

PACS numbers: 61.05.cp, 61.66.Dk, 64.60.Cn, 72.15.Eb, 72.80.Ng, 81.40.Ef, 81.40.Rs

## **Структура високоентропійних стопів CrMnFeCoNi та CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu та термостабільність їх електротранспортних властивостей**

М. О. Крапівка, Ю. П. Мазур\*, М. П. Семенько\*, С. О. Фірстов

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3,  
03680, МСП, Київ, Україна*

*\*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
фізичний факультет,  
вул. Володимирська, 64/13,  
01601, МСП, Київ, Україна*

Досліджено еволюцію структури та електротранспортних властивостей високоентропійних стопів CrMnFeCoNi (А) та CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu (В) при термообробці. Показано, що стоп А складається з однієї ГЦК-фази. Стоп В складається з двох фаз: основної, з параметрами ґратниці, близькими до стопу А, та додаткової ГЦК-фази. Додаткова фаза виявляється досить чітко після відпалів. Було встановлено, що параметри електроопору стопу А є термічно стабільними, в той час як певні структурні перебудови в додатковій фазі стопу В дещо погіршують термічну стабільність його електротранспортних властивостей.

The evolution of the structure and electrical-transport properties of high-entropy CrMnFeCoNi (A) and CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu (B) alloys under heat treatment is investigated. As shown, the alloy A contains of a single f.c.c. phase. The alloy B consists of two phases: base one, with the lattice parameter close to that of the alloy A, and additional f.c.c. phase. The additional phase is revealed clearly after annealing. As found, the parameters of electrical resistance of the alloy A are thermally stable, while some rearrangements within the additional phase of the alloy B result in a small influence on the thermal stability of its electrical-transport properties.

Исследована еволюция структуры и электротранспортных свойств высокоэнтропийных сплавов CrMnFeCoNi (А) и CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu (В) при термообработке. Показано, что сплав А состоит из одной ГЦК-фазы. Сплав В состоит из двух фаз: основной, с параметрами решётки, близкими к сплаву А, и дополнительной ГЦК-фазы. Дополнительная фаза выявляется достаточно чётко после отжига. Было установлено, что параметры элек-

тросопротивления сплава А являются термически стойкими, в то же время некоторые структурные перестройки в дополнительной фазе сплава В несколько ухудшают термическую стабильность его электротранспортных свойств.

**Ключові слова:** структура, електроопір, термічна стабільність, високоентропійний стоп.

*(Отримано 4 лютого 2015 р.)*

## 1. ВСТУП

Традиційні металеві стопи переважно складаються з одного або двох основних металів, що визначають структуру та основні фізичні властивості матеріалу. Інші елементи, що входять до стопу, додаються з метою покращення експлуатаційних характеристик, а в деяких випадках і для того, щоб стоп набув нових, що непритаманні вихідній системі, фізичних властивостей. Прикладами вищезазначених стопів є сталі, латуні, бронзи, дюралі тощо. Проте нещодавно було одержано нові матеріали, що отримали назву високоентропійні стопи (ВЕСи) [1, 2]. Ці матеріали складаються щонайменше з п'яти елементів, вміст яких є практично еквіатомовим (від 5 до 35 відсотків). Кристалічна ґратниця ВЕСів зазвичай є досить простою. На сьогодні відомі такі стопи, що складаються лише з однофазних ОЦК- чи ГЦК-ґратниць, або їх суміші. Однак не виключено, що у ВЕСах можуть виявитися й інші типи ґратниць, наприклад, ГЦП [3].

Крім незвичної, зважаючи на велику кількість елементів, кристалічної структури ВЕСи мають низку властивостей, що значно якісніші за властивості традиційних стопів. До них відносяться, перш за все, високі твердість і втомні характеристики, значна зносостійкість, прекрасні термічні властивості [3]. Такі властивості відкривають перспективи їх використання як конструкційних матеріалів. Тому більшість робіт присвячено саме дослідженню структуроутворення та механічних властивостей цих матеріалів. Однак ВЕСи мають цілу низку інших характеристик, зокрема електрофізичних, що можуть значно розширити область їх використання.

Так, їхні магнітні властивості можуть змінюватися від парамагнітних до феромагнітних з різною намагніченістю насичення та коерцитивною силою [4, 5]. ВЕСи характеризуються порівняно низькою теплопровідністю [4, 6]. Ці стопи виявляють низку особливостей і в електротранспортних властивостях [5–7]. Зокрема, відмічається, що вони мають значні величини питомого електроопору  $\rho$  при порівняно малій величині термічного коефіцієнту опору  $\alpha$  (ТКО), що ставить їх поряд з аморфними стопами і робить перспек-

тивними для використання як резистивних елементів [7]. Оскільки ВЕСи виявляють високу термічну стабільність, то це надає їм перевагу над аморфними стопами при використанні в якості таких елементів. Нещодавно були виявлені ВЕСи, в яких виявляється перехід у надпровідний стан [8]. Проте робіт з дослідження електротранспортних властивостей цих матеріалів досить мало, а механізми, що обумовлюють ці властивості, остаточно не встановлені. Зокрема, наявні дані (див. [5–7]) практично не містять результатів досліджень електроопору ВЕСів у зв'язку з їх структурою та практично не містять даних про термічну стабільність цих стопів по відношенню до електроопору. Отже дослідження в цьому напрямку є досить актуальним. Тому метою даної роботи було дослідження структури та електротранспортних властивостей ВЕСів складу CrMnFeCoNi (стоп А) та CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu (стоп В).

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

ВЕСи заданого складу були виготовлені з хімічно чистих елементів електродуговим методом в атмосфері чистого аргону. Одержані зливки перетоплювали 6–7 разів для гомогенізації складу. Після цього стоп виливався в мідну форму діаметром 10 мм та довжиною 100 мм, що охолоджувалась водою. З одержаних злиwkів вирізалися зразки необхідних розмірів. Температурні залежності електроопору  $R(T)$  досліджувалися на зразках з поперечним перерізом  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  і довжиною 20 мм стандартною чотирозондовою методикою в температурному інтервалі 77–900 К. Структуру та фазовий склад досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 з використанням  $\text{CoK}_\alpha$ -випромінювання. Для цього було використано зразки з розміром щонайменше  $7 \times 7 \text{ мм}^2$ .

## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенівські дослідження зразків безпосередньо після виготовлення показали, що стоп А є однофазним і має ГЦК-структуру. Що стосується зразка В, то в ньому досить легко також виявляється основна ГЦК-фаза, і лише при більш глибокому аналізі можна встановити наявність у ній незначної кількості супутньої також ГЦК-фази, яка буде розглянута більш детально нижче. Так, на рис. 1 зображено фрагменти дифрактограм, одержані від вихідних стопів. Параметр  $a$  ГЦК-комірок основних фаз виявився досить близьким для обох стопів. Так для стопу А він складає  $a = 0,3602(6) \text{ нм}$ , а для стопу В —  $a = 0,3592(7) \text{ нм}$ . Для порівняння, у ГЦК-комірці Cu  $a = 0,3615(0) \text{ нм}$ , а у Ni  $a = 0,3523(8) \text{ нм}$ . Особливістю фрагментів дифракційних картин, зображених на рис.1, є наявність у них не-

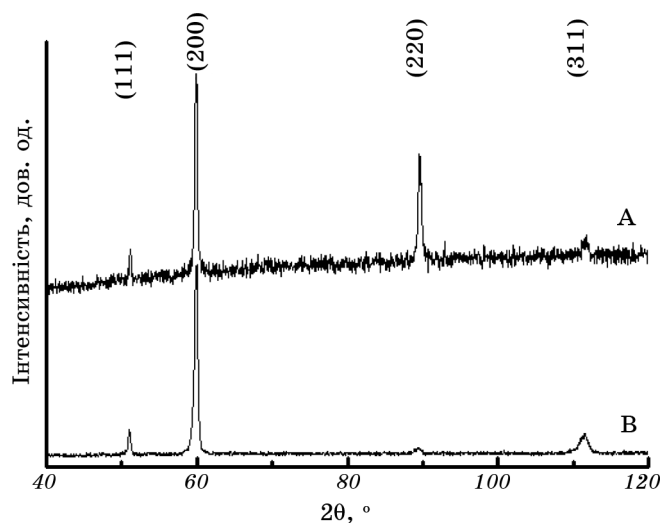
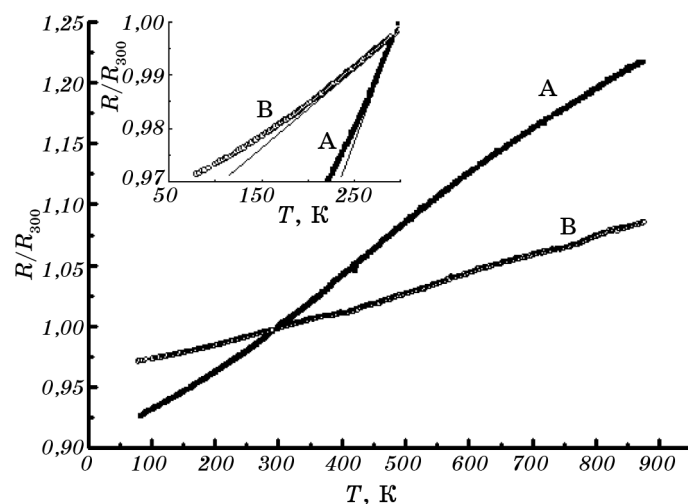


Рис. 1. Рентгенівські дифракційні картини вихідних ВЕСів А та В.

типової для простих ГЦК-металів відносної інтенсивності дифракційних максимумів. Як виявилось, при рентгенівських дослідженнях різних зразків, вирізаних з одного витоплення, відносна інтенсивність піків сильно змінюється від зразка до зразка. Але для порошку, що був одержаний з таких зразків, вона досить близька до ГЦК-металів. Це дозволяє стверджувати, що нетипова відносна інтенсивність дифракційних максимумів є наслідком різної текстурованості зразків, причиною якої, очевидно, є технологічний фактор.

На рисунку 2 зображена температурна залежність нормованого опору  $R/R_{300}$  ( $R_{300}$  — електричний опір при  $T = 300$  К) обох стопів. З рисунка 2 видно, що крива  $R(T)/R_{300}$  стопу А має певну нелінійність і характеризується невеликою зміною нахилу при  $T = 550\text{--}600$  К. Хоча залежність  $R(T)/R_{300}$  стопу В у всьому температурному інтервалі практично лінійна, але, як видно зі вставки на рис. 2, у низькотемпературній частині залежності виявляється деяка нелінійність, що добре видно завдяки дотичній, проведеній при  $T = 300$  К. ТКО для стопу А при  $T = 300$  К становить  $\alpha_{300} = 4,01 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ , а для стопу В —  $\alpha_{300} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . Питомий опір  $\rho_{300}$  при цій температурі складає 109 мкОм·см та 113 мкОм·см для стопів А та В відповідно. Отже, якщо ці стопи характеризуються досить близькими величинами  $\rho_{300}$ , то їх ТКО відрізняються майже втричі. Слід відмітити, що особливості низькотемпературної поведінки електроопору, значення  $\rho_{300}$  та  $\alpha_{300}$  досить добре корелюють з наведеними в літературі (див. [6, 7]).

Для дослідження термічної стабільності по відношенню до елек-



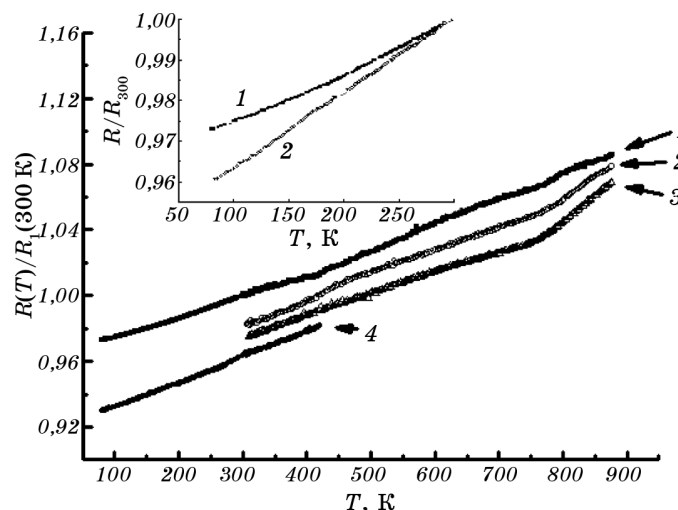
**Рис. 2.** Температурні залежності нормованого електроопору  $R/R_{300}$  ( $R_{300}$  — електричний опір при  $T = 300$  К) ВЕСів складу А та В. На вставці — низькотемпературна частина цих залежностей.

тричних властивостей було виконано циклічне вимірювання електроопору в температурному інтервалі 300–900 К. В цьому випадку виконувалось нагрівання зі швидкістю 15 К/хв. до  $T = 900$  К, при якому фіксувалась залежність  $R(T)/R_{300}$ , та порівняно швидко, близько 100 К/хв. у високотемпературній частині, охолодження. Після чого цикл повторювався.

В ході таких досліджень було встановлено, що для стопу А характерні незначні зміни електроопору (менші, ніж 0,5%), що виявляються вже після першого циклу нагрівання–охолодження (НО). Подальше термоциклування практично не змінює поведінку електроопору.

В той же час, електроопір стопу В при таких дослідженнях виявляє необоротні зміни, що видно з рис. 3. Після кожного циклу НО спостерігається зменшення електроопору. Після трьох таких циклів зміни електроопору при  $T = 300$  К становлять 4%. Крім цього, на залежності  $R(T)$  виявляється перегин в околі температур 760–770 К, який відсутній при першому циклі нагрівання. На вставці до рис. 3 зображено низькотемпературну область залежності електроопору  $R(T)/R_{300}$  у вихідному стані та після трьох циклів НО. Як видно, після такої термообробки збільшується ТКО стопу з  $1,42 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$  до  $1,80 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . На додаток до всього зникає нелінійність кривої  $R(T)/R_{300}$ .

Для з'ясування причин таких необоротних змін було виконано ізотермічний відпал зразків у вакуумі при  $T = 1073$  К та 1223 К протягом 30 хв.

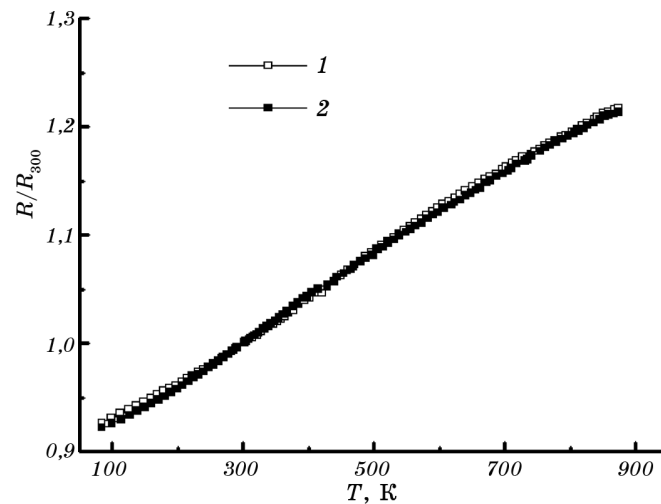


**Рис. 3.** Еволюція температурних залежностей нормованого електроопору  $R/R_1(300\text{ К})$  при термоцикуванні до  $T = 900\text{ К}$  ( $R_1(300\text{ К})$  — електричний опір при  $T = 300\text{ К}$  в першому циклі нагрівання–охолодження) ВЕСів складу В (цифри біля залежностей — номер циклу нагрівання–охолодження). На вставці — низькотемпературна частина електроопору у вихідному стані (1) та після 3-го циклу (2)).

Відповідно до рентгенівських досліджень, після таких відпалів структура стопу А та параметр ГЦК-комірки практично не змінюється. Як наслідок, якщо до відпалу питомий електроопір  $\rho_{300} = 109\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , то після відпалу при  $T = 1223\text{ К}$   $\rho_{300} = 108\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , а температурна залежність електроопору у вихідному стані та після відпалу практично збігаються (рис. 4).

Проте така термообробка стопу В призводить до суттєвих змін в його структурі, що показано на рис. 5. Після термообробки загальний вигляд дифрактограми не змінюється (див. вставку на рис. 5), але біля кожного максимуму з'являється слабкий дифракційний максимум. Отже в цьому випадку основна ГЦК-фаза, як і ГЦК-фаза стопу А, практично не змінюється. Її параметр до відпалу складав  $a = 0,3592(7)\text{ нм}$ , а після відпалу —  $a_1 = 0,3600(2)\text{ нм}$ . Додаткова ж ГЦК-фаза має параметр комірки  $a_2 = 0,3630(2)\text{ нм}$ .

На рисунку 6 зображено залежність  $R/R_1(300\text{ К})$  ( $R_1(300\text{ К})$  — електроопір зразка перед першим циклом НО) після відпалу при  $T = 1223\text{ К}$ . Як видно, загальні риси такої залежності такі ж, як і після термоцикування вихідного зразка. Необоротність залежності  $R(T)/R_1(300\text{ К})$  хоч і зберігається, але вона значно менша і складає близько 1%. Причому вже після 2-го циклу НО зміни електроопору мають практично обернений характер. Після відпалу величина  $\rho_{300}$  зменшується з  $113\text{ мкОм}\cdot\text{см}$  до  $107\text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , а ТКО зростає з

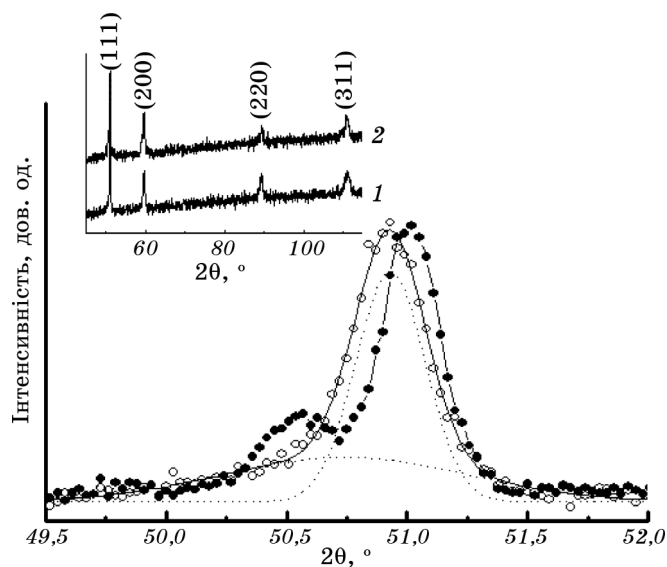


**Рис. 4.** Залежності  $R/R_{100}$  від  $T$  ( $R_{100}$  — електричний опір при  $T = 100$  К) ВЕСу складу А у вихідному стані (1) та після його відпалу при  $T = 1223$  К протягом 30 хв. (2).

$1,42 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  до  $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . Тобто, ці зміни є практично такими ж, як і при термоциклуванні вихідного зразка до  $T = 900$  К.

Таким чином, виконані дослідження показують, що, на відміну від звичайних металічних стопів, що характеризуються низькими значеннями питомого електроопору, відносно високою рухливістю носіїв заряду та низькими величинами залишкового електроопору, досліджені стопи, як і інші ВЕСи, мають порівняно високі значення  $\rho_{300}$  та малі ТКО, хоча концентрація носіїв заряду в них того ж порядку, що і в чистих металах [5].

Подібні особливості характерні і для аморфних металевих стопів (АМС), для яких  $\rho_{300} > 90\text{--}100$  мкОм·см, а  $\alpha_{300} \cong 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  і менше, хоча і вони характеризуються концентрацією носіїв, як і в чистих металах [9]. Атомову структуру АМС вирізняється відсутністю далекого порядку (ДП), але їм притаманний близький порядок (БП). Причому останній характеризується як наявністю топологічного БП (ТБП), так і хімічного БП (ХБП) [9]. Електротранспортні властивості АМС визначаються їх ТБП, а ХБП може призводити лише до наявності певних особливостей як у формі залежностей  $R(T)$ , так і в абсолютних значеннях електричних характеристик. ВЕСам однозначно притаманний ДП, а що стосується БП, то цілком логічним буде наявність у них певного ступеня ТБП, але свій специфічний ХБП, або, скоріш за все, його повна відсутність. Відсутність ХБП такого, як у звичайних кристалічних стопах, цілком підтверджується дифракційними методами, оскільки будь-яке близьке впорядкування однозначно обумовило б зміни в кристалічній стру-



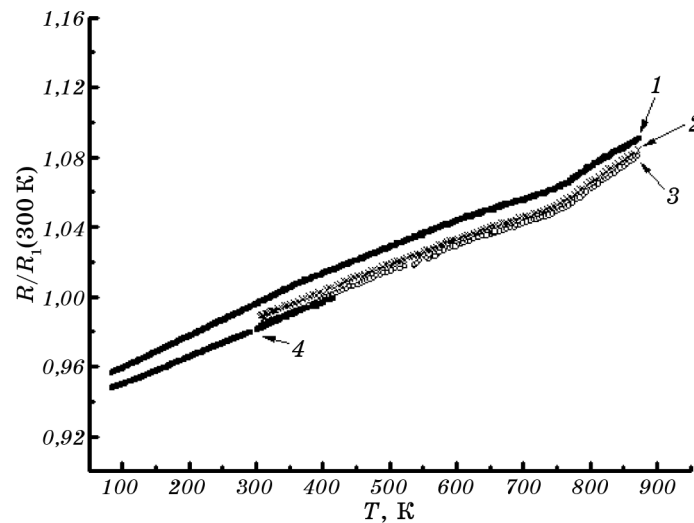
**Рис. 5.** Фрагменти дифрактограм стопу В у вихідному стані (світлі кружки) та після відпалу при температурі  $T = 1223$  К (темні кружки). На вставці показано загальні дифрактограми для вихідного (1) та відпаленого (2) зразка.

ктурі. Нажаль, на сьогодні ще є незрозумілими механізми, що визначають електротранспортні властивості ВЕСів, а для інтерпретації наявних літературних даних зазвичай використовуються механізми, що застосовуються для традиційних металевих стопів [5–7]. Однак цілком зрозуміло, що наявність розупорядкування в структурі дозволяє використати ті механізми та моделі, що застосовуються для опису електроопору АМС.

Виконані дослідження вказують на те, що стоп А характеризується високою термічною стабільністю по відношенню і до електричних властивостей. В той час як стоп В, склад якого відрізняється від стопу А лише наявністю додаткових атомів Ni та Cu, характеризується певною термічною нестабільністю, що призводить до виявлення в стопі додаткової ГЦК-фази. Очевидно ця фаза вже існує в стопі безпосередньо після приготування. Скоріш за все, вона знаходиться в аморфному або, скоріш за все, сильно розупорядкованому, дрібнокристалічному та напруженому метастабільному стані. Останнє підтверджується тим, що дифракційна картина в околі максимуму (111) вихідного стопу В може бути подана у вигляді суперпозиції двох Гауссових функцій, перша з яких відповідає кристалічній, основній фазі, а друга — може розглядатися як гало, що виникає від додаткової фази (див. рис. 5).

Часткова релаксація напружень при циклічній термообробці та





**Рис. 6.** Еволюція температурних залежностей нормованого електроопору  $R/R_1(300\text{ K})$  при термоциклуванні до  $T = 900\text{ K}$  ( $R_1(300\text{ K})$  — електричний опір при  $T = 300\text{ K}$  перед першим циклом нагрівання–охолодження) відпаленого при  $T = 1223\text{ K}$  стопу В. Цифри біля залежностей — номер циклу.

кристалізація внаслідок відпалу при  $T \geq 1073\text{ K}$  обумовлюють незначне зменшення  $\rho_{300}$  та деяке збільшення  $\alpha_{300}$ . Таке зменшення  $\rho_{300}$  обумовлене формуванням не двох фаз, що відповідають критерію ВЕСів, а ВЕСу зі структурою близькою до структури стопу А, та певного твердого розчину з відмінним параметром ґратниці або деякої інтерметалідної сполуки. В такому випадку зміни  $\rho_{300}$  та  $\alpha_{300}$  при термообробці є наслідком утворення кристалічної фази з електротранспортними параметрами, близькими до традиційних металевих стопів (меншим  $\rho_{300}$  та більшими  $\alpha_{300}$ ).

Вочевидь, така кристалічна фаза є збагаченою міддю, оскільки в більшості випадків мідьвмісні ВЕСи досить часто і утворюють подібні домішкові фази внаслідок ліквідації міді при кристалізації [4]. Однак така фаза не є простою CuNi-фазою, як це впливає з різниць складів стопів А та В. Дійсно, в системі Cu–Ni існує неперервна низка твердих розчинів, параметр комірки яких практично лінійно змінюються від параметра  $a = 0,3615\text{ нм}$ , властивого чистій міді, до  $a = 0,3523\text{ нм}$ , властивого чистому Ni (з ростом вмісту Ni). В той же час, параметр комірки утвореної фази  $a_2 = 0,3630(2)\text{ нм}$ , тобто він більший за параметр комірки чистої міді.

Отже, основна фаза, яка є високоентропійною, буде досить близькою за структурою до стопу А, але її склад буде дещо інший. Дійсно, якщо основна фаза стопу В була б такою ж, як і в А, то наявність у стопі В відміченої вище кристалічної фази з меншими  $\rho_{300}$  та

більшими  $\alpha_{300}$  призвело б до того, що питомий опір стопу В був би меншим, а ТКО більшим, ніж фази стопу А. Проте експериментально одержано, що питомі опори обох стопів близькі, але ТКО стопу В навіть після термообробки значно менший ніж А, що може бути лише в тому випадку, коли основна фаза стопу В має дещо відмінний склад від стопу А. Іншими словами, ця фаза буде мати дещо відмінний топологічний близький порядок та інший характер хімічного розупорядкування.

#### 4. ВИСНОВКИ

Таким чином, виконані дослідження вказують на те, що високоентропійний стоп CrMnFeCoNi характеризується термічною стабільністю по відношенню до електричного опору. Незначні зміни в електричних властивостях ВЕСу CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu є наслідком його двофазності, а зміни, що спостерігаються в температурних залежностях електроопору при відпалах та термоциклуванні, можуть бути віднесені до структурних перебудов додаткової ГЦК-фази. Але і в цьому стопі після відпалів при  $T \geq 1073$  К можна досягти стабільних електричних параметрів. Високі значення  $\rho_{300}$  та малі величини  $\alpha_{300}$  цих стопів, поряд з їх високою термічною стабільністю, дозволяють використовувати їх як прецизійні резистивні матеріали.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, Iss. 5: 299 (2004).
2. J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, *Mat. Sci. Forum*, **560**: 1 (2007).
3. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61**: 1 (2014).
4. M.-H. Tsai, *Entropy*, **15**: 5338 (2013).
5. Y.-F. Kao, S.-K. Chen, T.-J. Chen, P.-C. Chu, J.-W. Yeh, and S.-J. Lin, *J. Alloys Compd.*, **509**: 1607 (2011).
6. H.-P. Chou, Y.-S. Chang, S.-K. Chen, and J.-W. Yeh, *Mat. Sci. Eng. B*, **163**: 184 (2009).
7. S.-K. Chen and Y.-F. Kao, *AIP Adv.*, **2**: 012111 (2012).
8. P. Koželj, S. Vrtnik, A. Jelen, S. Jazbec, Z. Jagličić, S. Maiti, M. Feuerbacher, W. Steurer, and J. Dolinšek, *Phys. Rev. Lett.*, **113**: 107001 (2014).
9. *Amorphous Metallic Alloys* (Ed. F. E. Luborsky) (London: Butterworth-Heinemann: 1983).