

УДК 620.178.152:669-1

**В. Ф. Горбань, М. В. Карпець, О. М. Мисливченко, О. С. Макаренко,
М. О. Крапівка, А. В. Самелюк**

ВПЛИВ Co НА ФАЗОВИЙ СКЛАД, МІКРОСТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ $AlCrFeNiCuCo_x$

Шести-компонентна система високоентропійних сплавів $AlCrFeNiCuCo_x$ з різним вмістом Co (де $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ моль) була отримана методом вакуумно-дугової плавки. Вплив Co на кристалічну структуру, мікроструктуру і механічні властивості досліджено за допомогою рентгенофазового аналізу, растрової електронної мікроскопії і мікроіндентування. Лита система $AlCrFeNiCuCo_x$ має в своїй структурі суміш наступних складових: об'ємно-центровий куб + гранецентрований куб (ОЦК + ГЦК) чи ГЦК в залежності від вмісту Co. Дендрити сплаву збагачені наступними елементами Cr, Fe, Co, а міждендритна область Cu, Ni. Збільшення вмісту Co призводить до утворення структури ГЦК, що є домінуючим фактором знеміцнювання сплаву.

Ключові слова: високоентропійний сплав, мікроструктура, мікротвердість, твердий розчин.

Вступ

В даний час металеві конструкційні та інструментальні матеріали, які використовуються для потреб промисловості, переважно мають в своїй основі один базовий елемент. Серед таких найбільш розповсюджених матеріалів є сплави на основі Fe, Al, Ti, Cu та ін. Багатокомпонентні сплави зараз не знаходять практичного використання, оскільки в їх структурі утворюються комплексні сполуки з складною кристалічною будовою, що робить їх крихкими та не технологічними. Останнім часом ця тенденція може бути порушена, оскільки J. W. Yeh із співавторами, а потім ще декілька дослідницьких груп довели, що при певних умовах багатокомпонентні сплави можуть бути отримані зі структурою стійкого та стабільного твердого розчину [1–4]. Отримані сплави були названі високоентропійними (ВЕС) внаслідок високої ентропії змішування, що є ключовим фактором стійкості проти розпаду твердого розчину даних сплавів (оскільки у відповідності з рівнянням Гіббса, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, підвищення ентропії викликає зниження внутрішньої енергії). Розрахунки, виконані у відповідності з рівнянням Больцмана $S_{mix} = -R\sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$, (де R — газова постійна ($R = 8,314$ Дж/моль \cdot К); c_i — концентрація елемента в ат. %; n — число компонентів у сплаві), показують, що найбільшу ентропію змішування мають багатокомпонентні сплави еквіатомного складу. ВЕСам зі структурою простих твердих розчи-

© Горбань Віктор Федорович, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України; Карпець Мирослав Васильович, Крапівка Микола Олександрович, Самелюк Анатолій Васильович, наукові співробітники цього ж інституту; Мисливченко Олександр Миколайович, Макаренко Олена Сергіївна, аспіранти Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”.

нів характерні покращені механічні властивості, такі як висока пластичність, зносостійкість, жароміцність [5–8].

В даній роботі досліджено вплив Со на фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості ВЕСів системи AlCrFeNiCuCo_x отриманих методом вакуумно-дугового переплаву.

Методика експерименту

Синтез ВЕСів здійснювали із елементів Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Co з чистою вище 99% шляхом їх переплаву у вакуумно-дуговій печі МФІ-9. Плавлення виконували за допомогою вольфрамового невитратного електроду на мідній водоохолоджувальній подині з використанням титанового геттеру. Злитки переплавляли 6–7 разів для гомогенізації складу, розплав охолоджувався зі швидкістю 80–100 К/с. Для вивчення фазового складу використовували дифрактометр Ultima IV (Cu-K α -випромінювання). Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 28–88°. Обробку результатів виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів PowderCell 2.4. Відполіровані зразки були досліджені за допомогою растрового електронного мікроскопу Superprobe-733 (JEOL). Дослідження мікротвердості матеріалу проводили методом мікроіндентування на установці "Мікрон-гамма" [9] за допомогою алмазної пірамідки Берковича з кутом заточки 65°.

Обговорення результатів

На рис. 1 зображено рентгенограми зразків системи AlCrFeNiCuCo_x . В даній системі спостерігається існування лише простих твердих розчинів з ОЦК і ГЦК кристалічною будовою. Інтенсивності піків експериментальних спектрів, відносно фону, на всіх отриманих рентгенограмах є аномально низькими. Оскільки на дифрактометрі встановлена трубка з мідним анодом, то це явище може бути викликано вторинним (флуоресцентним) випромінюванням Fe і Cu, що містяться в зразку. Але як повідомляється в роботі [10], дане явище є наслідком сильного спотворення кристалічної ґратки, викликаного тим, що вона складається з атомів з різним радіусом. Подібно до температурного фактору, це викликає зниження інтенсивності променів, розсіяних в напрямі брегівського відбиття. Необхідно також враховувати те, що рентгенівське випромінювання, розсіяне атомами різних елементів, не співпадає по фазі, викликаючи зниження інтенсивності.

Додавання Со значно впливає на фазовий склад даного ВЕСу. Вихідний сплав AlCrFeNiCu має в своєму складі 30% ГЦК і 70% ОЦК фазових складових. По мірі збільшення концентрації Со кількість ГЦК фази збільшується, а, відповідно, ОЦК зменшується. Також варто відмітити сліди впорядкованої ОЦК структури на рентгенограмах зразків $x = 0-2,0$ (пік малої інтенсивності на куті $2\Theta = 31^\circ$). В зразку AlCrFeNiCuCo_3 фази зі структурою ОЦК не спостерігали (на рисунку 1 приведено збільшений фрагмент цієї дифрактограми), але тут присутня ще одна фаза з ГЦК структурою. З фрагменту дифрактограми AlCrFeNiCuCo_3 видно, що ГЦК і ГЦК₂ фази відрізняються одна від одної лише невеликою розбіжністю в параметрах ґраток $a = 0,3590$ нм і $a = 0,3611$ нм відповідно і чіткого розділення їх піків немає, навіть на великих кутах дифракції.

II. Результати наукових досліджень

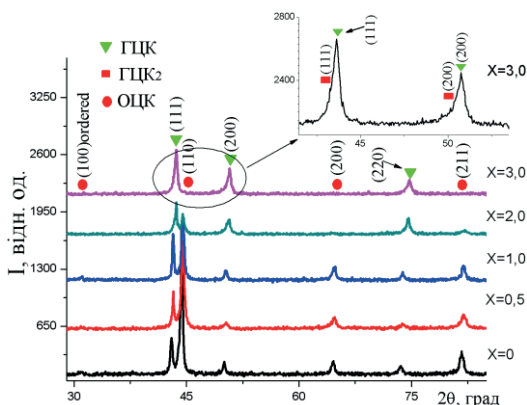


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи AlCrFeNiCuCo_x в залежності від вмісту Co . (Монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінювання)

Кінетика зміни масового співвідношення фаз зображена на рис. 2. З цього рисунку видно, що при зміні вмісту кобальту від $x = 0$ до $x = 3,0$ кількість ОЦК фази (рис. 2 крива 2) зменшується від 70% до 0. Також на рис. 2 представлено експериментальні значення мікротвердості (Н) у всьому інтервалі зміни концентрації Co (крива 3). Зміна мікротвердості має практично лінійний характер і досягає свого мінімуму при вмісті Co $x = 3$. Очевидно, це є наслідком того, що при даній концентрації кобальту сплав повністю кристалізується з утворенням фази на основі ГЦК твердого розчину.

На рис. 2 показана залежність параметрів ґраток ОЦК і ГЦК твердих

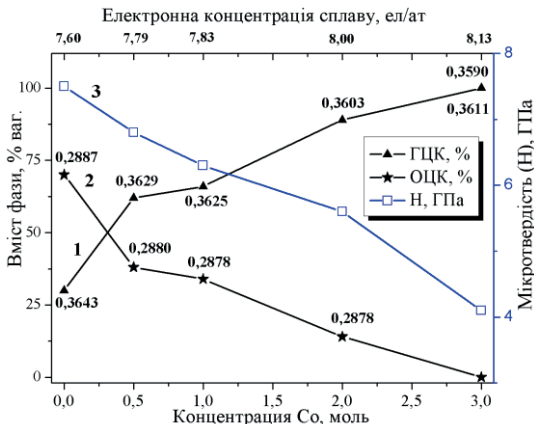


Рис. 2. Зміна масового співвідношення фаз та мікротвердості в залежності від вмісту кобальту та середньої електронної концентрації в сплавах AlCrFeNiCuCo_x . Над точками вказані значення параметрів ґраток твердих розчинів (нм)

розчинів сплавів AlCrFeNiCuCo_x , які були розраховані за даними рентгенофазового аналізу. Параметри ґраток усіх фаз зменшуються зі збільшенням вмісту кобальту в сплавах. Це пов'язано з тим, що з введенням більшої кількості кобальту в систему зменшується кількість Al (елемента, що має найбільший атомний радіус табл. 1) В табл. 2 наведено значення середнього атомного радіусу елементів, що входять в склад системи, розрахованого за правилом суміші (законом Vegarda). Середній атомний радіус елементів сплаву монотонно спадає зі збільшенням вмісту кобальту, що корелює зі зменшенням експериментальних параметрів ґраток утворених структур. В сплаві AlCrFeNiCuCo_3 присутні дві фази на основі ГЦК твердих розчинів з різним періодом ґраток.

Таблиця 1

Основні кристалічні структури і властивості елементів, що входять до сплаву

Елемент	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Кристалічна структура	ГЦК	ОЦК	ОЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК
Атомний радіус (R), (нм.)	0,1431	0,1246	0,123 9	0,125 0	0,124 5	0,127 5
Кількість валентних електронів на зовнішньому рівні (N), ел/ат	3	6	8	9	10	11

Таблиця 2

Середня електронна концентрація та атомний радіус сплавів AlCrFeNiCuCo_x

Вміст Co в системі AlCrFeNiCuCo _x , моль	0,0	0,5	1,0	2,0	3,0
Середня електронна концентрація сплаву*, ел/ат	7,60	7,79	7,83	8,00	8,13
Середній атомний радіус елементів сплаву**, нм	0,1287	0,1284	0,1281	0,1277	0,1273

* Розрахована за формулою $C = \sum_{i=1}^n c_i \cdot N_i$, де n — число компонентів сплаву, c_i — концентрація і-того елемента в % ат, N_i — кількість валентних електронів і-того елемента.

** Розрахований за формулою $R_{середн.} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot R_i$, де n — число компонентів сплаву, c_i — концентрація і-того елемента в % ат, R_i — атомний радіус і-того елемента.

Утворення ГЦК структури в системі AlCrFeNiCuCo_x при додаванні кобальту пояснюється зростанням середньої кількості електронів на атом сплаву (рис. 2, табл. 2). В ряді робіт досліджувалася залежність типу кристалічної структури ВЕСу від середньої електронної концентрації. Автори цих робіт відводять для сумісного виділення ОЦК і ГЦК фази різні області середніх електронних концентрацій сплавів 6,87–8,0 ел/ат в роботі [11] та 7,2–8,2 ел/ат — в роботах [12–13]. Ймовірно, що величина цього інтервалу залежить від ступеня ліквідації елемента, за рахунок якого змінюється електронна концентрація, а ступінь ліквідації елемента в свою чергу залежить від його попарної ентальпії змішування з решетою компонентів сплаву. Також на фазовий склад литих ВЕС впливає швидкість охолодження розплаву. Для даної системи ВЕС, що кристалізувалася після виплавки зі швидкістю порядку 80–100 К/с, реальною межею, при якій вже не можливе існування фази на основі ОЦК твердого розчину, є електронна концентрація 8,13 ел/ат. (табл. 2).

На рис. 3 приведено мікроструктури сплаву AlCrFeNiCu. На даних мікроструктурах спостерігається дендритний характер кристалізації, дендрити (темна фаза) позначено як DR, міждендритна область ID (сіра фаза). Дендрити мають переважно пелюсткову форму і не містять включень інших фаз. Не дивлячись на те, що дослідження велося на не травлених шліфах, на мікроструктурах даного зразка (в режимі BEI) спостерігаються межі зерен (GB) (рис. 3, а). Аналіз даного зразка в рентгенівському характеристичному випромінюванні показав, що дендрити збагачені Cr та Fe і збіднені Ni та Cu. В міждендритній області цього сплаву спостерігається зворотна картина: вона збіднена найбільш тугоплавкими металами (Cr, Fe) і збагачена менш тугоплавкими (Ni, Cu) (рис. 3, г–д), Al, не зважаючи на його великий атомний радіус, віднос-

но рівномірно входить як в дендрит, так і в міждендритну область (рис. 3, ж). Підвищений вміст найбільш тугоплавких компонентів сплаву в тілі дендриту, а менш тугоплавких в міждендритній області, є свідченням того, що при кристалізації даного сплаву, в першу чергу, кристалізується твердий розчин, збагачений більш тугоплавкими елементами. Решта розплаву поступово насичується менш тугоплавкими елементами і їх підвищений вміст спостерігається в міждендритному просторі, який кристалізується при більш низькій температурі. Подібні процеси утворення первинних фаз ВЕСів описано в роботах [14–15].

На мікроструктурах, знятих в рентгенівському характеристичному випромінюванні (рис. 3, б–ж), межі зерен не спостерігаються ймовірно внаслідок малої їх частки в загальному об'ємі матеріалу ($1\% \leq$). Детальний ($\times 6000$) аналіз області стику меж зерен показав, що вони сильно збагачені міддю і збіднені рештою елементів. Оскільки метод рентгенофазового аналізу має чутливість від 2% присутньої фази і більше, тому ми і не спостерігали на дифрактограмі сплаву AlCrFeNiCu (рис. 1) брегівських відбиттів від даної області.

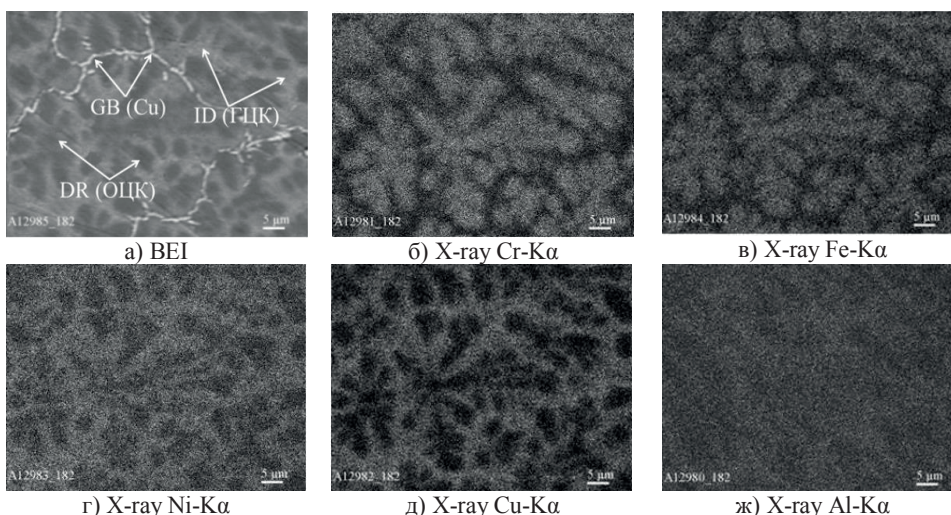


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення та розподіл елементів сплаву AlCrFeNiCu, у відбитих електронах (BEI), та в рентгенівському випромінюванні (X-ray); $\times 1800$

Отже, беручи до уваги результати рентгеноструктурного аналізу та растрової мікроскопії, можна зробити висновок, що в зразку AlCrFeNiCu присутні три фазові складові: фаза на основі ОЦК твердого розчину з періодом ґратки $a = 0,2887\text{нм}$ (дендрит), фаза на основі ГЦК твердого розчину з періодом ґратки $a = 0,3643\text{нм}$ (міждендритна область), фаза збагачена міддю і збіднена рештою елементів (границі зерен).

Зразки з $\text{Co}_x = 0,5$ та $1,0$ також мають дендритний характер кристалізації, але на відміну від сплаву з $x = 0$, в них інша морфологія фаз (рис. 4, а–б). Так, в дендритах сплаву з $x = 0,5$ утворюються коагульовані включення міждендритної фази, що асоціюється з ГЦК твердим розчином. В зразку з $x = 1,0$ цих включень стає ще більше. Включення світлого кольору рівномірно розподілені по досліджуваній площі шліфа у виді плям та замкнутих контурів.

Отримані мікроструктури сплавів з $x = 0-1,0$ добре узгоджуються з результатами рентгенофазового аналізу: зі збільшенням вмісту кобальту в спла-

вах зростає кількість фази на основі ГЦК твердого розчину, що на мікροструктурах має вигляд областей сірого кольору.

Мікροструктура та розподіл елементів в сплаві з $x = 2,0$ суттєво відрізняється від попередніх (дендрити тут мають сірий колір а міждендритна область темний (рис. 4, в)).

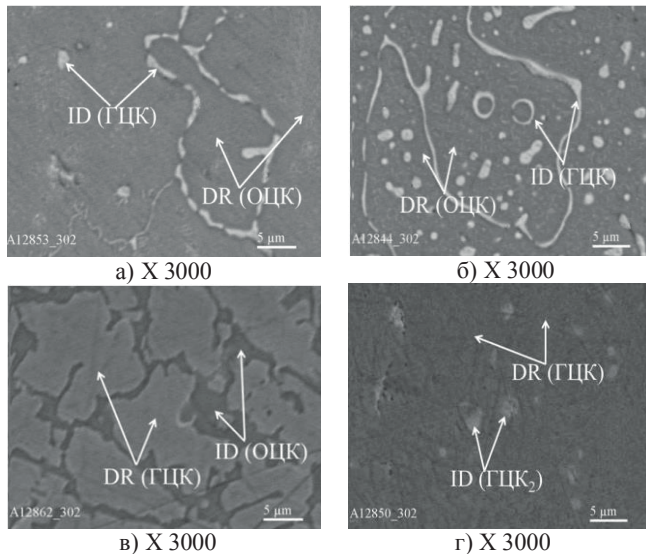


Рис. 4. Електронно мікроскопічне зображення у відбитих електронах (ВЕІ) сплавів $\text{AlCrFeNiCuCo}_{0,5}$ (а); AlCrFeNiCuCo (б); AlCrFeNiCuCo_2 (в); AlCrFeNiCuCo_3 (r)

Дані щодо розподілу елементів сплаву AlCrFeNiCuCo_2 показали наступне: дендрити збагачені Cr і Fe, а міждендритна область Al та Cu. Проаналізувавши розподіл елементів сплаву та дані по середній електронній концентрації (табл. 2), приходимо до висновку: оскільки середня електронна концентрація сплаву з $x = 2$ дорівнює 8 ел./ат (табл. 2), то в ньому утворюється дендрит з ГЦК структурою збагачений Fe і Cr (найбільш тугоплавкими елементами), які витісняють з нього Al, що має три валентні електрони на зовнішньому рівні і суттєво знижує середню електронну концентрацію решти розплаву, який і кристалізується в міждендритну область з ОЦК структурою. Міждендритна область даного сплаву також збагачена Cu. Це виникло внаслідок того, що мідь має високу попарну ентальпію змішування з Cr і Fe (+12 та +13 кДж/моль відповідно) і їй термодинамічно більш вигідно утворювати твердий розчин з Al, оскільки їх попарна ентальпія змішування становить -1 кДж/моль. Решта елементів відносно рівномірно входять в дендрит та міждендритну область.

Кристалізація зразка з $x = 3$ відбувається за іншим механізмом, що відрізняється від попередніх. Його мікροструктура (рис. 4, r) представляє собою матрицю з первинних дендритів (DR), в якій знаходиться в вигляді сірих плям включення міждендритної фази (ID). Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що дендрити і міждендритна область зразка AlCrFeNiCuCo_3 мають однаковий тип кристалічної ґратки і відрізняються лише періодами. Отже, під час кристалізації розплаву даного зразка в матричну фазу на основі ГЦК твердого розчину відбувається відтиснення та нагромадження фронтом кристалізації розплаву, збагаченого елементами, що не в змоззі увійти в кристалічну ґратку первинного дендриту (внаслідок термодинамічного чи розмірного факторів) з подальшою їх кристалізацією в аналогічну структуру твердого розчину (ГЦК₂) з більшим періодом ґратки.

Висновки

В сплавах системи AlCrFeNiCuCo_x ($x = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$) зі збільшенням концентрації Co відбувається зміна фазового складу від ОЦК + ГЦК до ГЦК + ГЦК₂ фазових складових і зменшення періодів ґраток усіх фаз.

Тип структури дендриту системи AlCrFeNiCuCo_x визначається середньою електронною концентрацією сплаву та елементами, що мають найвищі температури плавлення і відповідно формують твердий розчин з структурою ОЦК чи ГЦК.

При повній відсутності Co в системі AlCrFeNiCuCo_x сплав не є 100% однофазним, а має в своєму складі 30% ГЦК і 70% ОЦК фазових складових. Границею, при якій неможливе існування фази на основі ОЦК твердого розчину для даної системи сплавів і вибраної швидкості кристалізації, є середня електронна концентрація $\rho = 8,13$.

Зі збільшенням концентрації Co в досліджуваних ВЕСах мікротвердість зменшується від 7,5 до 4,1 ГПа. Це обумовлено збільшенням в загальному об'ємі частки пластичної ГЦК фази та зменшенням твердої ОЦК фазової складової. Таким чином, контролюючи вміст Co в сплавах системи AlCrFeNiCuCo_x , можна регулювати співвідношення ОЦК та ГЦК фазових складових, тим самим знаходячи оптимальне для заданих умов роботи поєднання міцності та пластичності.

Шести-компонентная система высокоэнтропийных сплавов AlCrFeNiCuCo_x с разным содержанием Co (где $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0$ моль) была получена методом вакуумно-дуговой плавки. Влияние Co на кристаллическую структуру, микроструктуру и механические свойства исследовано с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и микроиндентирования. Литая система AlCrFeNiCuCo_x имеет в своей структуре смесь следующих составляющих: объемно-центрированный куб + гранецентрированный куб (ОЦК + ГЦК) или ГЦК в зависимости от содержания Co . Дендриты сплава обогащены следующими элементами Cr, Fe, Co , а междендритная область Cu, Ni . Увеличение содержания Co приводит к образованию структуры ГЦК, что есть ключевым фактором разупрочнения сплава.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, микроструктура, микротвердость, твердый раствор.

A six-component AlCrFeNiCuCo_x high-entropy alloy (HEA) system with Co contents (x values in molar ratio, $x = 0, 0.5, 1.0, 2.0$ and 3.0) was prepared by vacuum arc melting and casting method. The effects of Co addition on the crystal structure, microstructure and mechanical property were investigated using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and microindentation tester. The as-cast AlCrFeNiCuCo_x alloys can possess mixed crystal structure face-centered cubic + body-centered cubic (FCC+BCC), or FCC, depending on the Co content. The dendrite region is rich in Cr, Fe, and Co elements while the interdendrite region is rich in Cu and Ni elements. The hardness of the alloys decreases with increasing of Co content. The increase of Co content results in the formation of FCC structure which is a dominant factor of softening.

Keywords: High-entropy alloy, Microstructure, Microhardness, Solid solution.

1. *Ranganathan S.* Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // *Current science* 85 – 2003. – No. 10. –P. 1404–1406.
2. *Yeh J. W.* High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // *Materials Science Forum*. 2007. – No. 560. – P. 1–9.
3. *Cantor B.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // *Materials Science and Engineering A* 375–377. – 2004. – P. 213–218.
4. *Фирстов С. А.* Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др. // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2009. – № 18. – С. 126–139.
5. *Фирстов С. А.* Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтروпийных сплавов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка // *Композиты и Наноструктуры*. – 2011. – № 2. – С. 5–20.
6. *Фирстов С. А.* Создание новых термически стабильных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками при высоких температурах / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский // 7-я Международная конференция “Материалы и покрытия в экстремальных условиях” (24–28 сентября 2012, Крым). – Крым, Украина. Тезисы докладов. – С. 44.
7. *Фирстов С. А.* Структурное состояние и механические свойства нового класса термостабильных высокопрочных материалов – многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский // *Мат. 53-й Междунар. конф-ции “Актуальные проблемы прочности”, Витебск, Беларусь: ч. 1. / УО “ВГТУ”, Витебск, 2012. – С. 3–5.*
8. *Senkov O. N.* Refractory high-entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle et al. // *Intermetallics*. – 2010. – No. 18. – P. 1758–1765.
9. *Игнатович С. Р.* Универсальный микро/нано-индентометр “Микрон-гамма” / С. Р. Игнатович, И. М. Закиев // *Заводская лаборатория*. – 2011. – Т. 77, № 1. – С. 61–67.
10. *Yeh J. W.* Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements / J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong et al. // *Mat. Chem. Physics*. – 2007. – No. 103. – P. 41–46.
11. *Sheng G.* Effect of valence electron concentration on stability of fcc on bcc phase in high entropy alloys / G. Sheng, N. Chun, L. Jian, C. T. Liu // *J. Appl. Physics*. – 2011. – No. 109. – P. 103505–103510.
12. *Фирстов С. А.* Новый класс материалов-высокоэнтропийные сплавы и покрытия / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский // *Вестник ТГУ*. Т. 18. – 2013, № 4. – С. 1938–1940.
13. *Горбань В. Ф.* Влияние деформирования на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава $Fe_{25}Cr_{20}Ni_{20}Co_{10}Mn_{15}Al_{10}$ / В. Ф. Горбань, В. А. Назаренко, Н. И. Даниленко и др. // *Деформация и разрушение материалов*. – 2013. – № 9. – С. 2–6.
14. *Фирстов С. А.* Распределение элементов в дендритах и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др. // *Современные методы и технологии создания и обработки материалов*. – Минск: ФТИ НАН Беларуси. – 2011. – С. 70–78.
15. *Фирстов С. А.* Формирование состава дендритов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка и др. // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2012, № 21. – С. 3–21.