

## **Розрахунок твердорозчинного зміцнення багатокomпонентних жароміцних сплавів**

М. І. Луговий, В. М. Слюняєв, М. П. Бродніковський,  
С. О. Фірстов

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
Київ, e-mail: vns@ipms.kiev.ua

*Розглянуто моделі розрахунку твердорозчинного зміцнення багатокomпонентних жароміцних сплавів. Проаналізовано можливість застосування цих моделей до оцінки границь плинності сплавів з ОЦК ґратками. Визначено відповідність розрахованих границь плинності і їх експериментальних значень.*

**Ключові слова:** жароміцний сплав, твердорозчинне зміцнення, границя плинності.

Сучасна техніка та індустрія накладають підвищені вимоги до конструкційних матеріалів, які могли б працювати в умовах високих температур та значних механічних навантажень. Поряд з традиційними матеріалами, такими як сплави на базі титану, алюмінію, нікелю, значний інтерес дослідників прикутий до багатокomпонентних металевих сплавів, в яких концентрації елементів близькі до еквіатомних [1]. Такі сплави допускають багато варіантів їх хімічного складу. Щоб отримати сплав з бажаними характеристиками, слід підбирати компоненти сплаву і їх кількість, виходячи з певних принципів конструювання матеріалів. Для розробки жароміцного багатокomпонентного сплаву можна використовувати наступні принципи конструювання: 1) жароміцний сплав повинен мати високу ентропію змішування; 2) в склад сплаву повинні входити тугоплавкі елементи (метали) для забезпечення властивостей при високій температурі та відносно легкі елементи (метали) для забезпечення низької щільності; 3) елементів повинно бути не менше п'яти; 4) вміст одного з тугоплавких елементів треба збільшити до  $\sim 35\%$  (ат.). При використанні цих принципів є можливість отримати матеріал з необхідними характеристиками.

Вибір елементів для створення сплаву зумовлюється потребою мати високі температуру плавлення та стійкість до окиснення. Для реалізації цього завдання оптимальними, як один із варіантів, є елементи Mo, Nb, Ta, V, W. Відзначимо, що ніобій є жароміцним матеріалом, але він має відносно велику щільність і низьку стійкість до окиснення. Молібден і вольфрам є додатковими тугоплавкими компонентами, що схильні до утворення інтерметалідів.

Тип кристалічних ґраток нового багатокomпонентного сплаву є дуже важливою характеристикою. Також важливо, чи буде новий сплав одно- чи багатозфазним. При розробці сплаву визначаються його теоретичні щільність та температура плавлення на базі адитивного впливу компонентів. Суттєвим моментом також є теоретична оцінка границі плинності

нового сплаву. Моделі розрахунку границі плинності багатокомпонентного сплаву, можливість їх застосування до розрахунку цієї характеристики сплавів з ОЦК ґратками та відповідність розрахованих границь плинності і їх експериментальних значень будуть розглянуті далі.

Механічні властивості багатокомпонентних сплавів та їх моделювання розглянуті в роботах [2—9]. Границя плинності  $\sigma_y$  при одновісному навантаженні багатокомпонентного сплаву складається з двох внесків: 1) від розчинених елементів, тобто твердорозчинного зміцнення  $\Delta\sigma_{ss}$ ; 2) від інших факторів, наприклад зернограничного зміцнення, зміцнення за рахунок ближнього порядку, тертя ґраток та ін.

Ефект твердорозчинного зміцнення в багатокомпонентному сплаві можна розрахувати, використовуючи рівняння [2]

$$\Delta\sigma_{ss} = \left[ \sum_i \Delta\sigma_{ssi}^{3/2} \right]^{2/3}, \quad (1)$$

де

$$\Delta\sigma_{ssi} = ZG\phi_i^{4/3}c_i^{2/3} — \quad (2)$$

твердорозчинне зміцнення, яке спричиняється атомами компонента  $i$ ;  $Z$  — стала, що знаходиться в результаті підгонки розрахованих зміцнень до експериментально знайдених;  $G$  — модуль зсуву багатокомпонентного сплаву ( $G = \sum_i c_i G_i$ );  $G_i$  — модуль зсуву компонента  $i$ . Сумісний

параметр невідповідності пружного модуля і атомного розміру компонента  $i$  відносно багатокомпонентного сплаву  $\phi_i$  може бути визначений як

$$\phi_i = (\delta G_i^2 + \alpha^2 \delta r_i^2)^{1/2}, \quad (3)$$

де  $\delta G_i = \frac{1}{G} \frac{dG}{dc_i}$  — параметр невідповідності модулів зсуву компонента  $i$

та всього багатокомпонентного сплаву;  $\delta r_i = \frac{1}{r} \frac{dr}{dc_i}$  — параметр невідпо-

відності атомних розмірів компонента  $i$  та всього багатокомпонентного сплаву;  $\alpha$  — параметр, що враховує різницю сил взаємодії між гвинтовими та крайовими дислокаціями і атомом розчиненого елемента (для гвинтових дислокацій  $3 < \alpha < 16$ , для крайових —  $\alpha > 16$ , взагалі часто беруть  $\alpha = 16$  як проміжне значення).

Окремою проблемою є визначення параметрів невідповідності  $\delta G_i$  і  $\delta r_i$ . Один із методів запропоновано в роботах [3, 4]. Розглянемо матеріал з ГЦК структурою. В ГЦК ґратках кожен атом має 12 найближчих сусідів, таким чином створюючи кластер з 13 атомів. Якщо припустити, що найближче оточення атома компонента  $i$  в середньому відповідає складу багатокомпонентного сплаву, то такий атом має в якості сусідів в середньому  $N_j = 13c_j$  атомів компонента  $j$ , а також  $N_i = 13c_i - 1$  атомів компонента  $i$  ( $j \neq i$ ). Відносна різниця модулів зсуву для компонентів  $i$  і  $j$  з найближчого оточення буде

$$\delta G_{ij} = 2 \frac{G_i - G_j}{G_i + G_j}. \quad (4)$$

Відносна різниця атомних розмірів для компонентів  $i$  і  $j$  з найближчого оточення буде

$$\delta r_{ij} = 2 \frac{r_i - r_j}{r_i + r_j}. \quad (5)$$

Тоді параметр невідповідності модулів пружності, розрахований для найближчого оточення атома компонента  $i$ , буде

$$\delta G_i = \frac{13}{12} \sum c_j \delta G_{ij} \quad \text{і} \quad \delta G_i = \frac{9}{8} \sum c_j \delta G_{ij} \quad (6)$$

в ГЦК і ОЦК ґратках відповідно. Параметр невідповідності атомних розмірів, розрахований для найближчого оточення атома компонента  $i$  в ГЦК ґратках, складе

$$\delta r_i = \frac{13}{12} \sum c_j \delta r_{ij} \quad \text{і} \quad \delta r_i = \frac{9}{8} \sum c_j \delta r_{ij} \quad (7)$$

в ГЦК і ОЦК ґратках відповідно. Тут 13 і 9 — число атомів в кластерах з центром на атомі компонента  $i$  в матеріалах з ГЦК і ОЦК структурою відповідно, 12 і 8 — число найближчих сусідів центрального атома компонента  $i$  в таких матеріалах. Слід зазначити, що при  $\alpha = 16$  внесок  $\delta G_i$  в  $\phi_i$  значно менший за внесок  $\delta r_i$  і на практиці їм можна знехтувати.

Ефект твердорозчинного зміцнення в багатокомпонентному сплаві можна також розрахувати, використовуючи рівняння [5, 6]

$$\Delta \sigma_{SS} = kG(\Delta a/a)_{cp}, \quad (8)$$

де  $k$  — стала, що знаходиться в результаті підгонки розрахованих зміцнень до експериментально знайдених  $i$ :

$$(\Delta a/a)_{cp} = \sum c_i \frac{|a_i - a|}{a}, \quad (9)$$

$a_i$  — параметр ґратки компонента  $i$ , якщо вважати, що цей компонент умовно має ґратки того ж типу, що й сплав;  $a$  — параметр ґратки багатокомпонентного сплаву. Зазначимо, що внеском параметрів невідповідності модулів зсуву в цій моделі знехтовано.

Внесок від інших факторів, крім твердорозчинного зміцнення, в границю плинності  $\sigma_y$  при одновісному навантаженні багатокомпонентного сплаву можна оцінити як [4]

$$\sigma_{0,2mix} = \sum c_i \sigma_{0,2i}, \quad (10)$$

де  $\sigma_{0,2i}$  — границя плинності компонента  $i$ .

Для перевірки можливості застосування згаданих моделей розрахунку твердорозчинного зміцнення до багатокомпонентних жароміцних сплавів з ОЦК ґратками, а також для порівняльного аналізу цих моделей було вибрано сплави NbTaVW, MoNbTaV, MoNbTaW та MoNbTaVW. Вибір цих сплавів зумовлений тим, що всі їх компоненти, а також сплави мають ОЦК ґратки, а це значно спрощує розрахунок і порівняння результатів. Вхідні параметри для розрахунку твердорозчинного зміцнення сплавів наведено в табл. 1.

Щоб провести розрахунок  $\Delta \sigma_{SS}$  у відповідності до (1) і (8), слід визначити сталі  $Z$  і  $k$ , що знаходяться в результаті підгонки розрахованих

**Т а б л и ц я 1. Вхідні параметри для розрахунку твердорозчинного зміцнення\***

Елемент	$a_i$ , нм	$r_i$ , нм	$G_i$ , ГПа	$\sigma_{0,2i}$ , МПа
Mo	0,3147	0,1363	130	415—550
Nb	0,3300	0,1429	38	240—550
Ta	0,3301	0,1430	69	310—705
V	0,3030	0,1312	47	170—690
W	0,3165	0,1371	161	550

\*Параметри  $a_i$  та  $G_i$  взяті з роботи [10],  $\sigma_{0,2i}$  — з [11],  $r_i = a_i\sqrt{3}/4$  [7].

зміцнень  $\Delta\sigma_{SS}$  до експериментально знайдених  $\Delta\sigma_{SS}^{\text{exp}}$ . Мають місце складності через те, що внесок  $\sigma_{0,2\text{mix}}$  нам відомий тільки у вигляді деякого інтервалу від найменшого можливого до найбільшого можливого значень. Таким чином, експериментальне твердорозчинне зміцнення  $\Delta\sigma_{SS}^{\text{exp}} = \sigma_{0,2}^{\text{exp}} - \sigma_{0,2\text{mix}}$ , що розраховане із експериментальної границі плинності сплаву  $\sigma_{0,2}^{\text{exp}}$  та внеску  $\sigma_{0,2\text{mix}}$ , також буде задано інтервалом від свого найменшого можливого  $\Delta\sigma_{SS\text{min}}^{\text{exp}}$  до найбільшого можливого значення  $\Delta\sigma_{SS\text{max}}^{\text{exp}}$ . В результаті можна знайти три характерних значення  $Z_{\text{min}}$ ,  $Z_{\text{max}}$  і  $Z_{\text{ave}}$ , якщо мінімізувати відповідні суми квадратів відхилень розрахованих значень від експериментальних:

$$\sum \left( \Delta\sigma_{SS\text{min}}^{\text{exp}} - Z_{\text{min}} G \left[ \sum_i \phi_i^2 c_i \right]^{2/3} \right)^2, \quad (11)$$

$$\sum \left( \Delta\sigma_{SS\text{max}}^{\text{exp}} - Z_{\text{max}} G \left[ \sum_i \phi_i^2 c_i \right]^{2/3} \right)^2, \quad (12)$$

$$\sum \left( \Delta\sigma_{SS\text{ave}}^{\text{exp}} - Z_{\text{ave}} G \left[ \sum_i \phi_i^2 c_i \right]^{2/3} \right)^2, \quad (13)$$

$$\text{де } \Delta\sigma_{SS\text{ave}}^{\text{exp}} = \frac{\Delta\sigma_{SS\text{min}}^{\text{exp}} + \Delta\sigma_{SS\text{max}}^{\text{exp}}}{2}.$$

Можна також знайти три характерних значення  $k_{\text{min}}$ ,  $k_{\text{max}}$  і  $k_{\text{ave}}$ , якщо мінімізувати відповідні суми

$$\sum \left( \Delta\sigma_{SS\text{min}}^{\text{exp}} - k_{\text{min}} G(\Delta a/a)_{\text{cp}} \right)^2, \quad (14)$$

$$\sum \left( \Delta\sigma_{SS\text{max}}^{\text{exp}} - k_{\text{max}} G(\Delta a/a)_{\text{cp}} \right)^2, \quad (15)$$

$$\sum \left( \Delta\sigma_{SS\text{ave}}^{\text{exp}} - k_{\text{ave}} G(\Delta a/a)_{\text{cp}} \right)^2. \quad (16)$$

Результати розрахунків параметрів  $Z$  та  $k$  наведено в табл. 2.

**Т а б л и ц я 2. Результати розрахунків параметрів  $Z$  та  $k$**

Параметр	Мінімальне	Середнє	Максимальне
$Z$	0,0138	0,0165	0,0192
$k$	0,3045	0,3633	0,4221

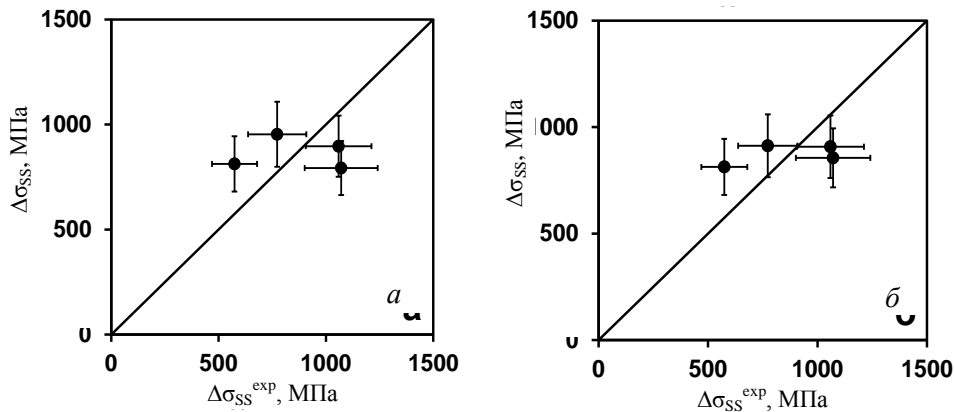
**Т а б л и ц я 3. Результати розрахунків та їх порівняння з експериментальними даними**

Сплав	$a$ , нм	$G$ , ГПа	$\sigma_{0,2mix}$ , МПа	$\sigma_{0,2}^{exp}$ , МПа	$\Delta\sigma_{SS}^{exp}$ , МПа	$\Delta\sigma_{SS}$ по (1), МПа	$\Delta\sigma_{SS}$ по (8), МПа
NbTaVW	0,3203	79	318—624	1530 [8]	906—1212	751—1042	761—1055
MoNbTaV	0,3201	71	284—624	1525 [9]	901—1241	664—921	717—994
MoNbTaW	0,3218	100	379—589	1058 [7]	469—679	681—944	681—945
MoNbTaVW	0,3191	89	337—609	1246 [7]	637—909	799—1108	765—1060

Для кожного сплаву за допомогою (1) і (8) можна розрахувати мінімальну, середню та максимальну величини твердорозчинного зміцнення, якщо використати відповідні значення параметрів  $Z$  та  $k$ . Результати розрахунків та їх порівняння з експериментальними даними наведено в табл. 3.

Розраховані для обраних нами сплавів значення твердорозчинного зміцнення (середнє, мінімальне та максимальне) показані на рисунку в порівнянні з експериментальними значеннями твердорозчинного зміцнення.

Як слідує з табл. 3, інтервали розрахованих у відповідності до (1) і (8) значень  $\Delta\sigma_{SS}$  практично співпадають для всіх сплавів. Це означає, що обидві моделі можна застосовувати для описання твердорозчинного зміцнення. Якщо порівнювати розраховані і експериментальні значення твердорозчинного зміцнення (рисунок), можна зробити висновок, що модель, яка відповідає (8), дещо краще описує експериментальні дані. Однак ця перевага дуже незначна, а наявність тільки чотирьох сплавів для



Розраховані у відповідності до (1) (а) та (8) (б)  $\Delta\sigma_{SS}$  та експериментальні  $\Delta\sigma_{SS}^{exp}$  значення твердорозчинного зміцнення.

верифікації не дає підстав для однозначного вибору певної моделі для розрахунку твердорозчинного зміцнення. В даній роботі використано для верифікації тільки жароміцні багатокомпонентні сплави з ОЦК ґратками, в яких всі компоненти також мають ОЦК ґратки, а самі сплави є однофазними твердими розчинами. На жаль, в літературі було знайдено тільки чотири сплави, які відповідають цим критеріям. Як правило, кристалічні ґратки сплаву не співпадають з кристалічними ґратками абсолютно всіх його компонентів. Це ускладнює аналіз твердорозчинного зміцнення таких сплавів. На даний час запропоновано декілька способів аналізу таких випадків [4, 6]. Але рішення цієї проблеми досі залишається актуальним.

Моделі зміцнення багатокомпонентних сплавів дозволяють виявити закономірності формування механічних властивостей цих матеріалів. Міцність багатокомпонентного сплаву не залежить напряму від кількості його компонентів і не стає максимальною для еквіатомного складу. Тобто максимум міцності не відповідає максимуму конфігураційної ентропії багатокомпонентного сплаву. Найміцніший і найбільш нечутливий до температури матеріал можна отримати, якщо максимізувати усереднену різницю атомних розмірів і модуль зсуву матеріалу. Розробка моделі, яка б дозволила більш точно розрахувати твердорозчинне зміцнення багатокомпонентного сплаву, залишається актуальною науковою задачею і на даний час. Оцінка спотворення кристалічних ґраток багатокомпонентного сплаву за рахунок присутності атомів різного розміру вимагає уточнення. Також немає надійної моделі для розрахунку твердорозчинного зміцнення таких сплавів при високих температурах.

1. Zhang Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / [Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al.] // Prog. Mater. Sci. — 2014. — **61**. — P. 1—93.
2. Stepanov N. D. Tensile properties of the Cr—Fe—Ni—Mn non-equiatomc multicomponent alloys with different Cr contents / [N. D. Stepanov, D. G. Shay-sultanov, M. A. Tikhonovsky, and G. A. Salishchev] // Mater. Des. — 2015. — **87**. — P. 60—65.
3. Rao Z. Y. Affordable FeCrNiMnCu high entropy alloys with excellent comprehensive tensile properties / [Z. Y. Rao, X. Wang, J. Zhu et al.] // Intermetallics. — 2016. — **77**. — P. 23—33.
4. Senkov O. N. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / [O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova et al.] // J. Alloy Compd. — 2011. — **509**. — P. 6043—6048.
5. Firstov S. A. Structural features and solid-solution hardening of high-entropy CrMnFeCoNi alloy / [S. A. Firstov, N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev et al.] // Powder Metall. Met. Ceram. — 2016. — **55**. — P. 225—235.
6. Фирстов С. А. Твердорастворное упрочнение высокоэнтروпийного сплава AlTiVCrNbMo / [С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь, Н. А. Крапивка и др.] // Деформация и разрушение материалов. — 2013. — **2**. — С. 9—16.
7. Senkov O. N. Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys / [O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, D. B. Miracle] // Intermetallics. — 2011. — **19**. — P. 698—706.
8. Yao H. W. NbTaV—(Ti, W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling / [H. W. Yao, J. W. Qiao, M. C. Gao et al.] // Mater. Sci. Eng. A — Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process. — 2016. — **674**. — P. 203—211.

9. Yao H. MoNbTaV medium-entropy alloy / [H. Yao, J. W. Qiao, M. C. Gao et al.] // Entropy. — 2016. — **18**. — P. 189.
10. <http://webelements.com/>
11. <http://www.goodfellow.com/E/T.html>.

### **Расчет твердорастворного упрочнения многокомпонентных жаропрочных сплавов**

Н. И. Луговой, В. Н. Слюняев, Н. П. Бродниковский,  
С. А. Фирстов

*Рассмотрены модели расчета твердорастворного упрочнения многокомпонентных жаропрочных сплавов. Проанализирована возможность использования этих моделей для расчета предела текучести сплавов с ОЦК решеткой. Выполнена оценка соответствия расчетных значений предела текучести экспериментальным значениям.*

**Ключевые слова:** жаропрочный сплав, твердорастворное упрочнение, предел текучести.

### **Calculation of solid solution strengthening of multicomponent high temperature alloys**

M. I. Lugovy, V. M. Slyunyayev, M. P. Brodnikovs'kyi,  
S. A. Firstov

*The models of solid solution strengthening of multicomponent high temperature alloys are considered. The possibilities of using the models for calculation of yield stress of BCC alloys are analyzed. Correspondence between calculated yield stresses and the corresponding experimental values are evaluated.*

**Keywords:** high temperature alloys, solid solution strengthening, yield stress.