

Вплив швидкості охолодження на фазовий склад та властивості багатокомпонентних сплавів AlCoCrFeNiV з додаванням Mn та Si

Олександр Кушнеров , Валерій Башев ,
Сергій Рябцев 

Purpose. This paper is devoted to the study of the mechanical properties and structure of multicomponent high-entropy alloys of the AlCoCrFeNiV system with the addition of Mn and Si in as-cast and splat-quenched state. **Design / Method / Approach.** The as-cast ingots of AlCoCrFeMnNiSiV multicomponent samples were prepared using a Tamman furnace under an argon atmosphere. The alloy films were fabricated using the well-known splat-quenching technique. The cooling rate, estimated based on the film thickness, was $\sim 10^6$ K/s. **Findings.** It has been established that the as-cast alloys have a multiphase structure, which includes solid solutions with a BCC lattice and ordered solid solutions of the B2 structural type, whereas the rapidly quenched alloys contain only disordered BCC solid solutions. It has been shown that the increase in the level of microstresses and dislocation density during rapid solidification contributes to the improvement of the mechanical properties of the studied alloys. The enhanced strength characteristics are due to the significant distortion of the crystal lattice caused by differences in the atomic radii of the elements. **Theoretical Implications.** This study advances the theoretical understanding of high-entropy alloys by explaining the relationship between cooling rates and the resulting phase structures and mechanical properties. **Practical Implications.** With an increase in cooling rate, the dislocation density, level of microstrains and microhardness of the AlCoCrFeMnNiSiV multicomponent alloys increase. **Originality / Value.** This study provides novel insights into the phase composition and mechanical properties of multicomponent alloys with varying cooling rates. The research highlights the distinct structural differences between as-cast and splat-quenched alloys. **Research Limitations / Future Research.** The current study is limited by the scope of cooling rates and alloy compositions investigated. Future research could explore a broader range of cooling rates and additional alloying elements, to further understand their effects on the phase composition and properties of high-entropy alloys. **Paper Type.** Applied Research.

Keywords:

multicomponent high-entropy alloy, structure, microhardness, splat quenching

Contributor Details:

Oleksandr Kushnerov, Cand.Sc., Assoc.Prof., Oles Honchar Dnipro National University: Dnipro, UA, kushnrn@gmail.com

Valerii Bashev, Dr.Sc., Prof., Dniprovsky State Technical University: Kamianske, UA, bashev_vf@ukr.net

Serhii Ryabtsev, Dr.Sc., Prof., Oles Honchar Dnipro National University: Dnipro, UA, siryabts@gmail.com



Останніми роками у галузі металургії з'явився інноваційний напрямок – розробка багатокомпонентних високоентропійних сплавів (ВЕС). На відміну від традиційної методики, згідно з якою сплави створюються на основі одного-двох головних елементів з додаванням незначної кількості інших для покращення властивостей, ВЕС пропонують принципово новий підхід. ВЕС - це сплави, що складаються з п'яти і більше основних елементів (зазвичай від 5 до 13) у приблизно рівних атомних пропорціях. Ключова особливість цих матеріалів полягає у стабілізації фази твердого розчину завдяки значно вищій конфігураційній ентропії змішування порівняно зі звичайними сплавами. Конфігураційна ентропія змішування під час формування сплаву регулярного розчину визначається за формулою:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1)$$

де c_i - атомна частка i -го компонента, а R - універсальна газова стала. Підвищення ентропії змішування призводить до зниження вільної енергії Гіббса сплаву, що, в свою чергу, підвищує стабільність твердого розчину. Максимальна ентропія змішування досягається, коли всі компоненти присутні в рівних атомних частках. Такий підхід до створення сплавів відкриває нові можливості для розробки матеріалів з унікальними властивостями, які важко або неможливо досягти традиційними методами. ВЕС можуть демонструвати підвищену міцність, твердість, зносостійкість, корозійну стійкість та інші покращені характеристики (Miracle & Senkov, 2017; Brechtl & Liaw, 2021; Zhou et al., 2023; Firstov et al., 2023; Girzhon et al., 2023; Karpov, 2024; Singh et al., 2024). Дослідження в галузі ВЕС продовжуються, обіцяючи революційні зміни в матеріалознавстві та інженерії матеріалів.

У ВЕС значення ентропії змішування зазвичай коливається в межах 12-19 Дж/(моль·К). Завдяки високій ентропії змішування у структурі ВЕС повинні бути присутні лише прості тверді розчини з кристалічними структурами типу ГЦК або ОЦК. Однак, більш пізні дослідження показали, що від складу сплаву та концентрацій його компонентів, у структурі ВЕС також можуть утворюватися крихіткі інтерметалічні сполуки, складні мікроструктури та навіть аморфні фази, що іноді буває корисним для поліпшення експлуатаційних характеристик сплавів. Для опису ВЕС окрім ентропії змішування ΔS_{mix} були запропоновані також інші термодинамічні та розмірні параметри, які можна використати для прогнозування фазового складу ВЕС. До таких параметрів відносять: ентальпію змішування ΔH_{mix} , топологічний параметр δ , що характеризує різницю у атомних радіусах компонентів сплаву, термодинамічний параметр Ω та концентрацію валентних (s+d) електронів у розрахунку на один атом (valence electron concentration, VEC). Методику визначення цих параметрів наведено у (Miracle & Senkov, 2017; Brechtl & Liaw, 2021; Zhou et al., 2023).

Одним з найефективніших способів покращення властивостей металевих матеріалів є швидке гартування. Цей метод базується на надшвидкому охолодженні розплаву (зі швидкістю, що перевищує 10^4 К/с), що дозволяє отримувати широкий спектр метастабільних структурних станів у сплавах. Серед них особливо цікавими є нанокристалічні та аморфні стани, які

характеризуються винятковим поєднанням властивостей (Kushnerov et.al., 2021,2023). Завдяки цьому, швидке гартування розглядається як перспективний підхід до створення ВЕС з покращеними характеристиками (Brechtl & Liaw, 2021; Zhou et.al., 2023; Bashev et.al, 2023; .Polonskyu et.al, 2024).

Мета

Дана робота присвячена дослідженню впливу швидкості охолодження та елементного складу на мікротвердість, фазовий склад та параметри тонкої структури ВЕС системи AlCoCrFeMnNiSiV. Досліджені сплави містили Mn та Si у низьких концентраціях як другорядні елементи для покращення фізичних властивостей сплавів.

Матеріали та методи

Литі зразки ВЕС системи AlCoCrFeMnNiSiV із номінальними хімічними складами наведеними у табл 1. були отримані за допомогою лабораторної печі Таммана із використанням мідної виливниці (швидкість охолодження $\sim 10^2$ К/с). Для забезпечення однорідності зразки переплавлялися щонайменше тричі. Після цього частина зразків використовувалася для виробництва загартованих з рідкого стану(ЗРС) плівок методом splat-охолодження (splat-quenching). Цей метод полягає в розмазуванні краплі розплаву, яка вистрілювалася струменем інертного газу (аргону) під високим тиском, по внутрішній поверхні мідного циліндра, що обертався з високою швидкістю (~ 8000 об/хв). Швидкість охолодження оцінювалася за формулою $V = \frac{\alpha\theta}{c\rho\delta^2}$, де c – теплоємність плівки, ρ – густина матеріалу, α – коефіцієнт теплопровідності, θ – надлишкова температура, а δ – товщина плівки (Bashev et.al, 2023; .Polonskyu et.al, 2024) . Оскільки товщина отриманих плівок становила ~ 40 мкм, розрахункова швидкість охолодження була близько 10^6 К/с. Рентгенофазовий аналіз зразків і плівок проводився на дифрактометрі ДРОН-2.0 з використанням монокроматизованого Cu K α випромінювання. Мікротвердість вимірювалася на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 100г.

Таблиця 1 – Номінальні хімічні складі багатоконпонентних сплавів системи AlCoCrFeMnNiSiV (ат.%) (Джерело: розроблено авторами)

Номер сплаву	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	Si	V
1	16,66	16,66	16,66	14,5	16,66	0,5	1,66	16,66
2	14,29	14,29	14,29	26,71	14,29	0,43	1,43	14,29
3	28,57	14,29	14,29	12,43	14,29	0,43	1,43	14,29
4	25	12,5	12,5	23,37	12,5	0,38	1,25	12,5

Результати та їх обговорення

Із використанням даних табл.1 та даних з (Takeuchi & Inoue, 2005; Miracle & Senkov, 2017) були обчислені значення параметрів ΔS_{mix} , ΔH_{mix} ,

δ , Ω та VEC (табл.2). За дифрактограмами (рис 1) було визначено фазовий склад досліджених сплавів, параметри кристалічної решітки та тонкої структури (області когерентного розсіювання L та мікронапруження $\Delta a/a$) (табл.3). Густина дислокацій ρ було визначено за дифракційним піком (110).

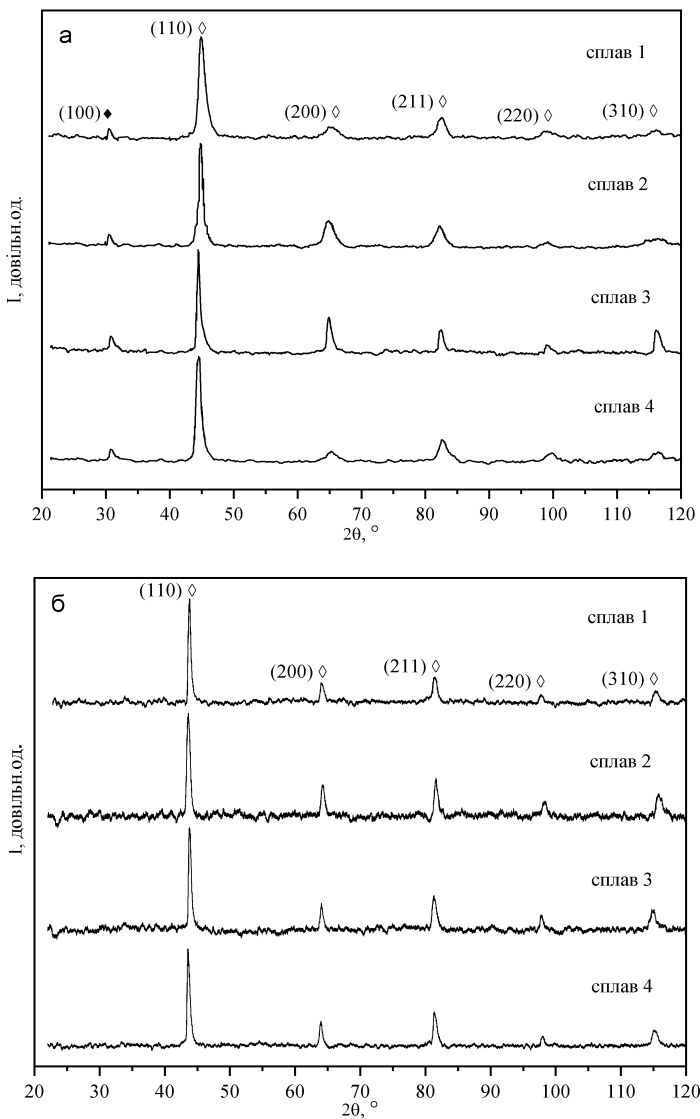


Рисунок 1 – Дифрактограми литих (а) та ЗРС (б) зразків досліджених сплавів (Джерело: Створено авторами)

Таблиця 2 – Значення параметрів ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , δ , Ω та VEC для сплавів системи AlCoCrFeMnNiSiV (Джерело: розроблено авторами)

Номер сплаву	ΔS_{mix}	ΔH_{mix}	δ	Ω	VEC
1	15,52	-17,04	5,18	1,6	6,76
2	15,18	-14,6	4,96	1,84	6,94
3	15,07	-18,98	5,78	1,3	6,22
4	14,97	-16,81	5,66	1,48	6,45

Таблиця 3 – Фазовий склад, параметри тонкої структури (L , $\Delta a/a$, ρ) та мікротвердість (H_μ) досліджених сплавів (Джерело: розроблено авторами)

Сплав	Фазовий склад	L , нм	$\Delta a/a$	H_μ , МПа	ρ , см ⁻²
Сплав 1 литий	ОЦК + В2 (a=0,2888 нм)	20±2	$3,2 \cdot 10^{-3}$	6800±300	$1,6 \cdot 10^{12}$
Сплав 1 ЗРС	ОЦК (a=0,2882 нм)	34±2	$3,8 \cdot 10^{-3}$	6900±300	$2,6 \cdot 10^{12}$
Сплав 2 литий	ОЦК + В2 (a=0,2882 нм)	30±2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	4800±200	$6,3 \cdot 10^{11}$
Сплав 2 ЗРС	ОЦК (a=0,2879 нм)	25±2	$2,8 \cdot 10^{-3}$	6200±300	$6,8 \cdot 10^{11}$
Сплав 3 литий	ОЦК + В2 (a=0,2888 нм)	35±2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	6500±300	$4,6 \cdot 10^{11}$
Сплав 3 ЗРС	ОЦК (a=0,2887 нм)	33±2	$1,8 \cdot 10^{-3}$	7500±300	$5,4 \cdot 10^{11}$
Сплав 4 литий	ОЦК + В2 (a=0,2886 нм)	37±2	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4600±200	$4,6 \cdot 10^{11}$
Сплав 4 ЗРС	ОЦК (a=0,2881 нм)	33±2	$1,7 \cdot 10^{-3}$	5600±200	$5,7 \cdot 10^{11}$

Аналіз дифрактограм дозволив встановити, що досліджувані ВЕС у литому стані мають двофазну структуру у якій присутні неупорядкований твердий розчин ОЦК та впорядкований твердий розчин із структурним типом В2 (CsCl). Це легко пояснити, аналізуючи значення параметрів наведених у табл. 2. У (Miracle & Senkov, 2017; Dufanets et.al., 2020; Brechtl & Liaw, 2021; Zhou et.al., 2023) стверджується, що у структурі ВЕС з параметрами $\Omega \geq 1,1$ та $\delta \leq 6,6$ % формуються тверді розчини заміщення (прості та впорядковані) замість складних інтерметалічних сполук та аморфних фаз. Автори робіт [20; 21] прогнозують утворення неупорядкованих твердих розчинів за умови, що ентальпія змішування знаходиться в межах від -15 до 5 кДж/моль, а δ не перевищує $4,6$ %. Тип кристалічної решітки твердих розчинів, що утворюються у ВЕС пов'язаний з концентрацією валентних електронів (VEC). У (Miracle & Senkov, 2017; Brechtl & Liaw, 2021; Zhou et.al., 2023) стверджується, що при $VEC > 8$ формується твердий розчин зі структурою ГЦК, при $VEC < 6,87$ – ОЦК, а в діапазоні $6,87 < VEC < 8$ очікується утворення двофазної структури із твердих розчинів типу ОЦК та ГЦК. Натомість, дослідження (Krapivka et.al., 2015; Gorban et.al., 2022, 2023) пропонують дещо інші співвідношення: формування структури ГЦК прогнозується при $VEC > 8,2$, ОЦК – при $4,25 < VEC < 7,2$, а двофазної структури (ОЦК + ГЦК) – у інтервалі $7,2 < VEC < 8,2$.

З табл.2 видно, що ентальпія змішування ΔH_{mix} для усіх досліджених сплавів має досить великі від'ємні значення, що сприяє утворенню впорядкованих твердих розчинів. Низьке значення VEC сприяє утворенню фази ОЦК. Ці фактори разом призводять до утворення суміші фаз ОЦК і В2 (впорядкована версія ОЦК). Винятком є сплав 2, для якого значення VEC

знаходиться в діапазоні, де за даними (Miracle & Senkov, 2017; Brechtl & Liaw, 2021; Zhou et al., 2023) переважно спостерігається суміш твердих розчинів ГЦК + ОЦК. Але, якщо виходити із критеріїв, наведених у (Кравічка et al., 2015), усі досліджені сплави мають являти собою прості тверді розчини із решіткою ОЦК.

Тим часом дифрактограми ЗРС плівок досліджених сплавів не мають надструктурного максимуму (100) характерного для впорядкованої фази B2, і, отже, ЗРС плівки містять лише невпорядковану ОЦК фазу. На нашу думку, висока швидкість охолодження при формуванні тонкої плівки повинна перешкоджати появі структур і фаз, характерних для більш рівноважних станів, що утворюються у литих зразках.

Значення параметрів решітки досліджуваних сплавів свідчать про те, що тверді розчини вочевидь утворюються на основі решітки Cr ($a = 0,2884$ nm), з огляду на вищу температуру плавлення цього металу.

Високі показники мікротвердості ВЕС системи AlCoCrFeMnNiSiV можна пояснити наявністю у кристалічній решітці атомів елементів з різними розмірами, електронною структурою і термодинамічними властивостями. Це призводить до значного викривлення ($\Delta a/a$) кристалічної решітки. В результаті підвищується твердість сплавів. Як видно з табл. 3, мікротвердість ЗРС сплавів вища, ніж у литих сплавів. Цей результат не є несподіваним, оскільки мікроструктура та фазовий склад литого сплаву після розпаду перебувають у більш рівноважному багатофазному стані, тоді як ЗРС сплави мають вищий рівень мікродеформацій та густини дислокацій.

Висновки

На підставі дослідження ВЕС системи AlCoCrFeMnNiSiV у литому та загартованому з рідини стані, можна зробити наступні висновки:

1. Литі сплави мають багатофазну структуру ОЦК + B2, в той час як ЗРС плівки складаються з невпорядкованих твердих розчинів ОЦК. Таким чином підвищена швидкість охолодження запобігає утворенню у складі досліджених ВЕС фаз впорядкованого твердого розчину.

2. Зі збільшенням швидкості охолодження рівень мікродеформацій, щільність дислокацій і мікротвердість багатокомпонентних сплавів системи AlCoCrFeMnNiSiV зростає.

3. Підтверджено провідну роль елемента з вищою температурою плавлення як основи утворення твердого розчину в досліджуваних сплавах.

Посилання

- Bashev, V. F., Kushnerov, O. I., & Ryabtsev, S. I. (2023). Structure and properties of CoCrFeNiMnBe high-entropy alloy films obtained by melt quenching. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 765(1), 145–153. <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2215125>
- Brechtl, J., & Liaw, P. K. (2021). *High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-77641-1>

- Dufanets, M., Sklyarchuk, V., Plevachuk, Y., Kulyk, Y., & Mudry, S. (2020). The Structural and Thermodynamic Analysis of Phase Formation Processes in Equiatomic AlCoCuFeNiCr High-Entropy Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29(11), 7321–7327. <https://doi.org/10.1007/s11665-020-05250-6>
- Firstov, G. S., Koval, Y. M., Filatova, V. S., Odnosum, V. V., Gerstein, G., & Maier, H. J. (2023). Development of high-entropy shape-memory alloys: structure and properties. *Progress in Physics of Metals*, 24(4), 819–837. <https://doi.org/10.15407/UFM.24.04.819>
- Girzhon, V., Yemelianchenko, V., & Smolyakov, O. (2023). High entropy coating from AlCoCrCuFeNi alloy, obtained by laser alloying. *Acta Metallurgica Slovaca*, 29(1), 44–49. <https://doi.org/10.36547/ams.29.1.1710>
- Gorban, V. F., Firstov, S. O., Krapivka, M. O., Samelyuk, A. V., & Kurylenko, D. V. (2022). Influence of Various Factors on the Properties of Solid-Soluble High-Entropy Alloys Based on BCC and FCC Phases. *Materials Science*, 58(1), 135–140. <https://doi.org/10.1007/S11003-022-00641-7>
- Gorban, V. F., Firstov, S. A., & Krapivka, M. O. (2023). The Influence of Different Factors on Physicomechanical Properties of High Entropy Alloys with fcc Lattice. *Materials Science*, 59(2), 145–151. <https://doi.org/10.1007/S11003-024-00755-0>
- Karpov, S. (2024). Application of high-entropy alloys in hydrogen storage technology. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2024(2), 48–61. <https://doi.org/10.46813/2024-150-048>
- Krapivka, N. A., Firstov, S. A., Karpets, M. V., Myslivchenko, A. N., & Gorban', V. F. (2015). Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCu x system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0). *The Physics of Metals and Metallography*, 116(5), 467–474. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030084>
- Kushnerov, O. I., Bashev, V. F., & Ryabtsev, S. I. (2021). Structure and Properties of Nanostructured Metallic Glass of the Fe–B–Co–Nb–Ni–Si High-Entropy Alloy System. *Springer Proceedings in Physics*, 246, 557–567. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_38
- Kushnerov, O. I., Ryabtsev, S. I., & Bashev, V. F. (2023). Metastable states and physical properties of Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloy thin films. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 750(1), 135–143. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073043>
- Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- Polonsky, V. A., Kushnerov, O. I., Bashev, V. F., & Ryabtsev, S. I. (2024). The influence of the cooling rate on the structure and corrosion properties of the multicomponent high-entropy alloy CoCrFeMnNiBe. *Physics and Chemistry of Solid State*, 25(3), 506–512. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.3.506-512>
- Singh, A., Kumari, P., Sahoo, S. K., & Shahi, R. R. (2024). Studies on hydrogen storage properties of TiVFeNi, (TiVFeNi)₉₅Zr₅ and (TiVFeNi)₉₀Zr₁₀ high entropy alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.09.064>
- Takeuchi, A., & Inoue, A. (2005). Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Materials Transactions*, 46(12), 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
- Zhou, Y., Xiang, H., & Dai, F.-Z. (2023). *High-Entropy Materials* (1st ed.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527837205>