

М.В. Карпець,¹ О.М. Мисливченко,² О.С. Макаренко,²
М.О. Крапівка,¹ В.Ф. Горбань¹

Мікроструктура і фізико-механічні властивості високоентропійного сплаву AlCrCoNiCuFe_x

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
м. Київ-142, 03680, вул. Кржижановського 3, Україна

²Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ, 03056, пр-т Перемоги 37,
e-mail: zvyagina-47@yandex.ru

Представлено результати дослідження високоентропійних сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x (де x – атомне співвідношення компонентів), виготовлених методом вакуумно-дугової плавки. Досліджено вплив додавання Fe на фазовий склад, мікроструктуру та фізико-механічні властивості. Встановлено, що всі досліджені сплави являються двофазними, з ГЦК і ОЦК твердими розчинами. Мікроструктури всіх сплавів мають характерні литі дендритні структури. Область дендритів в основному збагачена більш тугоплавкими елементами Cr, Co та Fe, а міждендритна область збагачена Cu. Твердість сплаву тим вища, чим більша об'ємна частка ОЦК фази.

Ключові слова: високоентропійний сплав, структура, енергодисперсійний аналіз, ентальпія змішування, механічні властивості.

Стаття постуила до редакції 09.10.2013; прийнята до друку 15.06.2014.

Вступ

Протягом двох останніх десятиліть був запропонований і розроблений принципово новий клас сплавів, які володіють низькою вільною енергією, та високою ентропією [1]. У порівнянні з традиційними металевими сплавами, що містять в основі 1 або 2 основні елементи, високоентропійні сплави (ВЕС), зазвичай містять 5-13 елементів в еквімолярних або майже еквімолярних пропорціях (тобто концентрація кожного знаходиться в межах від 5 до 35 атомарних відсотків) [2]. З точки зору класичної металургійної теорії, велика кількість легуючих елементів в розплаві, призводить до утворення при затвердінні, інтерметалідних з'єднань і інших складних впорядкованих фаз, що значно погіршує пластичні властивості сплаву та його оброблюваність. Незважаючи на це, ВЕСи, в наслідок високої конфігураційної ентропії змішання, складаються з простих твердих розчинів (ОЦК, ГЦК, або їх суміші). ВЕСи володіють сприятливим поєднанням міцності [3], пластичності [4], зносостійкості, стійкістю до знеміцнення [5] і корозії, що робить їх привабливими для промислового застосування (ріжучий інструмент, штампи, фільтри, форми для литва, корозійно- та зносостійкі покриття). Також останнім часом з'являються статті, в яких пропонують використовувати ВЕС для

адсорбції і десорбції водню [6] та в якості матеріалу для дифузійних бар'єрних шарів [7].

Попередні дослідження показали, що на формування фаз в ВЕСах значно впливають різниця в атомних розмірах компонентів сплаву, ентропія змішування, попарна ентальпія змішування, різниця електронегативностей, та концентрація валентних електронів [8]. На сьогоднішній день існує багато статей в яких вивчається вплив елементів з малою (Al, Ti) або великою (Cu, Ni, Ag) кількістю валентних електронів на певні системи ВЕС. Проте, необхідно відмітити, що в літературі не було знайдено жодних публікацій про вплив елементів з середньою (Fe, Mn, Re) електронною концентрацією на структуру і механічні властивості ВЕСів. Таким чином, в даному дослідженні було розглянуто вплив Fe (як найбільш часто вживаного елемента) на зміну мікроструктури і механічних властивостей.

I. Методика експерименту

Сплав системи AlCrCoNiCuFe_x ($x = 0; 0,5; 1; 2$) виготовляли в вакуумно-дуговій печі МФІ-9 переплавом шихти масою 50 гр., чистота компонентів якої складала $> 99\%$. Плавлення відбувалося вольфрамовим невитратним електродом, на мідній водоохолоджувальній подині з

Таблиця 1

Концентрація валентних електронів, механічні характеристики, фазовий склад та періоди ОЦК і ГЦК ґраток (a) ВЕС системи AlCrCoNiCuFe_x

Марка ВЕС	К-кість ел./ат.	Механічні властивості			ОЦК		ГЦК	
		Твердість, Гпа	$E_{\text{експ}}$, ГПа	$E_{\text{розр}}$, ГПа.	К-кість, % ваг	Парам., нм	К-кість, % ваг	Парам., нм
AlCrCoNiCu	7,8	5,7	111	219	66	0,2890	34	0,3638
AlCrFe _{0,5} CoNiCu	7,817	5,6	121	218	61	0,2885	39	0,3637
AlCrFeCoNiCu	7,83	6,0	129	217	72,5	0,2878	27,5	0,3627
AlCrFe ₂ CoNiCu	7,858	4,9	131	216	13,5	0,2877	86,5	0,3612

використанням титанового геттеру. Плавлення та охолодження проводили в атмосфері чистого аргону, щоб запобігти окисленню і випаровуванню елементів з низькою температурою плавлення. Злитки переплавлялися 6 - 7 разів для гомогенізації складу, розплав охолоджувався зі швидкістю 80 – 100 К/с. Загальний хімічний склад перевірявся з двох сторін злитку за допомогою енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізатору «EXPERT 3L». На етапі аналізу структури зразків був зроблений рентгеноструктурний аналіз на дифрактометрі Ultima IV японської фірми Rigaku. Дифрактограми знімалися методом покрового сканування в інтервалі кутів 2θ 28 – 88°. Крок сканування складав 0,05°, час експозиції в точці 3 секунди. Обробку результатів виконували за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгеновських спектрів від суміші полікристалічних складових PowderCell 2.4. Відполіровані зразки були досліджені за допомогою растрового електронного мікроскопу PEM-106I виробництва ВАТ „Selmi” (м. Суми), який оснащений системою енергодисперсійного аналізу (EDS), що дало змогу спостерігати структуру та провести локальний хімічний аналіз складу (з локальністю до 1 мкм). Дослідження механічних характеристик матеріалу проводили методом мікроіндентування на установці «Мікрон-гамма» [9] при навантаженні до $F = 0,3$ Н алмазною пірамідкою Берковича з кутом заточки 65°, навантаження і розвантаження виконувалося автоматично протягом 30 с. Одночасно проводився запис діаграми навантаження витримки і розвантаження в координатах $F-h$. Даний прилад автоматично вираховує такі характеристики матеріалу як твердість (H) і контактний модуль пружності (модуль Юнга) (E_t) у відповідності до міжнародного стандарту ISO 14577-1:2002(E).

II. Експериментальні результати та їх обговорення

На даний час найнадійнішим критерієм для передбачення типу твердого розчину в ВЕС з відомими складовими елементами є концентрація валентних ($s+d$) електронів сплаву [10], яка визначає

середню кількість електронів на атом, розміщених в валентній зоні: $E/A = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (E/A)_i$, де $(E/A)_i$ – кількість валентних електронів атома i . При $E/A < 7,2$ ел./ат. формується стабільний ОЦК твердий розчин, якщо $7,2 < E/A < 8,2$ ел./ат., то утворюється суміш ОЦК+ГЦК, при $E/A > 8,2$ ел./ат. – ГЦК твердий розчин.

Для кожного сплаву з системи AlCrCoNiCuFe_x , середня кількість електронів на атом $E/A \approx 7,8$ ел./ат. (табл. 1). Це свідчить про те, що кожен сплав має складатися з суміші ГЦК + ОЦК фазових складових, причому співвідношення фаз, а також мікроструктури та механічних властивостей, не повинні суттєво відрізнятися. Рентгеноструктурний аналіз частково підтверджує цю думку. Дійсно, жоден з досліджуваних сплавів не містить більше ніж двох фаз (рис. 1), фазовий склад кожного з них – ГЦК + впорядкована ОЦК складові, крім сплаву AlCrCoNiCuFe_2 , де впорядкування в ОЦК фазі вже не спостерігається (про що свідчить відсутність піку на дифракційному куті $\sim 31^\circ$). Але кількісне співвідношення фаз в сплавах AlCrCoNiCuFe_x при різних x суттєво відрізняється. Залежність між вмістом заліза в сплавах системи AlCrCoNiCuFe_x і кількісним співвідношенням фаз твердих розчинів приведено (таб. 1). При $x = 1$ кількість ОЦК фази максимальна – 72,5 ваг. %, коли $x = 2$ в сплаві реєструється мінімум ОЦК фази – 13,5 ваг. %, при $x = 0$ і $x = 0,5$ кількість ОЦК фази дорівнює 66 і 61 ваг. %, відповідно.

На рисунку 1 приведені дифрактограми від злитків зі сторони контакту сплаву з подиною. Однією з причин яка викликає таку різницю в співвідношенні фаз може бути нерівномірний розподіл в перерізі злитку елементів сплаву. Подібне явище спостерігалось в дослідженні яке описано в роботі [11]. Для перевірки цієї гіпотези був проведений загальний хімічний аналіз кожного злитку зі сторони контакту сплаву з подиною і на протилежній їй стороні. Хімічний склад протилежних поверхонь злитків співпадає між собою і відповідає заявленому.

Це свідчить про хімічну однорідність по перерізу досліджених сплавів.

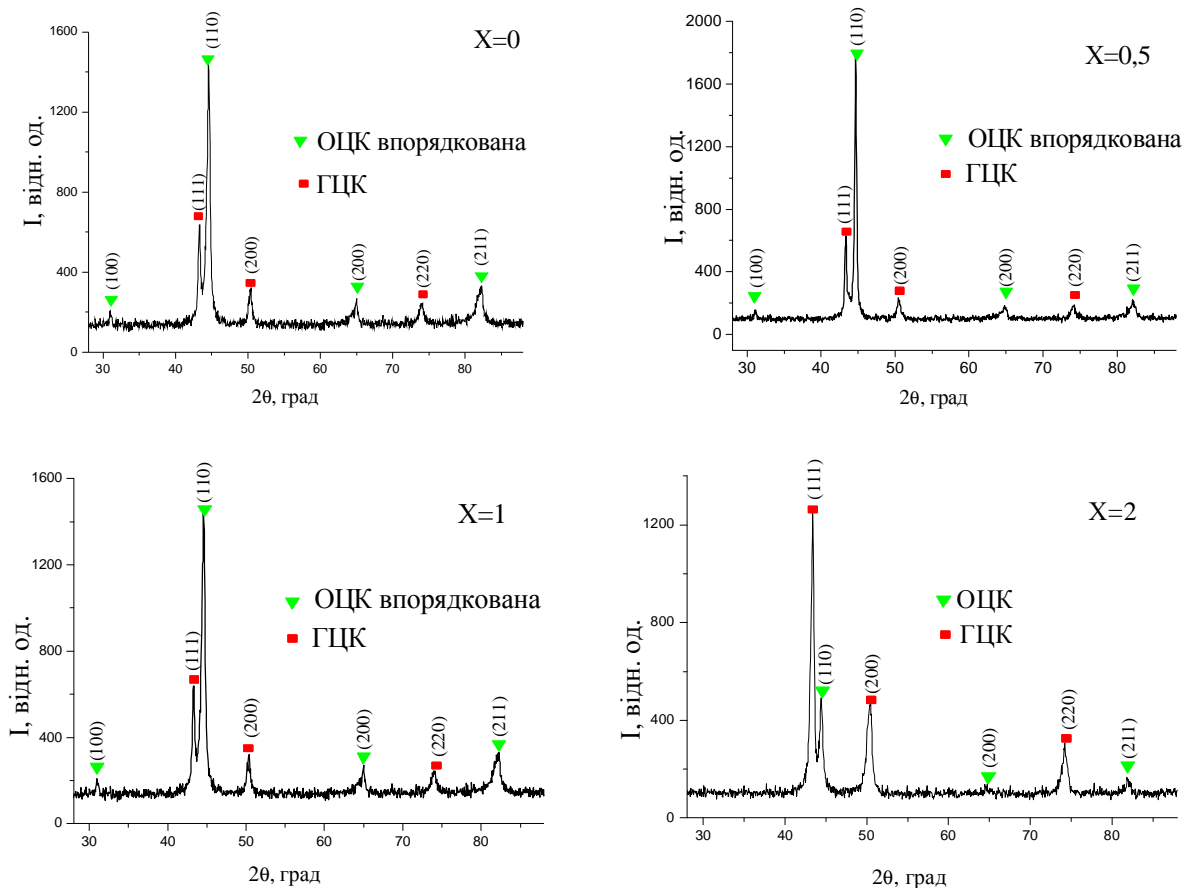


Рис. 1. Рентгеноструктурний аналіз сплавів системи AlCrCoNiCuFe_x з різним вмістом заліза (де x -атомарне співвідношення компонентів).

На рис. 2 показано литі мікроструктури сплавів AlCrCoNiCuFe_x з різним вмістом заліза. Сплави мають типові дендритні структури, в яких дендрити позначені як DR (темна фаза), а міждендритна зона – ID (світла фаза). Морфологія і розміри дендритів і міждендритної області в цій системі сплавів, як видно з рис. 2, різноманітні, що може мати великий вплив на фазовий склад та механічні властивості. В табл. 2 представлено хімічний склад дендритів та міждендритної області, проаналізованих за допомогою EDS аналізу. В цій системі сплаву спостерігаються сегрегації міді в міждендритній області. За даними EDS аналізу було обраховано концентрацію валентних електронів на атом для дендриту та міждендритної області кожного сплаву (табл. 2). З цього можна зробити висновок, що міждендритна область має ГЦК структуру, а дендрити ОЦК. Дане явище може бути пояснено за допомогою попарної ентальпії змішування міді із кожним з елементів Al, Cr, Co, Ni, Fe яка становить відповідно -1, +12, +6, +4, +13 кДж/моль. Останнє призводить до того, що мідь відтісняється з області дендриту і утворює міждендритну область. В результаті ми отримуємо дендрит, збагачений Cr, Co, Fe і збіднений Cu і міждендритну область, яка майже на половину складається з міді і збіднена рештою елементів.

Значення твердості сплавів представлені в таблиці 1. AlCrCoNiCuFe_2 має твердість 4,9 ГПа, що

значно нижче порівняно з іншими сплавами. Оскільки AlCrCoNiCuFe_2 складається на 86,5 % з ГЦК фази в той час як інші сплави містять більше ОЦК фази, наприклад AlCrCoNiCuFe - 72,5 % ОЦК, це означає, що ОЦК фаза має вищу твердість, ніж ГЦК фаза. Значення твердості добре узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу – чим більша кількість ОЦК фази в сплаві, тим вища твердість зразка. Причину вищої твердості ОЦК фази в порівнянні з ГЦК фазою можна пояснити тим, що деформація відбувається шляхом ковзання по певним кристалографічним площинам. Ці площини характеризуються тим, що вони найбільш щільно упаковані атомами і, в свою чергу, чим вища щільність упаковки площини, тим менше зусиль потрібно для ковзання в ній. Для ОЦК гратки такою площиною є $\{110\}$ і вона чинить більший опір ковзанню атомів внаслідок меншої щільності і більшої несиметричності, ніж площина ковзання ГЦК гратки $\{111\}$. Приведені в табл.1 значення теоретичного та експериментального модуля пружності ($E_{\text{експ}}$ і $E_{\text{розра}}$) не співпадають між собою, тобто дана характеристика сплаву не підчиняється правилу суміші (закону Вегарда).

Висновки

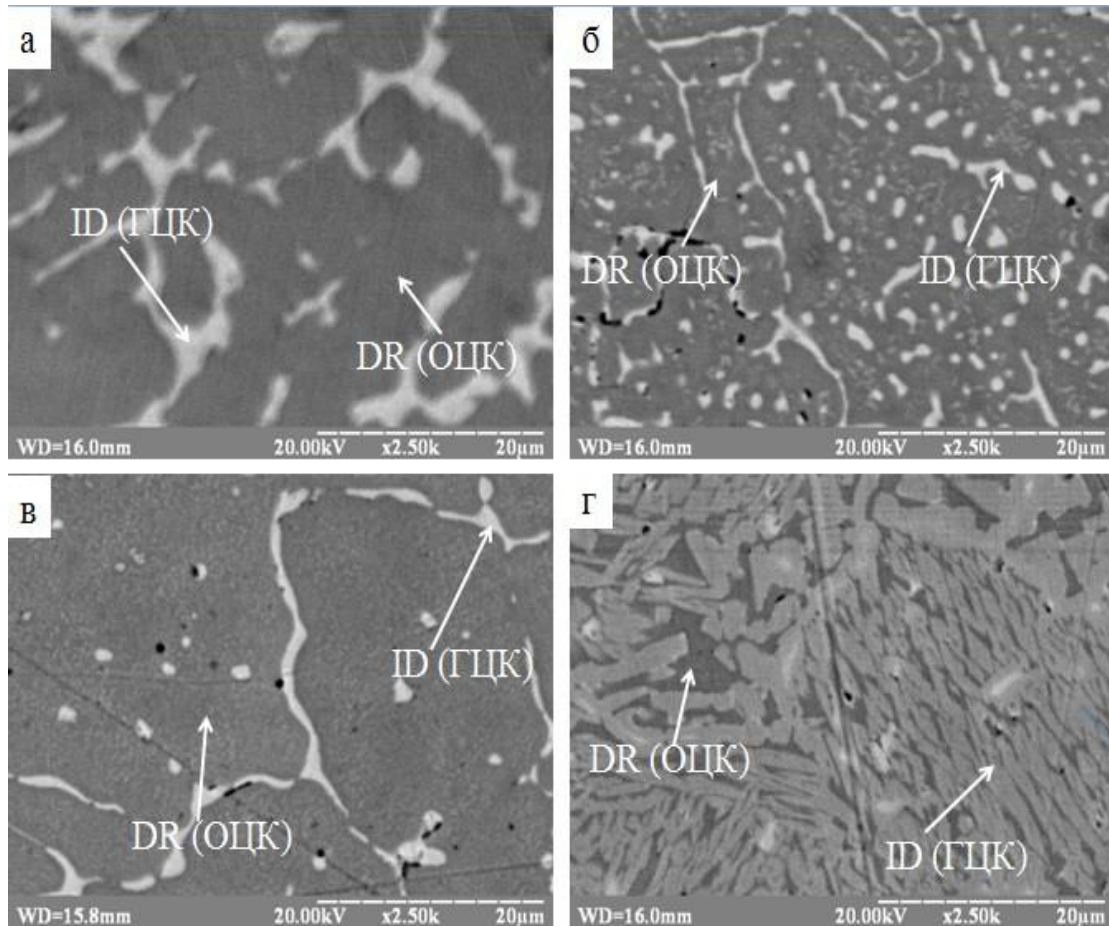


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення системи ВЕС AlCrCoNiCuFe_x в литому стані:
а) $\text{Fe} = 0$, б) $\text{Fe} = 0,5$, в) $\text{Fe} = 1$, г) $\text{Fe} = 2$.

Таблиця 2

Хімічний склад (% атом.) системи литих ВЕС AlCrCoNiCuFe_x

Сплав		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	ел./ат
AlCrCoNiCu	Номінальний склад	20	20	20	20	0	20	7,8
	Дендрит, DR	22	20	25	11	0	22	7,2
	Міждендритна область, ID	13	8	6	58	0	15	9,35
AlCrCoFe _{0,5} NiCu	Номінальний склад	18,2	18,2	18,2	18,2	9	18,2	7,81
	Дендрит, DR	24	16	16	14	9	21	6,76
	Міждендритна область, ID	17	18	15	27	5	18	7,8
AlCrCoFeNiCu	Номінальний склад	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	7,83
	Дендрит, DR	15	20	25	7	21	12	5,72
	Міждендритна область, ID	14	9	7	50	8	12	8,35
AlCrCoFe ₂ NiCu	Номінальний склад	14,3	14,3	14,3	14,3	28,6	14,3	7,86
	Дендрит, DR	10	23	20	9	28	10	5,56
	Міждендритна область, ID	18	5	5	40	7	25	8,19

В роботі досліджено вплив Fe на мікроструктуру, фазовий склад та механічні властивості сплаву системи AlCrCoNiCuFe_x . Різні морфології структур сплавів говорять про те, що додавання Fe чинить значний вплив на характер кристалізації та зміну мікроструктури ВЕС AlCrCoNiCuFe_x і дане питання

потребує більш детального дослідження з використанням диференціального термічного аналізу. Так, додавши 0,5 моль Fe до вихідного сплаву AlCrCoNiCu , ми спостерігаємо зменшення кількості ОЦК на 5%, при 1 молі Fe сплав має

максимальну кількість ОЦК 72,5 %, при 2 молях Fe основною фазою вже є ГЦК твердий розчин.

Мікроструктури сплавів мають дендритну будову. Підвищений вміст елементів, що мають між собою негативну ентальпію змішування (Cr, Co, Fe) в тілі дендритів і високий вміст міді в міждендритній області (елемента який має позитивну попарну ентальпію змішування з іншими елементами крім Al) є свідченням того, що при кристалізації даного сплаву в першу чергу кристалізується ОЦК фаза (дендрити). Решта розчину поступово насичується міддю, її підвищений вміст ми спостерігаємо в ГЦК міждендритній області, яка кристалізується при наступному пониженні температури

Утворення ОЦК фази призводить до значного збільшення твердості. Зміцнення пояснюється за рахунок збільшення опору ковзання атомів в кристалографічних площинах.

Карпець М.В. – доктор фізико-матиматичних наук, провідний науковий співробітник інституту проблем металознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Мисливченко О.М. – аспірант кафедри металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ».

Макаренко О.С. – аспірант кафедри металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ».

Крапівка М.О. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник інституту проблем металознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Горбань В.Ф. – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник інституту проблем металознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

- [1] S. Ranganathan: Current Science (85), 1404 (2003).
- [2] 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), 299 (2004).
- [3] S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, E. Pechkovskiy, M. Karpets, Sovremennyye problemy fizicheskogo materialovedeniya, (20), 48 (2011).
- [4] V. Gorban', V. Nazarenko, N. Danilenko, M. Karpets, N. Krapivka, S. Firstov, E. Makarenko, Deformatsiya i razrusheniye materialov, (9), 5 (2013).
- [5] S. Firstov, V. Gorban' , N. Krapivka , E. Pechkovskiy, Kompozity i Nanomaterialy, (2), 5 (2011).
- [6] Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, C.W. Wang, Int. J. Hydrogen Energy (35), 9046 (2010).
- [7] S.Y. Chang, D.S. Chen, Appl. Phys. Lett. (94), 231 (2009).
- [8] S. Firstov, V. Gorban', N. Krapivka, E. Pechkovskiy, Vestnik TGU, 18 (4), 1938 (2013).
- [9] S. Ignatovich, I. Zakiyev, Universal'nyy mikro / nano - indentometr «Mikron - gamma» (Zavodskaya laboratoriya), 77(1), 61 (2011).
- [10] U.S. Hsu, U.D. Hung, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, C.C. Yang, Mater. Sci. Eng. A(460–461), 403 (2007).

M.V. Karpets¹, O.M. Myslyvchenko², O.S. Makarenko², M.O. Krapivka¹, V.F. Gorban'¹

Microstructure and Properties of AlCrCoNiCuFe_x (x =0 – 2.0) High-Entropy Alloys

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS Ukraine, Krzhizhanovsky 3 Str, Kyiv-142, 03680, Ukraine.

²National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute", avenue Peremogu-37, Kyiv, 03056, Ukraine., e-mail: zyvagina-47@yandex.ru

AlCrCoNiCuFe_x (x values in molar ratio, x = 0; 0,5; 1,0; 2) high-entropy alloys were prepared using a vacuum arc melting method. The effects of Fe addition on microstructure and mechanical properties were investigated. The alloys exhibit quite simple FCC and BCC solid solution phases. Copper tends to segregate at the interdendrite region and forms a Cu-rich FCC phase. The formation of BCC phases significantly increases the hardness level of the alloy system.

Keywords: High-entropy alloys, X-ray diffraction, Microstructure, Solid solution, Properties, Alloying elements.