

PACS numbers: 02.60.Pn, 02.70.Uu, 05.70.Ce, 65.40.gd, 81.05.Bx, 82.60.Cx, 82.60.Lf

Моделювання високоентропійних стопів систем W–Nb–Mo–Ta–V та W–Nb–Mo–Ta

О. Б. Мельник

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Розвинуто термодинамічний підхід для оцінювання стабільності багатокомпонентних металевих твердих розчинів заміщення шляхом визначення їхньої Гіббсової вільної енергії. В межах формалізму досліджено жаростійкі системи W–Nb–Mo–Ta–V і W–Nb–Mo–Ta. Показано, що найстійкішими є високоентропійні стопи $W_{38}Nb_{17}Mo_{21}Ta_{19}V_5$, $W_{37}Nb_{21}Mo_{19}Ta_{23}$. Встановлено кореляції між розподілом елементів у реальних стопах і одержаними складами.

The thermodynamic approach for evaluation of stability of multicomponent substitutional solid solutions by means of the determination of their Gibbs free energy is developed. The refractory W–Nb–Mo–Ta–V and W–Nb–Mo–Ta systems are investigated using this approach. As shown, the high-entropy $W_{38}Nb_{17}Mo_{21}Ta_{19}V_5$ and $W_{37}Nb_{21}Mo_{19}Ta_{23}$ alloys are the most heat-resistant. The correlations between the distribution of elements in real alloys and predicted compositions are obtained.

Развит термодинамический подход для оценивания стабильности многокомпонентных металлических твёрдых растворов замещения посредством определения их свободной энергии Гиббса. В рамках формализма исследованы жаростойкие системы W–Nb–Mo–Ta–V и W–Nb–Mo–Ta. Показано, что наиболее устойчивыми являются высокоэнтропийные сплавы $W_{38}Nb_{17}Mo_{21}Ta_{19}V_5$, $W_{37}Nb_{21}Mo_{19}Ta_{23}$. Установлены корреляции между распределением элементов в реальных сплавах и полученными составами.

Ключові слова: високоентропійні стопи, тверді розчини, Гіббсова вільна енергія, механічні напруження.

(Отримано 9 квітня 2014 р.)

1. ВСТУП

В останні роки багатокомпонентним високоентропійним металевим стопам (ВЕС) приділяється особлива увага, оскільки вказані матеріали демонструють унікальний комплекс фізико-хімічних властивостей [1–8]. Зокрема, вони розглядаються як перспективні високотемпературні литі стопи, що демонструють високі характеристики твердості, зносу та корозійної стійкості, міцності [4–8]. Багатокомпонентний стоп може перебувати в стані однофазного твердо-го розчину з енергією нижчою за відповідні багатофазні гетерогенні системи. Це досягається за рахунок зростання ентропії змішування стопу шляхом залучення великої кількості елементів. Таким чином, знижується Гіббсова вільна енергія, яка характеризує термодинамічну стабільність системи.

Розглянемо це питання детальніше.

Гіббсова вільна енергія —

$$G = H - TS,$$

де H — ентальпія, T — абсолютна температура, S — ентропія. Будь-які трансформації відбуваються зі зменшенням вільної енергії:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

де G_2 і G_1 — вільні енергії початкового і кінцевого станів системи. При одержанні ВЕС ми розглядаємо процес переходу з рідкого стану в кристалічний.

Відповідно до Больцманової гіпотези ентропія змішування n елементів в регулярний розчин буде виражатися наступним чином:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k_B \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i); \quad (1)$$

тут c_i — атомові частка i -го елемента; k_B — Больцманова стала.

Згідно з (1), найбільшу ентропію змішування будуть мати багатокомпонентні стопи еквіатомового складу.

ВЕС є твердими розчинами заміщення зі спотвореною ґратницею, оскільки атоми, що їх утворюють, мають різні розміри. За рахунок спотворень виникають механічні напруження, які також впливають на вільну енергію системи. Тому при визначенні елементного складу і концентрацій ВЕС важливим є врахування різних чинників, що формують Гіббсову вільну енергію, зокрема, пружного ΔH_{el} , та ентальпію змішування системи в рідкому стані ΔH_{mix} :

$$\Delta H = \Delta H_{\text{mix}} + \Delta H_{el}. \quad (2)$$

Наявність внеску в вільну енергію інших факторів, крім ентропійного, зсуває склад найбільш стійких ВЕС від еквіатомового. В даній роботі буде виконано оцінку Гіббсової вільної енергії для пошуку найбільш стабільних твердих розчинів реальних багатокомпонентних систем. Як об'єкт моделювання було вибрано системи W-Nb-Mo-Ta-V та W-Nb-Mo-Ta, для яких одержано жаростійкі ВЕС та їх експериментально детально досліджено [9].

2. МЕТОДИКА

Розгляд твердих розчинів заміщення виконувався в межах моделі регулярного розчину, що суттєво спрощує розрахунки [10, 11]. Вираз для ентальпії змішування багатокомпонентного стопу, що складається з n елементів в цьому наближенні матиме вигляд:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n c_i c_j \Omega_{ij}, \quad (3)$$

де Ω_{ij} — параметр, який характеризує взаємодію між елементами i та j в регулярному розчині. $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$, c_i — атомові частка i -го компонента, $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ — ентальпія змішування для бінарних рідких еквіатомових стопів. Значення $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ брались із [12], де їх протабульовано за Мієдемовою напівемпіричною моделлю [13–15].

Вважається, що локальні атомові об'єми і об'ємні модулі для твердого розчину відповідають значенням для однокомпонентних систем. Внаслідок того, що атомові об'єми різних елементів відрізняються, в ґратниці виникають локальні напруження, які компенсуються, щоб вона залишалась стабільною.

$$\sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{V_i(T) - V(T)}{V(T)} = 0, \quad (4)$$

де $V(T)$ — середній атомовий об'єм стопу; $V_i(T)$ — атомовий об'єм, а B_i — об'ємний модуль i -го елемента.

$$V_i(T) = V_{0i} (1 + \alpha_i (T - T_0))^3;$$

α_i — коефіцієнт лінійного розширення для i -го компонента; $T_0 = 293$ К.

Виходячи з (4), можна знайти вираз для $V(T)$, який характеризує параметр ґратниці (середній атомовий об'єм твердого розчину):

$$V(T) = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i B_i V_i(T))}{\sum_{i=1}^n c_i B_i} \quad (5)$$

і пружню енергію спотворень у твердому розчині ΔH_{el} :

$$\Delta H_{el} = \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i(T) - V(T))^2}{2V_i(T)}. \quad (6)$$

Твердий розчин розглядається при температурі топлення T_m , яка обраховується за правилом суміші компонентів:

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

де T_m^i — температура топлення i -го елемента.

Виходячи з вищевикладеного, можемо одержати вираз для концентраційної залежності зміни Гіббсової енергії багатокомпонентного стопу при кристалізації з рідкого стану в твердий розчин заміщення:

$$\Delta G(\{c_i; i = 1, \dots, n\}) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^n c_i c_j \Omega_{ij} + \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i(T) - V(T))^2}{2V_i(T)} - kT_m \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i). \quad (8)$$

Мінімум виразу (8) за концентрацією відповідає композиції стабільного стопу.

3. МОДЕЛЮВАННЯ

В ході моделювання здійснювався пошук найбільш енергетично вигідних ВЕС у системах W–Nb–Mo–Ta–V та W–Nb–Mo–Ta. Для цього здійснювалася процедура мінімізації:

$$\min_{i=1, \dots, n} \Delta G(c_i) \Rightarrow c_i \quad (i = 1, \dots, n). \quad (9)$$

Величини параметрів α_i , V_{0i} , B_i , T_m^i у виразі (8) бралися з таблиць [16], а значення ентальпій змішування для елементів стопу ΔH_{mix}^{ij} — з [12].

Пошук мінімуму (9) здійснювався за допомогою методу Монте-Карло. Він виконувався згідно з наступним циклічним алгоритмом.

1. Як поточна бралася довільна стехіометрія стопу c_{0i} .
2. Для неї обраховувалася $\Delta G(c_{0i})$ за (8).
3. Змінювалася концентрація стопу випадковим чином з кроком 0,001: $c_{0i} \rightarrow c_{1i}$.
4. Визначалася $\Delta G(c_{1i})$.
5. Здійснювався аналіз: якщо $\Delta G(c_{1i}) < \Delta G(c_{0i})$, поточна концентрація набувала значення c_{1i} ; якщо ж інакше ($\Delta G(c_{1i}) \geq \Delta G(c_{0i})$), поточна концентрація залишалася незмінною — c_{0i} .

6. Виконувався перехід на 2-й етап.

Таким способом визначалися локальні мінімуми ΔG за концентрацією. Слід відзначити, що як початкові вибиралися багато різних стехіометрій (еквіатомові, моноелементні, випадкові). У всіх випадках для систем були одержані однакові концентрації стопів, що відповідають мінімуму Гіббсової вільної енергії.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

З використанням вищевикладеної методики було визначено концентрації для систем W-Nb-Mo-Ta-V (1) і W-Nb-Mo-Ta (2), що мають найнижче значення ΔG . Це стоп 1 — $W_{38}Nb_{17}Mo_{21}Ta_{19}V_5$ ($\Delta G = -33,2$ кДж/моль, $T_m = 3215$ К) та стоп 2 — $W_{37}Nb_{21}Mo_{19}Ta_{23}$ ($\Delta G = -31,93$ кДж/моль, $T_m = 3251$ К) (більш точні дані наведено в табл. 1, 2). Навіть при побіжному розгляді видно, що склади цих стопів не відповідають еквіатомовим, тому бажано проаналізувати інші чинники, що визначають їх стабільність. Додавання ще одної компоненти в систему (ванадію) знижує вільну енергію стопу. Дослідимо, чи цей ефект відбувається лише за рахунок зростання ентропії змішування. Для цього визначимо середню деформацію ґратниці ε твердого розчину в стопах:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^n c_i \frac{|V_i(T) - V(T)|}{V(T)}. \tag{10}$$

Для $W_{38}Nb_{17}Mo_{21}Ta_{19}V_5$ $\varepsilon = 0,0719$, а для $W_{37}Nb_{21}Mo_{19}Ta_{23}$ $\varepsilon = 0,0743$. Видно, що вільна енергія розчину знижується, як за рахунок ентропійного члена, так і завдяки зниженню деформацій ґратниці. Тобто збільшення компонентів у твердому розчині відкриває можливість одержати більш рівноважний стан з меншими пружними спотвореннями.

В роботі [9] одержано для систем W-Nb-Mo-Ta-V і W-Nb-Mo-Ta

ТАБЛИЦЯ 1. c_{m1} — концентрація розрахованого стопу в системі W-Nb-Mo-Ta-V, c_{a1} — середня концентрація експериментально одержаного стопу [9]; c_{e1max} — максимальна концентрація елемента в експериментальному стопі [9]; c_{e1min} — мінімальна концентрація елемента в експериментальному стопі [9].

Концентрація	W, ат. %	Ta, ат. %	Mo, ат. %	Nb, ат. %	V, ат. %
c_{m1}	38,2	19,1	20,8	16,7	5,2
c_{ea1}	22,1	18,0	19,1	20,9	20,0
$(c_{e1max} - c_{e1min})/2$	11,6	4,0	2,2	4,4	12,3
$ c_{m1} - c_{ea1} $	16,1	1,1	1,7	4,2	14,8

ТАБЛИЦЯ 2. c_{m2} — концентрація розрахованого стопу в системі W–Nb–Mo–Ta; c_{a2} — середня концентрація експериментально одержаного стопу [9], c_{e2max} — максимальна концентрація елемента в експериментальному стопі [9], c_{e2min} — мінімальна концентрація елемента в експериментальному стопі [9].

Концентрація	W, ат. %	Ta, ат. %	Mo, ат. %	Nb, ат. %
c_{m2}	36,7	23,5	19,2	20,6
c_{ea2}	26,4	24,8	24,0	24,8
$(c_{e2max} - c_{e2min})/2$	6,8	1,2	3,0	5,0
$ c_{m2} - c_{ea2} $	10,1	1,3	4,8	4,2

стопи складу, близького до еквіатомового (див. табл. 1, 2), методом вакуумного дугового топлення. Відомо, що всі компоненти цих стопів мають ОЦК-ґратниці, і розчини заміщення на їх основі також, швидше за все, мають утворювати ОЦК-ґратницю. Це підтверджується дифракційним аналізом цих стопів [9]. Причому експериментальні густини стопів і середні параметри їх ґратниць добре вираховуються за законом суміші. Елементний аналіз реальних стопів показує неоднорідний розподіл елементів, відмінний від еквіатомового [9] (див. табл. 1, 2). Проаналізуємо особливості цього розподілу.

Для досліджуваних систем (1 і 2) дані наведено в табл. 1, 2. c_{ea} — середні концентрації експериментальних стопів. В [9] зафіксовано, що розподіл елементів за зразками має неоднорідний характер з максимальною і мінімальною концентрацією — c_{emax} і c_{emin} відповідно. В таблицях наведено величину $(c_{emax} - c_{emin})/2$, яка характеризує амплітуду відхилення концентрацій елементів. Під час моделювання ми встановили, що найбільш енергетично вигідні тверді розчини для досліджуваних систем мають концентрації, відмінні від еквіатомових — c_m . Тому цікаво проаналізувати кореляцію між величинами $|c_m - c_{ea}|$ та $(c_{emax} - c_{emin})/2$. В системі 1 найбільші відхилення від еквіатомової концентрації мають елементи W та V. Це зафіксовано як для моделі, так і для реального стопу (табл. 1). Для системи 2 найбільшим відхиленням характеризується W, а найменшим — Ta (табл. 2). Це спостерігається і для моделі, і експериментально. Можна сказати, що відхил від еквіатомового складу для найбільш стійких твердих розчинів, якого було прогнозовано під час модельного розгляду, знайшов своє підтвердження на експерименті.

4. ВИСНОВКИ

Запропоновано методику визначення Гіббсової вільної енергії багатоконпонентних твердих розчинів заміщення в наближенні моделі

регулярного розчину.

Показано, що найбільш стабільним стопом для системи W–Nb–Mo–Ta–V буде $W_{38}Nb_{17}Mo_{21}Ta_{19}V_5$, а для W–Nb–Mo–Ta — $W_{37}Nb_{21}Mo_{19}Ta_{23}$.

Виконано порівняння розподілу елементів у реальних стопах систем W–Nb–Mo–Ta–V та W–Nb–Mo–Ta зі складами прогнозованих стабільних ВЕС. Встановлено кореляцію у відхилі концентрацій від еквіатомового складу для модельних і експериментальних ВЕС.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **31**: 633 (2006).
2. X. Yang and Y. Zhang, *Mat. Chem. and Phys.*, **132**: 233 (2012).
3. S. Guo, Q. Hu, C. Ng et al., *Intermetallics*, **41**: 96 (2013).
4. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Кропивка и др., *Современные проблемы физического материаловедения*, вып. 18: 140 (2009).
5. S. Ranganathan, *Current Science*, **85**: 1404 (2003).
6. J. W. Yeh, S. K. Chen et al., *Advanced Engineering Materials*, **6**: 299 (2004).
7. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight et al., *Materials Science and Engineering A*, **375–377**: 213 (2004).
8. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
9. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle et al., *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).
10. Б. Чжан, Ш. Ляо, С. Шу и др., *Физика металлов и металловедение*, **114**: 499 (2013).
11. B. Zhang, S. Liao, H. Xie et al., *Eur. Phys. Lett.*, **89**: 56002 (2010).
12. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**: 2817 (2005).
13. A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **32**: 117 (1973).
14. A. R. Miedema, P. F. de Chatel, and F. R. de Boer, *Physica B*, **100**: 1 (1980).
15. *Cohesion in Metals* (Eds. F. R. Boer and D. G. Pettifor) (Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.: 1988).
16. <http://www.webelements.com/>.

REFERENCES

1. J. W. Yeh, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **31**: 633 (2006).
2. X. Yang and Y. Zhang, *Mat. Chem. and Phys.*, **132**: 233 (2012).
3. S. Guo, Q. Hu, C. Ng et al., *Intermetallics*, **41**: 96 (2013).
4. С. А. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Kropivka i dr., *Sovremennye Problemy Fizicheskogo Materialovedeniya*, No. 18: 140 (2009) (in Russian).
5. S. Ranganathan, *Current Science*, **85**: 1404 (2003).
6. J. W. Yeh, S. K. Chen et al., *Advanced Engineering Materials*, **6**: 299 (2004).
7. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight et al., *Materials Science and Engineering A*, **375–377**: 213 (2004).
8. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Materials Science Forum*, **560**: 1 (2007).
9. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle et al., *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).

10. B. Zhang, S. Liao, S. Shu et al., *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **114**: 499 (2013) (in Russian).
11. B. Zhang, S. Liao, H. Xie et al., *Eur. Phys. Lett.*, **89**: 56002 (2010).
12. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**: 2817 (2005)
13. A. R. Miedema, *J. Less-Common Met.*, **32**: 117 (1973).
14. A. R. Miedema, P. F. de Chatel, and F. R. de Boer, *Physica B*, **100**: 1 (1980).
15. *Cohesion in Metals* (Eds. F. R. Boer and D. G. Pettifor) (Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.: 1988).
16. <http://www.webelements.com/>.