

ВПЛИВ СЕРЕДНЬОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ CrFeNiCuCoAl_x

**к.т.н., м.н.с. О.М. Мисливченко¹, д.ф.-м.н., проф. М.В. Карпець²,
к.т.н., с.н.с. М.О. Крапівка¹**

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

E-mail: olexandr@materials.kiev.ua

²Національний технічний університет України «КПІ», Інженерно-фізичний факультет, кафедра МТО

В 2007 році J.W. Yeh розробив наукові основи і запропонував формальні критерії належності матеріалу до нового класу сплавів, які були названі високоентропійними сплавами (BEC). Згідно цих критеріїв до BECів відносяться сплави, які містять не менше 5 елементів, причому кількість кожного з них не повинна перевищувати 35 ат % і не повинна бути меншою 5 ат %. Цей клас сплавів є новим, так як процеси фазоутворення а також механізм формування механічних властивостей суттєво відрізняється від аналогічних процесів у традиційних сплавах. До останніх відносять сплави, в яких є базові елементи (Fe, Al, Cu та ін.), що визначають кристалічну ґратку матеріалу. Ціллю даної роботи є встановлення на основі експериментальних даних закономірностей впливу середньої електронної концентрації на фазовий склад литих BECів.

Матеріали і методи дослідження

BEC CrFeNiCuCoAl_x отриманий шляхом аргано-дугової плавки в печі МІФІ-9. Вихідним матеріалом слугували метали чистотою близько 99%. Охолодження розплаву після плавки відбувалося зі швидкістю близько 80-100 К/с.

Фазовий склад аналізувався за допомогою рентгенівського дифрактометра PROTO AXRD, який оснащений точковим кремнієвим детектором (SPD) з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Отримані результати аналізувалися за допомогою програмного комплексу PowderCell 2.4.

Обговорення результатів

В якості початкового BECу був обраний сплав CrFeNiCuCo , який має середню електронну концентрацію $\text{VEC}=8,8$ ел./ат. В якості шостого елементу для зменшення величини електронної концентрації сплаву ми взяли Al оскільки в даного металу 3 електрони на зовнішньому рівні, що дозволить суттєво знизити середню електронну концентрацію сплаву. Також Al має від'ємну попарну ентальпію змішування з іншими елементами сплаву, що з точки зору термодинаміки не повинно сприяти ліквідації сплаву.

На рис. 1 наведено спектри рентгенівської дифракції сплаву CrFeNiCuCoAl_x з різним вмістом Al. Вихідний сплав AlCrFeCoNi має середню електронну концентрацію, розраховану за шихтовим складом $\text{VEC} = 8,8$ ел./ат та кристалізується з утворенням двох твердих розчинів на основі фаз з ГЦК-структурою, які незначно відрізняються один від одного періодом ґратки $a = 0,3584(8)$ нм та $a = 0,3608(8)$ нм (табл. 1) і чітке розділення їх піків відбувається на кутах дифрактограм $2\theta > 70^\circ$. При введенні алюмінію в розплав в кількості 0,5 моль, разом з двома твердими розчинами на основі фаз з ГЦК-структурою також з'являється ОЦК фазова складова.

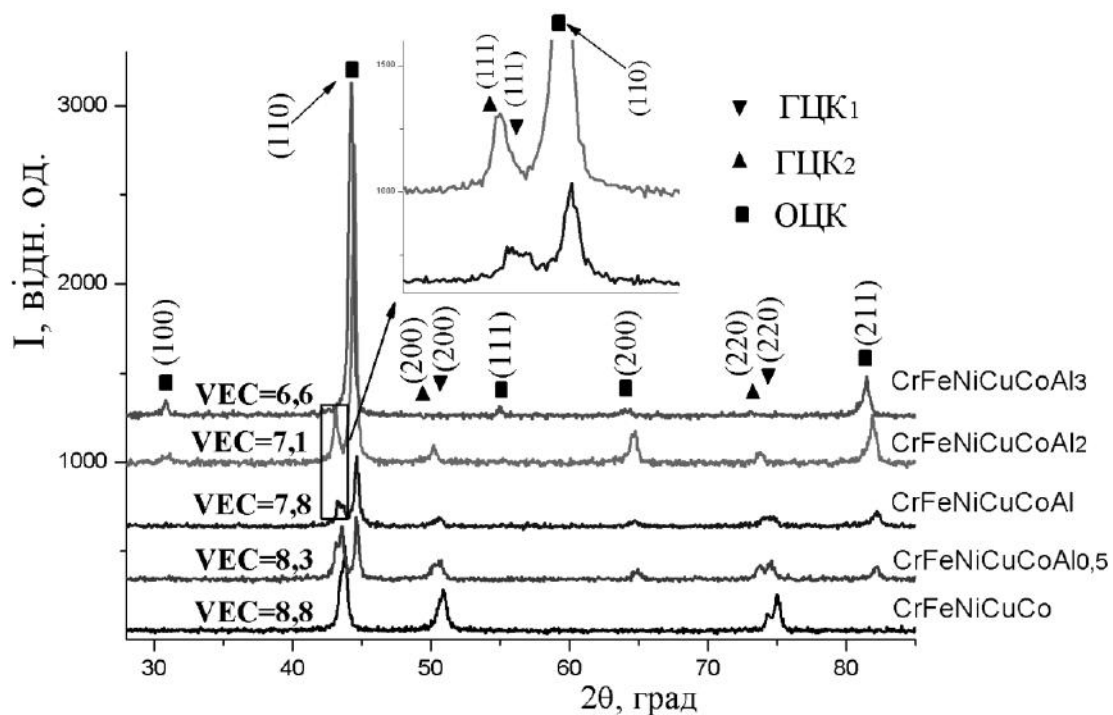


Рис. 1. Дифрактограми сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x , в залежності від вмісту Al (монохроматичне $\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання)

Таблиця 1

Результати фазового аналізу та теоретичні періоди ґраток фаз сплавів системи CrFeNiCuCoAl_x

Сплав	Фазовий склад		Період ґратки, нм
	Структура	% мас.	
CrFeNiCuCo	ГЦК ₁	65,5	0,3584(8)
	ГЦК ₂	34,5	0,3608(8)
CrFeNiCuCoAl _{0,5}	ГЦК ₁	38	0,3600(8)
	ГЦК ₂	33	0,3629(8)
	ОЦК	29	0,2873(3)
CrFeNiCuCoAl	ГЦК ₁	16,5	0,3602(8)
	ГЦК ₂	30	0,3630(8)
	ОЦК	53,5	0,2876(3)
CrFeNiCuCoAl ₂	ГЦК ₁	6	0,3617(9)
	ГЦК ₂	17	0,3634(9)
	ОЦК	77	0,2881(2)
CrFeNiCuCoAl ₃	ОЦК	100	0,2898(2)

Еквіатомний сплав CrFeNiCuCoAl вже досить детально вивчений [1, 2, 3, 4-6]. Результати рентгеноструктурного аналізу приведені на рисунку 1 та таблиці 1 узгоджуються з публікаціями [1,3-4]. Але згідно робіт [2, 5-6] в даному еквіатомному сплаві дифрактометричними дослідженнями та електронною мікроскопією реєструється тільки один, а не два твердих розчини на основі фази з ГЦК-структурою. На нашу думку, це може бути як наслідком різної швидкості кристалізації розплаву (висока швидкість кристалізації запобігає утворенню вторинних структур), так і впливом домішок. Оскільки ми та інші дослідники працюємо на різній по чистоті сировині, то процеси ліквідації і зародкоутворення, а значить і формування фаз можуть в деякій мірі відрізнятися від плавки до плавки.

При $x = 2$ і більших концентраціях алюмінію в системі CrFeNiCuCoAl_x , у твердому розчині на основі фази з ОЦК-структурою спостерігається пік (100) від впорядкування по структурному типу B2.

На дифрактограмі сплаву CrFeNiCuCoAl_3 реєструється тільки твердий розчин на основі фази з ОЦК-структурою. Зміна масового співвідношення фаз в залежності від вмісту алюмінію у сплавах системи CrFeNiCuCoAl_x представлена в таблиці 1. Таким чином, зі збільшенням вмісту алюмінію фазовий склад змінюється від двох твердих розчинів на основі фази з ГЦК-структурою до одного з ОЦК-структурою. Отже, на основі даних кількісного рентгеноструктурного аналізу (табл. 1) можна сказати про те, що алюміній активно сприяє утворенню в системі CrFeNiCuCoAl_x твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою.

Крім кількісної та якісної зміни фазового складу в системі відбувається також зміна періодів ґраток фаз, що утворюються (табл. 1). Ця зміна теж має залежність від концентрації алюмінію. Зі збільшенням вмісту алюмінію в розплаві періоди ґраток усіх фаз зростають. Очевидно цьому сприяє те, що алюміній серед усіх елементів сплаву має найбільший атомний радіус r , відповідно, величини періодів ґраток зростають. Отже, на основі цього можна судити про те, що алюміній входить в усі фазові складові даної системи сплавів у всьому досліджуваному концентраційному інтервалі. Але зростання періодів ґраток фаз не носить лінійний характер. Це може бути пояснено тим, що при додаванні алюмінію відбувається утворення і подальше збільшення твердого розчину на основі фази з ОЦК-структурою, до того ж при $x = 2$ та $x = 3$ проходять процеси його впорядкування. Все це призводить до перерозподілу елементів між фазовими складовими.

ВИСНОВКИ

Алюміній при введенні його до системи CrFeNiCuCoAl_x інтенсивно підвищує її середню електронну концентрацію та сприяє утворенню ОЦК фазової складової впорядкованої по типу B2, при цьому відбувається збільшення періодів ґраток усіх утворених фаз.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ивченко М. В. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu : гипотезы и экспериментальные факты / М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, N. Wanderka. // Журнал технической физики. – 2014. – №2. – С. 57–69.
2. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / [C. C. Tung, J. W. Yeh, T. T. Shun et al.]. // Materials Letters. – 2007. – V61. – P. 1–5.
3. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / [S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty et al.]. // Acta Materialia. – 2011. – №1. – P. 182–190.
4. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloy [Електронний ресурс] / [A. V. Kuznetsov, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov et al.] // Materials Science Forum. – 2013. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.scientific.net/MSF.735.146>.
5. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / [J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin et al.]. // Advanced Engineering Materials. – 2004. – №5. – P. 299–303.
6. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy / [B. S. Li, Y. P. Wang, M. X. Ren et al.]. // Materials Science and Engineering A. – 2008. – №498. – P. 482–486.