

ФИЗИКА ПРОЧНОСТИ И ПЛАСТИЧНОСТИ

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 61.72.S-, 62.20.Qp, 64.75.Ef, 81.05.Bx, 81.40.Cd

Структурное состояние литых высокоэнтروпийных сплавов с ГЦК-решёткой и его влияние на характеристики твёрдости

А. Н. Мысливченко, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Академика Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

Рассчитано теоретическое размерное несоответствие кристаллической решётки однофазных высокоэнтропийных сплавов, которые состоят из элементов как с близкими размерами атомных радиусов, так и с большим различием в размерах атомов. Получены и проанализированы их дифрактограммы. На основе данных о ширине пика на половине высоты оценено и в дальнейшем рассчитано влияние величины дисторсий кристаллической решётки и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) на физическое уширение дифракционных линий. Показано, что с увеличением теоретического размерного несоответствия кристаллической решётки происходит уменьшение размера ОКР и увеличение искажения кристаллической решётки, что приводит к упрочнению твёрдого раствора и, следовательно, к росту его твёрдости.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, дисторсия кристаллической решётки, размер областей когерентного рассеяния, ширина пика на половине высоты, твёрдость.

Розраховано теоретичну розмірну невідповідність кристалічної ґратниці однофазних високоентропійних стопів, які складаються з елементів як з близькими атомовими радіусами, так і з великими відмінностями в розмірах атомів. Одержано та проаналізовано їхні дифрактограми. На основі

Corresponding author: Oleksandr Mykolayovych Myslyvchenko
E-mail: zvyagina47@gmail.com

*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. M. Myslyvchenko, V. F. Gorban', and M. O. Krapivka, Structural State of Cast High-Entropy Alloys with F.C.C. Lattice and Its Influence on the Hardness Characteristics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 12: 1589–1598 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.12.1589.

даних про ширину піка на напіввисоті оцінено та в подальшому розраховано вплив величини дисторсій кристалічної ґратниці і розміру областей когерентного розсіяння (ОКР) на фізичне розширення дифракційних ліній. Показано, що зі збільшенням теоретичної розмірної невідповідності кристалічної ґратниці відбувається зменшення розміру ОКР і збільшення спотворення кристалічної ґратниці, що приводить до зміцнення твердого розчину і, таким чином, до росту його твердості.

Ключові слова: високоентропійний сплав, дисторсія кристалічної ґратниці, розмір областей когерентного розсіяння, ширина піка на половині висоти, твердість.

The theoretical atom-size difference is calculated for crystal lattice of single-phase high-entropy alloys, which are consisting of the elements with close atomic radius or the elements with significantly different ones. X-ray diffraction patterns of these alloys are obtained and analysed. Based on the data of peak full-width at half-height of its maximum, an influence of magnitude of lattice distortions and size of coherent-scattering regions on physical broadening of diffraction lines is calculated. As shown, the increasing of theoretical atom-size difference causes decreasing of coherent-scattering regions as well as increasing of distortions in crystal lattice that leads to solid-solution strengthening and, therefore, to increasing of its hardness.

Key words: high-entropy alloy, lattice distortions, size of coherent-scattering regions, full-width at half-maximum (FWHM), hardness.

(Получено 17 июля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

На новом классе материалов — высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) было показано, что в состоянии однофазного твёрдого раствора замещения они являются одновременно более высокопрочными и термодинамически устойчивыми, по сравнению с многофазным [1–10]. Достигается это за счёт подбора концентрации пяти и более компонентов в сплаве, которые обеспечивают повышенное значение энтропии смешения ΔS , значит, в соответствии с уравнением Гиббса и пониженное значение свободной энергии сплава. Пониженная свободная энергия сплава определяет устойчивость твёрдого раствора при последующей термической обработке [11, 12]. Повышенные прочностные характеристики при высоких температурах обеспечиваются благодаря сильному искажению (дисторсии) кристаллической решётки. В литературе были представлены расчёты влияния величины такого искажения на твёрдость [13, 14].

В работе [15] отмечается, что дифракционные максимумы ВЭСов имеют низкую интенсивность относительно фона, они сильно уширены и асимметричны по сравнению с таковыми для чистых металлов, а на больших углах дифракции ($2\theta > 70^\circ$) не фиксируется раз-

деление K_{α} -дублета. Данное явление является следствием сильного искажения кристаллической решётки, вызванного различными размерами атомных радиусов элементов, которые входят в её состав. Необходимо также отметить, что рентгеновское излучение, рассеянное атомами разных элементов, не совпадает по фазе, вызывая снижение интенсивности.

Однако в литературе отсутствуют работы, в которых рассчитанные методом рентгеноструктурного анализа уровень дисторсий кристаллической решётки и размер ОКР ВЭСов были бы сопоставлены с теоретическими расчётами, а также было бы определено влияние этих факторов на уровень твёрдости.

Целью данной работы является расчёт теоретического размерного несоответствия кристаллической решётки, определение методом рентгеноструктурного анализа размера ОКР и дисторсий кристаллической решётки, а также установление их влияния на характеристики твёрдости ВЭСов.

2. МЕТОДИКА

Сплавы были получены в вакуумно-дуговой печи МИФИ-9 с нерасходуемым вольфрамовым электродом переплавом шихты массой 50 г на медной водоохлаждаемой подине в атмосфере очищенного аргона. В качестве сырья использовались компоненты чистотой не хуже 99,8%. Слитки переплавлялись 6–7 раз для гомогенизации состава и кристаллизовались в виде дисков, что обеспечивало скорость охлаждения 80–100 К/с.

Рентгенографические исследования проводили в монохроматическом CuK_{α} -излучении (трубка БСВ-29) на дифрактометре ДРОН-УМ1. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования. Обработку экспериментальных результатов выполняли с помощью программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих Powdercell 2.4.

Твёрдость (H_{IT}) определяли при комнатной температуре с помощью автоматического микроиндентирования алмазной пирамидой Берковича при нагрузке $H = 1,96$ Н с записью диаграммы нагрузка–разгрузка в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E).

Теоретическое размерное несоответствие кристаллической решётки высокоэнтропийных сплавов определяли по формуле:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / r)^2},$$

где n — число элементов сплава, c_i — концентрация i -ого элемента,

r_i — атомный радиус i -ого элемента [16], r — усреднённый атомный радиус сплава.

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучено структурное состояние высокоэнтропийных однофазных ГЦК-сплавов [16], которые состоят из элементов как с близкими (FeCoNiMnCr и VCrMnFeCoNi_2), так и с различными ($\text{Ni}_3\text{AlFeCo}_{1,75}\text{Ti}_{0,5}\text{Cr}_{0,5}\text{W}_{0,25}$) размерами атомных радиусов. Сравнение их характеристик осуществляли с технической медью марки МЗ (чистота около 99,5%) в литом состоянии.

Получив обзорную рентгенограмму для каждого образца (на первичном пучке использовалась щель 1 мм, на отражённом — 0,5 мм, экспозиция в точке 2 с, шаг $0,05^\circ$) мы увидели, что на рентгенограммах высокоэнтропийных сплавов отсутствуют дифракционные отражения второго порядка ГЦК-структуры (пики (222), (400) и т.д.). Также дифракционные максимумы ВЭС имеют низкую интенсивность относительно фона, они сильно уширены и асимметричны (в сравнении с технической медью).

Для того чтобы минимизировать погрешность при расчёте размера ОКР и дисторсий кристаллической решётки необходимо выбирать линии, принадлежащие одной «отражающей» плоскости в разных порядках «отражения» (одну на малых углах 2θ , другую на больших). В связи с тем, что отражения второго порядка в ВЭС отсутствуют, мы провели расчёт этих величин по отражениям (111) и (311) (поскольку 111 находится на малых углах 2θ , а (311) — на больших). Эти две дифракционные линии были сняты с хорошей разрешающей способностью и минимальным вкладом инструментального уширения (на первичном пучке использовалась щель 0,5 мм, на отражённом 0,25 мм, экспозиция в точке 6 с, шаг $0,05^\circ$). В качестве эталона использовали техническую медь после 6 часового отжига при температуре 750°C .

Фон, вычитаемый из общего спектра, был представлен в виде полинома пятой степени. Для описания профиля дифракционных линий использовалась псевдо-Фойгт-функция, являющаяся линейной комбинацией функций Гаусса и Лоренца. При подгонке модельного спектра к экспериментальному спектру варьировалось 12 параметров: 6 параметров фона, 3 параметра формы линий, смещение нуля гониометра, шкальный фактор, период элементарной ячейки.

По общим уширениям (FWHM) линий образца b и эталона B (рис. 1) соответственно, находили для каждого образца истинное физическое уширение (β) линий (111) и (311), используя выражение:

$$\beta = 0,5[(B - b) + \sqrt{B(B - b)}].$$

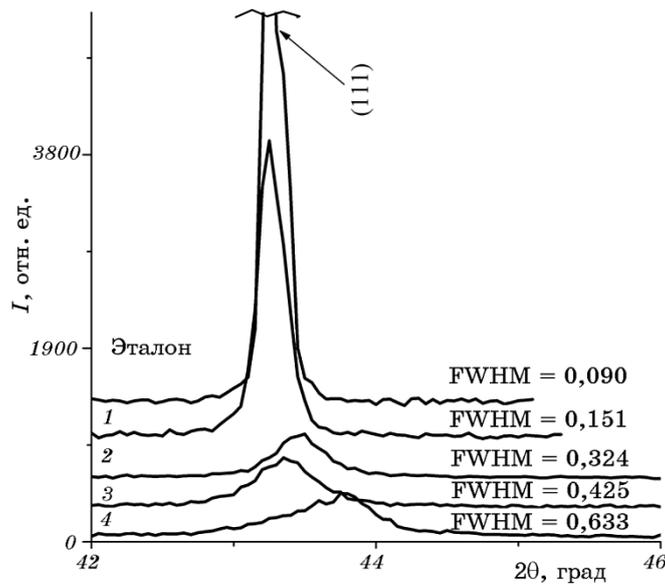


Рис. 1. Общая ширина пика (111) на половине высоты (FWHM): 1 — медь марки МЗ, 2 — FeCoNiMnCr, 3 — VCrMnFeCoNi₂, 4 — Ni₃AlFeCo_{1,75}Ti_{0,5}Cr_{0,5}W_{0,25}.

Fig. 1. Full-width at half-maximum (FWHM) of the (111) peak: 1—copper of grade M3, 2—FeCoNiMnCr, 3—VCrMnFeCoNi₂, 4—Ni₃AlFeCo_{1,75}Ti_{0,5}Cr_{0,5}W_{0,25}.

Найдя истинное физическое уширение (β) линий (111) и (311), для одного и того же образца произвели качественную оценку доли влияния факторов дисторсий и дисперсности следующим образом: если физическое уширение вызвано только дисторсиями кристаллической решётки, то $\beta_{311}/\beta_{111} = \text{tg}\theta_2/\text{tg}\theta_1$, если дисперсностью (размером ОКР), то $\beta_{311}/\beta_{111} = \cos\theta_1/\cos\theta_2$. Построив данную зависимость (рис. 2), мы видим, что только для технической меди преобладающий вклад в отношение физических уширений вносит размер ОКР, а для ВЭСов эта величина находится между отношениями тангенсов и косинусов. Поэтому дальнейший расчёт размера ОКР в ВЭСах по формуле Шеррера будет некорректным, поскольку эта формула подразумевает отсутствие вклада в физическое уширение от дисторсий кристаллической решётки.

Разделение вкладов в физическое уширение (β) дифракционной линии от эффектов, связанных с размерами ОКР и дисторсией кристаллической решётки, производили согласно методике [17], решая систему уравнений:

$$\begin{cases} \beta_{111}^2/\text{tg}^2\theta_{111} = (K\lambda/D)[\beta_{111}/(\text{tg}\theta_{111} \sin \theta_{111})] + 16e^2, \\ \beta_{311}^2/\text{tg}^2\theta_{311} = (K\lambda/D)[\beta_{311}/(\text{tg}\theta_{311} \sin \theta_{311})] + 16e^2, \end{cases}$$

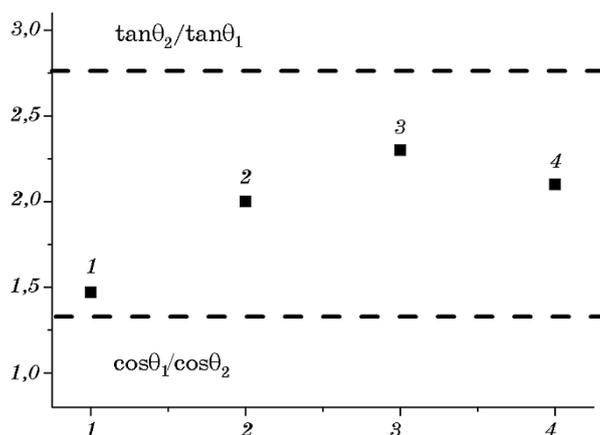


Рис. 2. Зависимость отношения истинного физического уширения дифракционного максимума (311) к (111) для литых сплавов: 1 — медь марки МЗ, 2 — FeCoNiMnCr, 3 — VCrMnFeCoNi₂, 4 — Ni₃AlFeCo_{1.75}Ti_{0.5}Cr_{0.5}W_{0.25}.

Fig. 2. Dependence of the ratio of the true physical broadening of the diffraction maximum (311) to (111) for cast alloys: 1—copper grades МЗ, 2—FeCoNiMnCr, 3—VCrMnFeCoNi₂, 4—Ni₃AlFeCo_{1.75}Ti_{0.5}Cr_{0.5}W_{0.25}.

где K — константа, которая зависит от формы кристаллитов и находится в интервале 0,9–1, λ — длина волны, D — размер ОКР, $e \approx \Delta d/d$ (дисторсия кристаллической решётки).

В таблице 1 представлены значения размера ОКР и дисторсии кристаллической решётки, полученные методом рентгеноструктурного анализа, характеристика твёрдости (H_{IT}), а также расчётные теоретические значения размерного несоответствия решётки (δ).

Из полученных данных видно, что с увеличением расчётного теоретического значения размерного несоответствия решётки высокоэнтропийных сплавов снижается размер ОКР. В работе [12] показа-

ТАБЛИЦА 1. Значения размера ОКР, $\Delta d/d$, δ и H_{IT} для исследованных сплавов.

TABLE 1. Values of size of coherent-scattering region, $\Delta d/d$, δ , and H_{IT} for the studied alloys.

Сплав	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d$	δ , %	H_{IT} , ГПа
Медь техническая	90	0,0004	0	0,9
FeCoNiMnCr	29	0,0010	6,92	2,4
VCrMnFeCoNi ₂	21	0,0024	9,30	3,6
Ni ₃ AlFeCo _{1.75} Ti _{0.5} Cr _{0.5} W _{0.25}	13	0,0034	19,8	5,4

но, что для ВЭС характерно кластерное строение из-за сложности поддержания однородного химического состава в большом объеме материала. Однако термодинамически выгодно образование однородного твёрдого раствора. Поэтому каждый кластер имеет различный химический состав, но параметр решётки отличается незначительно. Поэтому стандартные методы рентгеноструктурного анализа фиксируют картину однородного твёрдого раствора с определённым параметром решётки. Полученные данные ещё раз подтверждают данные прямых электронно-микроскопических исследований, приведённые в работе [12].

На рисунке 3 представлена взаимосвязь искажений кристаллической решётки высокоэнтропийных сплавов, определённых рентгеноструктурным анализом, с твёрдостью и размерным несоответствием.

Приведённые данные (рис. 3) свидетельствуют о пропорциональности характеристик искажений кристаллической решётки высокоэнтропийных сплавов, определённых методом рентгеноструктурного анализа, характеристикам размерного несоответствия, полученным расчётным путём. Полученные данные также подтверждают, что с увеличением размерного несоответствия увеличивается «неконсервативное» упругое смещение дислокационных участков и, как следствие, наблюдается увеличение твёрдости. Наряду с этим можно заключить, что, чем выше уровень искажения кри-

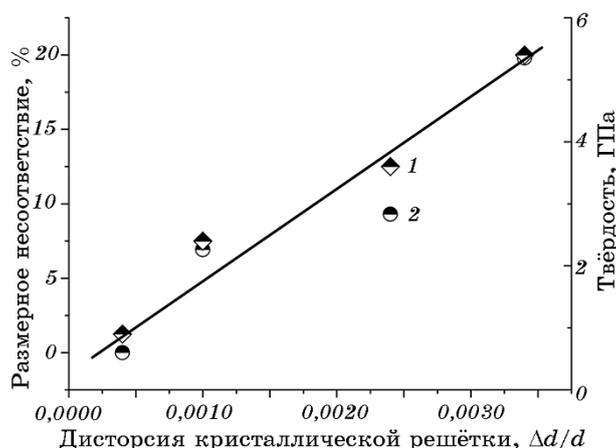


Рис. 3. Связь дисторсии кристаллической решётки ВЭСов, определённой рентгеноструктурным анализом, с характеристиками твёрдости (1) и теоретическим размерным несоответствием (2).

Fig. 3. Relationship between distortion of the crystal lattice of HEA determined by x-ray diffraction analysis and both hardness characteristics (1) and theoretical atom-size difference (2).

сталлической решётки, тем сложнее поддерживать размер кластера, в котором расположение атомов в решётке стабильно. Это, в свою очередь, и приводит к уменьшению размеров ОКР.

4. ВЫВОДЫ

Определено, что размер ОКР и величина дисторсии кристаллической решётки вносят соизмеримый вклад в уширение дифракционных максимумов литых высокоэнтропийных сплавов.

Выявлена пропорциональность величин дисторсии кристаллической решётки, определённых методом рентгеноструктурного анализа, значениям характеристики теоретического размерного несоответствия высокоэнтропийных сплавов, полученным расчётным путём.

Показано, что с увеличением теоретического размерного несоответствия кристаллической решётки высокоэнтропийных сплавов происходит уменьшение размера ОКР и увеличение искажений кристаллической решётки, которое приводит к росту характеристик твёрдости.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ranganathan, *Current Science*, **85**, No. 5: 1404 (2003).
2. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. J. Chen, and S. K. Chen, *Mater. Sci. Forum (Trans Tech. Publications)*, **560**: 1 (2007)
3. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Mater. Sci. Forum (Trans Tech. Publications)*, **561**: 1337 (2007).
4. М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко, В. Ф. Горбань, М. О. Крапівка, А. І. Дегула, *Сверхтвёрдые материалы*, № 3: 52 (2015).
5. М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко, М. О. Крапівка, В. Ф. Горбань, А. В. Самелюк, *Проблеми тертя та зношування*, № 2: 103 (2014).
6. C. Li, J. C. Li, M. Zhao, and Q. Jiang, *J. Alloys Compd.*, **475**, Nos. 1–2: 752 (2009).
7. O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. V. Miracle, and C. F. Woodward, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 20: 6043 (2011).
8. М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко, В. Ф. Горбань, М. О. Крапівка, *Порошковая металлургия*, № 5/6: 116 (2015).
9. М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, М. О. Крапівка, В. Ф. Горбань, О. С. Макаренко, В. А. Назаренко, *Сверхтвёрдые материалы*, № 1: 30 (2015).
10. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, А. А. Андреев, А. О. Крапивка, *Наука и инновации*, № 5: 32 (2013).
11. М. В. Карпець, Е. С. Макаренко, А. Н. Мысливченко, Н. А. Крапивка, В. Ф. Горбань, С. Ю. Макаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 6: 829 (2014).

12. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, А. А. Андреев, Е. С. Макаренко, *Порошковая металлургия*, № 9/10: 93 (2013).
13. С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь, Н. А. Крапивка, С. С. Пономарев, В. Н. Ткач, В. В. Ковыляев, В. Ф. Горбань, М. В. Карпец, *Деформация и разрушение материалов*, № 2: 9 (2013)
14. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).
15. J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong, S. K. Chen, and S. J. Lin, *Mater. Chem. Phys.*, **103**: 41 (2007).
16. В. К. Григорович, *Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов* (Москва: Наука: 1966).
17. G. Nolze, *POWDER DIFFRACTION: Proceedings of the II International School on Powder Diffraction* (Eds. S. P. Sen Gupta and P. Chatterjee) (Allied Publishers Limited: 2002), p. 146.

REFERENCES

1. S. Ranganathan, *Current Science*, **85**, No. 5: 1404 (2003).
2. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. J. Chen, and S. K. Chen, *Mater. Sci. Forum (Trans Tech. Publications)*, **560**: 1 (2007)
3. Y. Zhang and Y. J. Zhou, *Mater. Sci. Forum (Trans Tech. Publications)*, **561**: 1337 (2007).
4. M. V. Karpets', O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, V. F. Gorban', M. O. Krapivka, and A. I. Dehula, *Sverkhtverdye Materialy*, No. 3: 52 (2015) (in Ukrainian).
5. M. V. Karpets', O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, M. O. Krapivka, V. F. Gorban', and A. V. Samelyuk, *Problemy Tertya ta Znoshuvannya*, No. 2: 103 (2014) (in Ukrainian).
6. C. Li, J. C. Li, M. Zhao, and Q. Jiang, *J. Alloys Compd.*, **475**, Nos. 1–2: 752 (2009).
7. O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. F. Woodward, *J. Alloys Compd.*, **509**, No. 20: 6043 (2011).
8. M. V. Karpets', O. M. Myslyvchenko, O. S. Makarenko, V. F. Gorban', and M. O. Krapivka, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 5–6: 116 (2015) (in Ukrainian).
9. M. V. Karpets', O. M. Myslyvchenko, M. O. Krapivka, V. F. Gorban', O. S. Makarenko, and V. A. Nazarenko, *Sverkhtverdye Materialy*, No. 1: 30 (2015) (in Ukrainian).
10. S. A. Firstov, V. F. Gorban', A. A. Andreev, and A. O. Krapivka, *Nauka i Innovatsii*, No. 5: 32 (2013) (in Russian).
11. M. V. Karpets, Ye. S. Makarenko, A. N. Myslyvchenko, N. A. Krapivka, V. F. Gorban', and S. Yu. Makarenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 6: 829 (2014) (in Russian).
12. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. I. Danylenko, M. V. Karpets, A. A. Andreev, and E. S. Makarenko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Nos. 9–10: 93 (2013) (in Russian).
13. S. A. Firstov, T. H. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev, V. N. Tkach,

- V. V. Kovylyayev, V. F. Gorban', and M. V. Karpets, *Deformatsiya i Razrushenie Materialov*, No. 2: 9 (2013) (in Russian).
14. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).
 15. J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong, S. K. Chen, and S. J. Lin, *Mater. Chem. Phys.*, **103**: 41 (2007).
 16. V. K. Grigorovich, *Periodicheskiy Zakon Mendeleeva i Elektronnoe Stroenie Metallov* (Moscow: Nauka: 1966) (in Russian).
 17. G. Nolze, *POWDER DIFFRACTION: Proceedings of the II International School on Powder Diffraction* (Eds. S. P. Sen Gupta and P. Chatterjee) (Allied Publishers Limited: 2002), p. 146.