уменьшение количества σ -фазы в сплавах, включающих ГЦК фазу, приводит к снижению твердости.

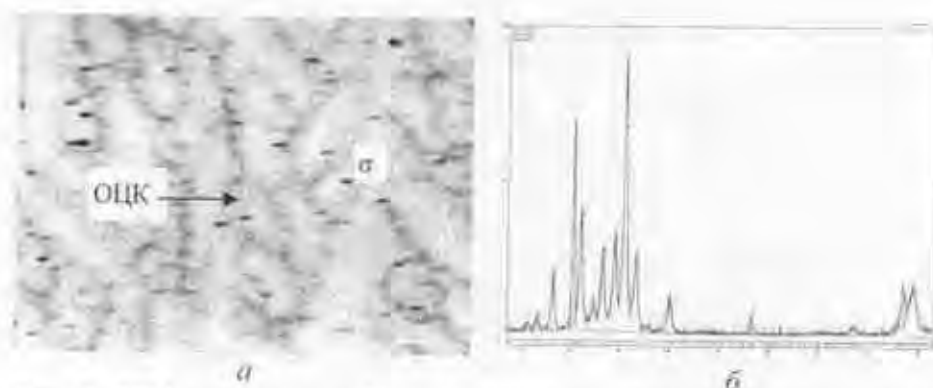


Рис. 3. РЭМ структура в обратнорассеянных электронах в режиме COMPO высокоэнтропийного пятикомпонентного двухфазного сплава № 14 Fe—Co—Ni—V—Mo (фаза с ОЦК кристаллической решеткой — 15% (мас.); σ -фаза с тетрагональной кристаллической решеткой — 85% (мас.)) (а). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б).

Двух- и трехфазные сплавы, содержащие μ -фазу

Образованию интерметаллидной μ -фазы типа Fe_3Mo_2 и Fe_3W_6 способствуют сочетания элементов Fe, Co, Ni с тугоплавкими металлами Mo, W [20]. Имеет гексагональную решетку с отношением осей $c/a = 5,4$ (эквивалентная ей — ромбоэдрическая решетка). Образуется из расплава при повышенных температурах и в твердом состоянии; область гомогенности, как правило, небольшая. Как и в случае с предыдущими интерметаллидными фазами, в ВЭС формируется многокомпонентная интерметаллидная μ -фаза, содержащая все элементы сплава.

Двухфазный пятикомпонентный сплав № 18 содержит μ -фазу в количестве несколько больше половины — 56% (мас.) (другая — ОЦК фаза). Тем не менее, он имеет такую же твердость, как и однофазные сплавы с ОЦК кристаллической решеткой № 2—4, но более высокий контактный модуль упругости E^* , что привело к снижению упругой деформации H/E^* .

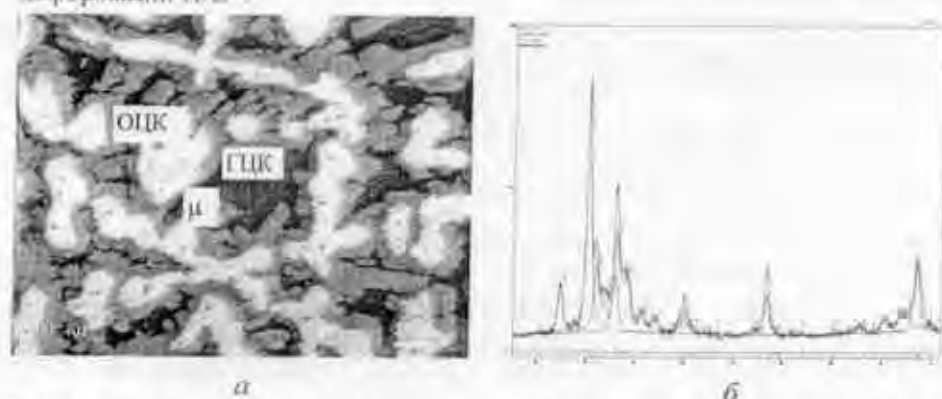


Рис. 4. РЭМ структура в обратнорассеянных электронах в режиме COMPO высокоэнтропийного шестикомпонентного трехфазного сплава № 19 Fe—Co—Ni—Cr—Mo—W (фаза с ОЦК кристаллической решеткой — 45% (мас.); фаза с ГЦК кристаллической решеткой — 15% (мас.); μ -фаза с гексагональной (ромбоэдрической) кристаллической решеткой — 40% (мас.)) (а). Дифрактограмма сплава с наложенными эталонными дифрактограммами (б).

Дополнительное введение хрома в такой сплав (№ 19 и 20) способствует образованию третьей фазы в небольшом количестве — твердый раствор замещения с ГЦК кристаллической решеткой. Причем произошло это за счет как уменьшения количества μ -фазы, так и увеличения ОЦК фазы в сплавах (рис. 4).

В результате присутствие трех тугоплавких элементов VI группы: Cr, Mo, W в шестикомпонентном сплаве № 19 привело к значительному одновременному повышению твердости и модуля упругости E^* . В отсутствие одного из этих элементов (хрома или молибдена) в пятикомпонентных сплавах № 18 и 20 отмечаются одинаковые твердость и контактный модуль упругости E^* .

Термическая стабильность механических свойств

На примере трех однофазных ВЭС (5-, 6- и 7-компонентных), содержащих 100% ОЦК фазы, продемонстрирована термическая стабильность механических свойств литых ВЭС (табл. 2). Показано влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре. Как видно, у сплавов незначительно снижаются твердость и характеристики упругости, и это несмотря на высокие гомологические температуры отжига по отношению к их температурам солидуса ($T_{\text{гом}} = (T_{\text{отж}} + 273)/(T_{\text{сол}} + 273)$). Это свидетельствует о неизменности их фазового состава и практическом сохранении структурного состояния в этих условиях.

Кратковременная высокотемпературная твердость

По уровню и виду температурной зависимости твердости представленные ВЭС могут быть разделены на 3 группы (рис. 5). При этом отличия наблюдаются не только в температурном интервале слабой зависимости твердости (100—500—750 °С), но и выше нее.

1 группа (сплавы № 6, 8, 12, 14). Характеризуются твердостью ~6 ГПа. Это — двухфазные сплавы; сплавы семикомпонентный № 6 и 8 содержат значительное количество ОЦК фазы (94 и 85%). Поэтому естественно предположить, что значительный эффект упрочнения обусловлен, в первую очередь, двумя факторами — твердорастворным упрочнением (искажение кристаллической решетки ОЦК фаз, представленных в виде дендритов) и наноструктурным (нанокристаллическим) состоянием междендритного объема.

Т а б л и ц а 2. Термическая стабильность механических свойств литых ВЭС. Влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре

Номер сплава	Режим отжига	$T/T_{\text{сол}}$	H_{IT} , ГПа		E^* , ГПа		ϵ_{ES} , %		σ_{ES} , ГПа	
			до	после	до	после	до	после	до	после
1	1200 °С, 10 ч	0,82	8,1	6,0	161	134	1,5	1,4	2,5	1,9
4	1580 °С, 3 ч	0,74	11,0	9,0	164	170	2,1	1,6	3,4	2,7
6	1000 °С, 2 ч	0,80	10,5	9,5	130	110	2,5	2,6	3,3	2,8

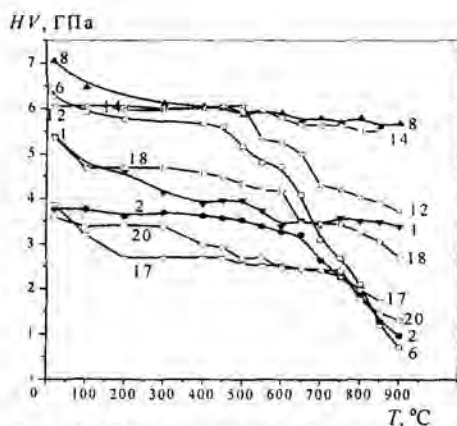


Рис. 5. Температурные зависимости твердости ВЭС. Цифры у кривых — номера сплавов в табл. 1.

Интересно отметить, что сплавы № 8 и 14 сохраняют этот уровень твердости до температуры испытания 900 °С. Это может быть вызвано тем, что 10-компонентный сплав с подавляющим количеством ОЦК фазы содержит значительное количество тугоплавких элементов (Ta, V, Cr, Nb, Mo, Re). Кроме того, он имеет очень высокую энтропию смешения ($S_{\text{смеш}} = 19,1$ Дж/моль·К), то есть повышенную термическую устойчивость фазового состава и структурного состояния, а значит, и характеристик прочности. Это может быть результатом пониженной диффузионной подвижности элементов в его напряженной кристаллической решетке. Причиной сохранения высокой твердости сплава № 14 может быть преобладающее количество тугоплавкой многокомпонентной интерметаллидной σ -фазы (85%).

Твердость сплавов № 12 и 6 начинает резко снижаться при ~500 °С. При этом если у сплава № 12 при 900 °С твердость снижается всего лишь до 4 ГПа, то у № 6 — до <1 ГПа. Такие значения высокотемпературной твердости этих сплавов можно объяснить как наличием тугоплавких металлов Cr и Nb, а также многокомпонентной интерметаллидной фазы σ в сплаве № 12, так и отсутствием их в сплаве № 6.

2 группа (сплавы № 1, № 18). Температурная зависимость твердости однофазного 6-компонентного сплава (№ 1) на протяжении всего интервала температур испытания повторяет таковую очень близкого к однофазному сплаву № 8, но на более низком уровне. Если учесть, что 10-компонентный сплав включает все элементы 6-компонентного, то можно допустить, что количество элементов в однофазных сплавах является одним из главных факторов, ответственных за эффект твердорастворного упрочнения. Немаловажным фактором является также более низкая энтропия смешения ($S_{\text{смеш}} = 14,9$ Дж/моль·К).

Температурная зависимость твердости двухфазного сплава № 18 близка к таковой этого однофазного сплава. Этот эффект можно объяснить наличием значительного количества многокомпонентной интерметаллидной μ -фазы (56% (мас.)).

3 группа (сплавы № 2, 17, 20). Это — однофазный 5-компонентный № 2, двухфазный 6-компонентный № 17 (ГЦК — 69% (мас.), σ — 31% (мас.)), трехфазный 5-компонентный с вольфрамом № 20 сплавы.

Шестикомпонентный № 12 и пятикомпонентный № 14 сплавы содержат очень большое количество многокомпонентных интерметаллидов (количество фазы Лавеса σ 14 — 61% (мас.) и σ -фазы — 85% (мас.)). Естественно допустить, что снижение эффекта твердорастворного упрочнения в этих сплавах по сравнению с двумя предыдущими за счет уменьшения количества элементов компенсируется в достаточной мере преобладающим содержанием интерметаллидной фазы.

Однофазный 5-компонентный сплав № 2, несмотря на качественно близкий состав по тугоплавким металлам к 6-компонентному сплаву № 1, имеет температурную зависимость твердости, во-первых, на более низком уровне, во-вторых, и это главное, резко ниспадающую в районе 650 °С. По-видимому, это вызвано уменьшением количества элементов, которое привело к снижению как энтропии ($S_{\text{смеш}} = 13,4$ Дж/моль·К), так и степени искажения кристаллической решетки.

Трехфазный 5-компонентный сплав № 20 (ОЦК — 74% (мас.), ГЦК — 9% (мас.), μ — 17% (мас.)) располагается несколько ниже однофазного № 2 в атермическом интервале температур (возможно, за счет снижения количества ОЦК фазы). Но зато у него этот атермический участок твердости сохраняется при температуре на 100 °С выше (до 750 °С), и последующие значения твердости не только сравниваются с таковой однофазного, но и несколько превышают ее (наверное, за счет наличия вольфрама в твердом растворе замещения ОЦК фазы и небольшого количества многокомпонентной интерметаллидной μ -фазы в междендритном объеме).

Шестикомпонентный двухфазный сплав № 17 (ГЦК — 69% (мас.), σ — 31% (мас.)) имеет температурную зависимость твердости, аналогичную таковой сплава № 20. Более низкие значения твердости до 550 °С могут быть обусловлены преобладающим количеством ГЦК фазы (это твердый раствор замещения с преобладанием ГЦК металлов, которые менее твердые, чем ОЦК металлы; соответственно и ГЦК фаза менее твердая, чем ОЦК фаза). Сохранение этого уровня твердости до высоких температур, который соответствует сплаву № 20, обеспечивается, по-видимому, присутствием значительного количества многокомпонентной интерметаллидной σ -фазы.

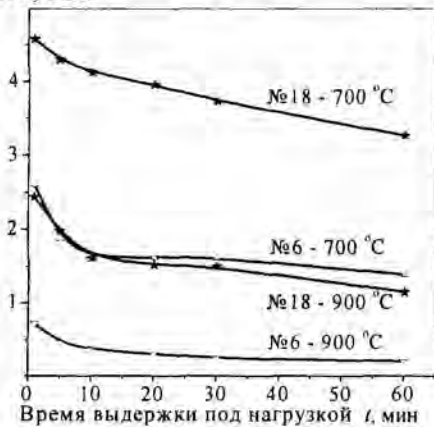
Длительная высокотемпературная твердость и ползучесть

Влияние времени выдержки t индентора под нагрузкой при постоянной температуре на снижение твердости HV двух сплавов (№ 6 — почти однофазного и № 18 — 5-компонентного двухфазного с большим количеством μ -фазы) показано на рис. 6, а. Видно, что эти зависимости слабониспадающие: снижение твердости практически прекращается после 10 мин выдержки под нагрузкой. Такое поведение длительной твердости является признаком повышенной жаропрочности сплавов. При этом двухфазный сплав № 18, как и следовало ожидать, является более жаропрочным, несмотря на то, что при комнатной температуре он имеет более низкую твердость (см. рис. 5).

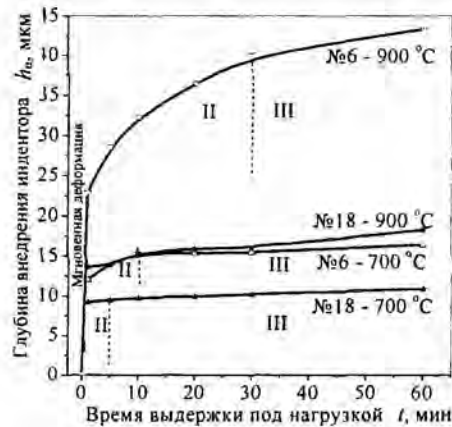
Следующим аспектом высокотемпературного индентирования в условиях выдержки индентора при постоянных температуре и приложенной силе является ползучесть материала, которая проявляется в увеличении размеров отпечатка [21, 22]. В результате представляется возможным строить и анализировать первичные кривые ползучести — зависимость размеров отпечатка (диагонали и глубины внедрения) от времени, то есть контролировать кинетику внедрения индентора в сплав (рис. 6, б).

В первую минуту нагружения внедрение индентора происходит на значительную глубину $h_{\text{мгн}}$, то есть с большой скоростью $V_{\text{мгн}}$. Эту стадию I ползучести можно назвать начальной (как показано в работе [22], она

HV, ГПа



а



б

Рис. 6. Высокотемпературная длительная твердость HV (а) и ползучесть h_{cr} (б) сплавов № 6 и 18 в зависимости от времени выдержки индентора под нагрузкой при 700 и 900 °С ($P = 10$ Н).

соответствует стадии мгновенной деформации при растяжении). Следующий участок II первичной кривой ползучести на протяжении 5—30 мин (в зависимости от температуры выдержки) довольно четко описывается затухающей экспоненциальной зависимостью типа $y = y_0 + a \cdot \exp(-x/b)$ [22].

Стадия II ползучести при индентировании по аналогии с растяжением названа стадией неустановившейся ползучести [22]. Для почти однофазного сплава № 6 эта стадия закачивается после 10- и 30-минутных выдержек — соответственно при 700 и 900 °С. Тогда как для двухфазного сплава № 18 эта стадия заканчивается при тех же температурах при более меньших временах выдержки (5 и 10 мин). При этом ползучесть двухфазного сплава № 19 при 900 °С практически такая же низкая, как у однофазного № 6 при 700 °С.

При дальнейшем увеличении времени выдержки при этих температурах ползучесть практически отсутствует у обоих сплавов. Участки кривых ползучести при этих температурах, соответствующие стадии III, являются практически прямолинейными, то есть на этой стадии скорости ползучести постоянны — это стадия установившейся ползучести. Здесь ползучесть хотя и проявляется, однако протекает, как видно на рис. 6, б, с очень малой скоростью.

Одноосное сжатие

Как известно [23], при переходе от механических испытаний на твердость (при которых схема напряженного состояния в материале близка к трехосному сжатию) к испытаниям на одноосное сжатие коэффициент мягкости α снижается от ~4 до 2, то есть снижается возможность развития деформации материала. В связи с этим остаточная деформация высокопрочных ВЭС проявляется при одноосном сжатии главным образом при повышенных температурах.

Т а б л и ц а 3. Прочность и деформация литых ВЭС при одноосном сжатии

Номер сплава	Фазовый состав, % (мас.)	$\sigma_{0,2}$, ГПа		$\epsilon_{общ}$, %		$T_{сол}$, °C	$T_{гом}$
		20 °C	750 °C	20 °C	750 °C		
6	ОЦК — 1—46; ОЦК — 2—48; Ti_3Si_3 — 6	2,48	1,34	0	25	1320	0,64
7	ОЦК — 87; с14 — 13	1,70	0,91	11	50	1430	0,60
12	ГЦК — 39; с14 — 61	1,26	—	0,58	—	1110	0,74
13	ГЦК — 41; с14 — 59	1,39	—	1,53	—	1100	0,75
14	ОЦК — 15; σ — 85	—	1,62	—	0,42	1280	0,66
15	ГЦК — 30; σ — 70	1,94	1,22	0,34	41	1330	0,64
16	ГЦК — 54; σ — 46	1,15	0,61	32	50	1245	0,67
17	ГЦК — 69; σ — 31	1,04	—	5,39	—	1170	0,71
18	ОЦК — 44; μ — 56	1,73	1,08	0,1	6,0	1360	0,63
19	ОЦК — 45; ГЦК — 15; μ — 40	1,73	1,10	1,52	1,75	1360	0,63
20	ОЦК — 74; ГЦК — 9; μ — 17	0,97	0,73	14,2	50	1400	0,61

В табл. 3 представлены результаты испытаний на одноосное сжатие различных по фазовому составу ВЭС. Как следует из таблицы, наиболее благоприятное сочетание прочности ($\sigma_{0,2} = 1,0$ — $1,7$ ГПа) и пластичности ($\epsilon_{общ} = 5$ — 14% — обеспечивается технологичность) при комнатной температуре имеют ВЭС с преобладающим содержанием ОЦК (или ГЦК) фазы (сплавы № 6, 16, 17, 18а, 20). При этом в качестве второй фазы могут быть все рассмотренные многокомпонентные интерметаллидные фазы — с14, σ , μ . Количество элементов в таких сплавах находится в пределах 5—7 (сплавы № 7, № 17, 18а, 20). Из числа этих сплавов наибольшую прочность (1,7 ГПа) при достаточно высокой пластичности (11%) имеет сплав № 7, содержащий наибольшее количество тугоплавких элементов. По-видимому, благодаря этому фактору он сохраняет высокую прочность и при 750 °C, имея высокое значение пластичности.

Преобладание интерметаллидной фазы в сплавах в зависимости от сочетания с первичной ОЦК или ГЦК фазами приводит, с одной стороны, к более высокой прочности, а с другой — к очень низкой пластической деформации при комнатной температуре. Даже при 750 °C не все такие сплавы имеют высокие значения пластической деформации. Наименее пластичен сплав № 14, содержащий 85% σ -фазы.

Следует отметить, что высокая прочность ВЭС сохраняется при довольно высокой гомологической температуре по отношению к их температурам солидуса $T_{гом} = (750 + 273)/(T_{сол} + 273)$.

Заключение

На примере изготовленных литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов с объемной нанокристаллической структурой (в количестве более 20) продемонстрирован положительный результат термодинамического подхода в решении проблемы создания новых термически стабильных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками при высоких температурах.

Шихтовые составы сплавов в эквимолярном соотношении содержали от 5 до 10 элементов (энтропия смешения находилась в пределах $S_{\text{смеш}} = 13,3—19,1$ Дж/моль·К). Сплавы получены при охлаждении расплавов со скоростью 100—200 °С/с. Изучено влияние их фазового состава и структуры на механические свойства при $T = 20—1100$ °С.

В одно- и двухфазных сплавах такие известные факторы упрочнения в ВЭС, как композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния, исследованы с привлечением тугоплавких металлов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Кроме того, эти эффекты твердорастворного и наноструктурного упрочнения сплавов рассмотрены в сочетании с упрочнением многокомпонентными интерметаллидными фазами: фазой Лавеса c14 (типа $MgZn_2$, $AlCrTi$), σ -фазой (типа VFe , $CrFe$, $MoFe$) и μ -фазой (типа Fe_3Mo_2 , Fe_7W_6).

Установлены следующие закономерности и особенности упрочнения изученных ВЭС.

Однофазные ВЭС (ОЦК или ГЦК фазы) представляют собой твердые растворы замещения всех элементов, содержащихся в шихтовом составе. Двухфазные ВЭС состоят или из двух твердых растворов замещения (ОЦК + ГЦК фазы) или из одного из них в сочетании с интерметаллидной фазой (c14, σ , μ). При этом в каждой из этих фаз присутствуют все элементы шихтового состава, но в разных соотношениях; в результате интерметаллидная фаза, приобретая определенный тип, является многокомпонентной.

Наличие тугоплавких металлов IV, V и VI групп периодической системы элементов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) в ВЭС обеспечивает дополнительное повышение прочностных характеристик в интервале температур 20—900 °С за счет твердорастворного упрочнения (искажение кристаллической решетки ОЦК и ГЦК фаз, представленных в виде дендритов), наноструктурного (нанокристаллического) состояния междендритного объема, а также за счет образования многокомпонентной интерметаллидной фазы.

Присутствие тугоплавких металлов в ВЭС приводит к следующим эффектам. Повышается термическая стабильность характеристик прочности и упругих свойств: при отжигах до $(0,7—0,8)T_{\text{сол}}$ в течение нескольких часов у них не изменяется фазовый состав и практически сохраняется структурное состояние. Повышается твердость — как кратковременная в интервале температур 20—900 °С (при 900 °С твердость может находиться на уровне 6 ГПа), так и длительная при 700 и 900 °С (ее снижение практически прекращается после 10 мин выдержки под нагрузкой). При высоких температурах ползучесть хотя и

проявляется, однако протекает с очень малой скоростью. Значительно повышается предел текучести при одноосном сжатии; при этом повышенная прочность ВЭС сохраняется при высоких значениях гомологической температуры по отношению к их температурам солидуса — $(0,6—0,75)T_{\text{сол}}$.

В однофазных сплавах важным фактором, ответственным за эффект твердорастворного упрочнения и обеспечивающим повышенную термическую устойчивость фазового состава и структурного состояния, а значит, и характеристик механических свойств, является наличие большого количества элементов. Оно обеспечивает высокую энтропию смешения ($S_{\text{смеш}} = 8,314 \cdot \ln(n)$). Например, при содержании в сплаве 8—10 элементов в эквимольном соотношении его энтропия смешения находится в пределах $S_{\text{смеш}} = 17,4—19,1$ Дж/моль·К. В свою очередь, это может быть и результатом пониженной диффузионной подвижности элементов в напряженной кристаллической решетке такого сплава.

Важным фактором в достижении повышенной прочности при низких и высоких температурах является не только наличие тугоплавких металлов, но и количество интерметаллидной фазы — ее содержание в ВЭС свыше 50% (мас.) (независимо от типа) приводит к значительному увеличению твердости $H_{\text{Г}}$, модуля упругости E^* и предела текучести $\sigma_{0,2}$, однако одновременно и к снижению деформации ϵ .

Тем не менее, при определенных соотношениях элементов, обеспечивающих образование заданных фаз и их количественное соотношение, получены сплавы с удовлетворительным сочетанием технологичности (низкотемпературной пластичности) с повышенной высокотемпературной прочностью. Наиболее благоприятное сочетание прочности ($\sigma_{0,2} = 1,0—1,7$ ГПа) и пластичности ($\epsilon_{\text{общ}} = 5—14\%$ — обеспечивается технологичность) при комнатной температуре имеют ВЭС с преобладающим содержанием твердорастворной фазы замещения с ОЦК или ГЦК кристаллической решеткой.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта №7-5209 — УНТЦ.

1. *Ranganathan S.* Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Current Science*. — 2003. — **85**, No. 7. — P. 1404—1406.
2. *Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J. and Chen S. K.* High-entropy alloys — a new era of exploitation // *Mater. Science Forum*. — 2007. — **560**. — P. 1—9.
3. *Zhang Y. and Zhou Y. J.* Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Ibid.* — 2007. — **561—565**. — P. 1337—1339.
4. *Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun et al.* On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // *Mater. Lett.* — 2007. — **61**. — P. 1—5.
5. *Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. S.* Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying // *J. of Alloys and Comp.* — 2008. — **460**. — P. 253—257.
6. *Kao S. W., Yeh J. W. and Chin T. S.* Rapidly solidified structure of alloys with up to eight equal-molar elements — a simulation by molecular dynamics // *J. Phys.* — 2008. — **20**. — P. 1—7.
7. *Li B. S., Wang Y. P., Ren M. X. et al.* Effect of Mn, Ti, and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy // *Mater. Science and Engineering A*. — 2008. — **498**. — P. 482—486.

8. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др.* Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения. — 2008. — Вып. 17. — С. 126—139.
9. *Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B. et al.* Refractory high-entropy alloys // *Intermetallics*. — 2010. — 18. — P. 1758—1765.
10. *Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V. et al.* Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *J. of Alloys and Comp.* — 2011. — 509, No. 20. — P. 6043—6048.
11. *Chin-You Hsu, Chien-Chang Juan, Woei-Ren Wang et al.* On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys // *Mater. Science and Engineering*. — 2011. — A 528. — P. 3581—3588.
12. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др.* Механические свойства многокомпонентного титанового сплава // Проблемы прочности. — 2010. — № 5. — С. 178—189.
13. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П.* Высокоэнтропийные литые металлические сплавы эквивалентного состава с повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности // *Материалы 49-й Междунар. конф. "Актуальные проблемы прочности"*. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2010. — С. 250.
14. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П.* Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы в нанокристаллическом состоянии // *Материалы II Междунар. конф. "Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина"*. — К.: Ин-т металлофизики НАН Украины, 2010. — С. 3.
15. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др.* Распределение элементов в ОЦК-фазе и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов // *Современные металлические материалы и технологии: Труды Междунар. науч.-техн. конф.* — СПб.: изд-во политех. ун-та, 2011. — С. 407—408.
16. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др.* Структура и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов // *Материалы 51-й Междунар. конф. "Актуальные проблемы прочности"*, — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2011. — С. 35.
17. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др.* Формирование типа фаз и их атомного состава в литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах // Там же. — С. 36.
18. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др.* Влияние состава и структуры литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов на величину модуля Юнга // Там же. — С. 37.
19. *Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А.* Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // *Материаловедение*. — М.: Наука и технология. — 2007. — № 11. — С. 26—31.
20. *Барабаш О. М., Коваль Ю. Н.* Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.). Кристаллическая структура металлов и сплавов. — К.: Наук. думка, 1986. — 598 с.
21. *Борисенко В. А.* Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. — К.: Наук. думка, 1984. — 212 с.
22. *Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А.* Ползучесть титанокремнистого карбида Ti₃SiC₂ при индентировании // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2006. — Вып. 13. — С. 72—86.

23. Фридман Я. Б. Механические свойства металлов. — М.: Машиностроение, 1974. — 1. — 472 с.

Вплив фазового складу литих високоентропійних сплавів на механічні властивості

С. О. Фірстов, В. Ф. Горбань, Н. О. Крапівка, Е. П. Печковський

Для металевих литих багатокомпонентних високоентропійних сплавів (у кількості більше 20) вивчено вплив шихтового складу, фазових складових і структури на механічні властивості в інтервалі температур 20—900 °С. В одно- і двофазних сплавах, що включають 5—10 елементів ($S_{\text{смеш}} = 13,3—19,1$ Дж/моль·К), присутні фактори зміцнення (композиційний на рівні кристалічних ґраток і структурний у вигляді об'ємного нанокристалічного стану) розглядаються із залученням тугоплавких металів Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, а також у сполученні зі зміцненням багатокомпонентними інтерметалідними фазами: фазою Лавеса c14, σ -фазою і μ -фазою. Встановлено закономірності й особливості зміцнення вивчених сплавів.

Ключові слова: високоентропійні одно- і двофазні сплави, багатокомпонентні тверді розчини заміщення, багатокомпонентні інтерметалідні фази, структура, зміцнення, механічні властивості.

Influence of a phase composition cast high-entropy alloys on mechanical properties

S. A. Firstov, V. F. Gorban, N. A. Krapivka, E. P. Pechkovsky

On metal cast multicomponent high-entropy alloys (in amount more than 20) the influence of working mixture, phase components and structure on mechanical properties at temperatures 20—900 °C were investigated. In one- and two-phase alloys including 5—10 elements ($S_{\text{mix}} = 13,3—19,1$ J/mol·K) the present factors of hardening (composite at a level of a crystalline lattice and structural as volumetric nanocrystalline states) are considered with attraction of refractory metals Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W and in a combination with hardening by the multicomponent intermetallic compound phases as Laves phase c14, σ -phase and μ -phase. Regularity and features of hardening for the studied alloys is installed.

Keywords: high-entropy one- and two-phase alloys, multicomponent substitutional solid solution, multicomponent intermetallic phases, structure, hardening, mechanical properties.