

УДК 669-157.8:549.261'73'56'74'56'72'76

**Древаль Л. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А., Довбенко А. И.,
Ильенко С. М., Эффенберг Г.**

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ БАЗА ДАННЫХ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ПОИСКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ВЭС

В различных отраслях промышленности ощущается потребность в новых материалах, превосходящих семейства традиционных материалов (таких как стали, чугуны, жаропрочные сплавы на основе никеля и др.) по комплексу механических, технологических, трибологических и других свойств. Именно эта проблематика была поставлена во главу угла в работах исследовательских групп [1–3], в которых формулируется новая концепция в разработке материалов и сплавов. В рамках данной концепции в качестве альтернативы традиционным сплавам, имеющим в основе один, реже два базовых компонента, предлагаются эквиатомные или околоэквиатомные многокомпонентные (не менее пяти элементов) сплавы. Фактически в рамках нового подхода мы имеем дело с обширным неисследованным концентрационным пространством и открывающимися перспективами научных и практических открытий в области материаловедения. В рамках предложенной концепции термин «высокоэнтропийные многокомпонентные сплавы» (ВЭС), предложенный профессором Йи [2, 4], был изначально принят для обозначения сплавов на основе нескольких главных компонентов (не менее пяти), смешанных в приблизительно равных пропорциях (концентрация каждого элемента может варьироваться от 5 до 35 ат. %).

Рассматривая ВЭС как новый класс металлических материалов, хотелось бы выделить его особенности. Во-первых, ВЭС по определению не имеют матрицы на основе какого-либо одного элемента, что и составляет их основное отличие от традиционных материалов. Хотя ВЭС представляют собой композиционно сложные материалы, количество фаз в них образующихся намного меньше прогнозируемого согласно правилу фаз Гиббса, как следует из экспериментальных данных, обобщенных в обзорах [4, 5]. При этом для ВЭС, как правило, наблюдается тенденция к образованию твердых растворов, а также промежуточных или интерметаллических фаз с высокой растворимостью всех компонентов в них. ВЭС демонстрируют интересную комбинацию свойств, к примеру, высокую твердость, прочность и хорошую устойчивость механических свойств при повышенных температурах [6, 7]. Некоторые из этих материалов также характеризуются исключительной пластичностью, высокими магнитномягкими свойствами, износостойкостью или коррозионной стойкостью.

Различные стратегии к разработке ВЭС обсуждались в работах [4–8]. Наиболее часто обсуждаемая стратегия предполагает получение ВЭС с однофазной структурой на основе ОЦК, ГЦК, реже ГПУ твердого раствора. Предполагается что, если такой ВЭС обладает желаемыми свойствами, то этап термической обработки для этих сплавов может быть исключен за ненадобностью или сокращен, что позволит сэкономить время и затраты на производство изделий. Мирекл [5] предложил собственную стратегию разработки ВЭС для нужд транспортной (в первую очередь авиационной) и энергетической промышленности. И хотя Мирекл признает преимущества однофазных ВЭС, тем не менее, разработка двухфазных многокомпонентных сплавов является, с его точки зрения, более перспективной. Предполагается, что двухфазные ВЭС, представляющие собой матрицу на основе твердого раствора с включениями упрочняющей фазы (в том числе, интерметаллического соединения), будут лучше соответствовать рабочим условиям при высоких температурах, чем однофазные ВЭС, поскольку в этом случае высокие прочностные свойства достигаются не только за счет

твердорастворного упрочнения, но и за счет упрочняющей фазы. В своих последних работах Йи [4, 8] предложил стратегию, включающую разработку многофазных ВЭС, содержащих как твердые растворы, так и интерметаллические соединения. С точки зрения Йи, не имеет значения, насколько структурно сложным является материал, если он демонстрирует необычные механически, рабочие и специальные свойства. Слабым местом этой стратегии является проблема контроля микроструктуры ВЭС, содержащих три и больше фаз. Этот класс материалов слишком мало изучен, чтобы гарантировать предсказуемость поведения многофазной структуры с изменением температуры и времени.

Ключевым моментом в эффективной разработке ВЭС с заданной структурой и свойствами является знание параметров, влияющих на стабильность фаз и фазовые превращения. Как правило, большинство исследователей, занятых в этой области, концентрируют свое внимание на прогнозировании типа и количества фаз, образующихся в ВЭС, и предпочитают использовать для этой цели подходы, основанные на комбинации различных критериев [4, 6–8]. Пожалуй, наиболее известным из них является подход, основанный на комбинации термодинамических критериев (величины энтальпии смешения и энтропии смешения) и правил Юм-Розери [9–12]. Как правило, он используется для прогнозирования составов ВЭС, имеющих структуру твердых растворов. К сожалению, данный подход нельзя назвать эффективным, так как огромное число синтезированных ВЭС, которые соответствуют необходимым критериям, могут на практике содержать промежуточные или интерметаллические фазы [5, 8]. Исследования последних лет также показали, что такого рода подход ненадежен в том, что касается прогнозирования составов однофазных ВЭС на основе твердого раствора.

В такой ситуации, выбор перспективных комбинаций элементов и составов ВЭС может быть сделан на основании анализа центральной части диаграммы состояния многокомпонентной системы. Несомненно, пятикомпонентные системы и системы с большим числом компонентов представляют собой обширнейшее концентрационное пространство. Экспериментальное исследование этого пространства в координатах состав-температура требует слишком много времени, затрат и усилий, поэтому оно должно быть дополнено компьютерным моделированием фазовых превращений в системе. Комбинируя термодинамическое моделирование и экспериментальные исследования, можно с большой долей надежности предсказать перспективные составы сплавов, а затем провести необходимые исследования с целью подтверждения прогноза и дальнейшей корректировки. Одной из наиболее успешных методик в области компьютерного моделирования фазовых равновесий является CALPHAD-метод (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), в рамках которого могут быть получены термодинамические описания систем в ходе оптимизации имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях и термодинамике фаз. В случае пятикомпонентной системы, необходимым является наличие термодинамических описаний граничных двух- и трехкомпонентных систем, поскольку взаимодействие между более чем тремя компонентами предполагается сравнительно слабым. Главное же условие создания надежной термодинамической базы данных для многокомпонентных систем – непротиворечивость и совместимость термодинамических описаний граничных двух- и трехкомпонентных систем. А это условие в свою очередь предполагает проведения тщательного критического анализа имеющейся экспериментальной информации для каждой системы и аккуратное описание фазовых превращений в системах во всей области составов и температур.

Целью настоящей работы является разработка термодинамической базы данных для одной из четырехкомпонентных подсистем системы Co–Cr–Cu–Fe–Ni.

Следует отметить, что фазовые превращения в системе Co–Cr–Cu–Fe–Ni и ее подсистемах представляют важность для разработки инструментальных и функциональных дисперсионно-упрочняемых ВЭС для работы в области средних температур (до 1200 К) [13–15]. Литой двухфазный сплав CoCrCuFeNi (в мольных долях) демонстрирует исключительную пластичность ($d = 50,2\%$ [15] и среднюю микротвердость 179 HV [14, 16–18], пределе текучести 230 МПа, прочности на сжатие 888 МПа, модуле Юнга 55,6 ГПа [15]. Хотя микротвердость

образца уменьшается после его отжига (139 HV после отжига при 1373 K), механические свойства могут быть улучшены после холодной прокатки, которая позволяет повысить твердость до 330 HV [17]. Влияние термической обработки на свойства сплава $\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ было исследовано в работах [19, 20]. Результаты показывают, что микротвердость практически не зависит от температуры в интервале 623–1623 K, что может быть объяснено твердофазными превращениями в сплаве и медленно протекающей диффузией. В целом, все исследователи [14–20] отмечают исключительную важность понимания твердофазных превращений в сплавах системы Co–Cr–Cu–Fe–Ni , а, следовательно, и в ее подсистемах.

Сам подход к направленному поиску перспективных составов дисперсионно-твердеющих ВЭС в системе Co–Cr–Cu–Fe–Ni , предложенный нами, заключается в следующем. В качестве критериев для выбора оптимального состава ВЭС могут быть использованы температуры ликвидуса (T_L) и солидуса (T_C), интервал кристаллизации ($T_L - T_C$) и температура самого низкотемпературного твердофазного превращения первого рода (T_{Kp}). Значение T_{Kp} очень важно для определения верхнего предела рабочих температур (T_p), поскольку инструментальные и функциональные материалы не должны иметь твердофазного превращения первого рода ниже T_p , чтобы гарантировать стабильность свойств в рабочем интервале температур. Чтобы гарантировать дисперсионное упрочнение, двухфазный сплав должен быть однофазным в интервале температур между T_p и T_C . Также следует иметь в виду, что величина ($T_L - T_C$) не должна быть больше 60 K, чтобы гарантировать низкий уровень сегрегации при литье, в тоже время величина T_C / T_{Kp} должна быть больше 0,5, что гарантирует повышенную жаропрочность сплава. Величины T_L , T_C , T_{Kp} могут быть рассчитаны с использованием разрабатываемой термодинамической базы данных, а затем обобщены и проанализированы с целью определения оптимального состава ВЭС. Поэтому важно на данном этапе проверить совместимость имеющихся термодинамических описаний двойных и тройных систем, что и было сделано на примере системы Co–Cu–Fe–Ni .

Термодинамические описания систем Co–Cu–Fe [21], Cu–Fe–Ni [22] были объединены в единую базу данных для моделирования фазовых равновесий в четырехкомпонентной системе Co–Cu–Fe–Ni . Недостающее термодинамическое описание системы Co–Fe–Ni было получено путем компиляции моделей фаз и соответствующих параметров в двойных системах [21–23]. Такой подход является правомочным в случае данной системы, в которой взаимодействие компонентов близко к идеальному.

Термодинамическое описание системы Co–Cu–Ni было выполнено в настоящей работе. Параметры термодинамических моделей фаз системы были получены путем оптимизации экспериментальных данных [24–26]. В данной системе наблюдается распад ($\alpha\text{Co,Cu,Ni}$)-фазы (ГЦК раствор на основе всех трех элементов) с образованием ($\alpha\text{Co,Cu}$)- и (Cu,Ni)-фаз – ГЦК растворов на основе кобальта и меди и никеля и меди, соответственно. Эти фазы, имеющие единую кристаллическую структуру и отличающиеся лишь содержанием компонентов, были описаны одной термодинамической моделью. Набор параметров, описывающих вклад тройного взаимодействия в энергию Гиббса фаз, полученных в настоящей работе, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Параметры моделей энергии Гиббса (Дж/моль) фаз трехкомпонентной системы Co–Cu–Ni

Фаза	Параметр	Источник
Жидкая фаза	${}^0L^{\text{ж}} = -27500 + 15T$;	Наст. работа
	${}^1L^{\text{ж}} = -15150$	Наст. работа
ГЦК раствор	${}^0L^{\text{ГЦК}} = 44100 - 40T$;	Наст. работа
	${}^1L^{\text{ГЦК}} = -19900 + 11T$	Наст. работа

Политермические сечения диаграммы состояния, рассчитанные в настоящей работе, представлены на рис. 1. Характерной особенностью фазовых равновесий в системе является существование двухфазной $(\alpha\text{Co,Cu})+(\text{Cu,Ni})$ области в широком интервале температур и составов.

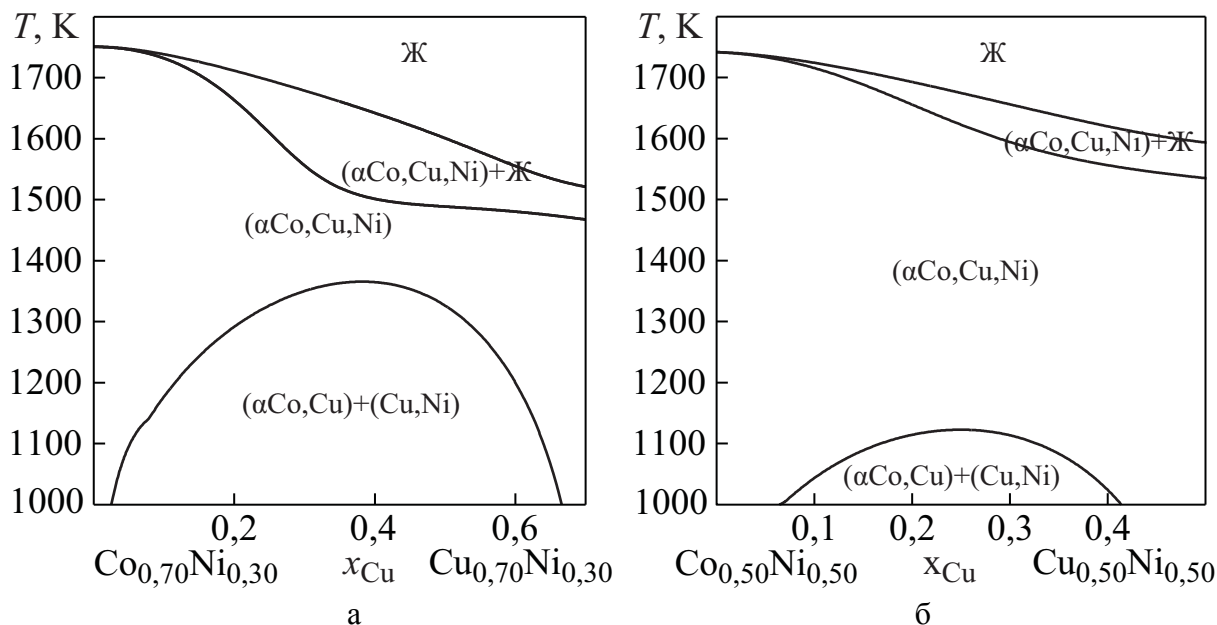


Рис. 1. Рассчитанные в настоящей работе политермические сечения диаграммы состояния системы Co–Cu–Ni при:
а – $x_{\text{Ni}} = 0,3$; б – $x_{\text{Ni}} = 0,5$

Полученная база данных системы Co–Cu–Fe–Ni была использована для расчета ряда политермических и изотермических сечений. На рис. 2, в качестве примера приведены три политермических сечения. Как следует из рис. 2, а, б, ретроградный характер солидуса $(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})$ фазы (ОЦК раствор на основе железа), наблюдаемый и в двухкомпонентных системах Co–Cu, Cu–Fe и в трехкомпонентных системах Co–Cu–Fe, Cu–Fe–Ni, сохраняется и в четырехкомпонентной системе. В целом же можно сказать, что характер фазовых равновесий в системе Co–Cu–Fe–Ni во многом повторяет характером равновесий в системах Co–Cu–Fe, Cu–Fe–Ni, Co–Cu–Ni.

Отдельный интерес вызывает тот факт, что температуры распада $(\alpha\text{Co,Cu},\gamma\text{Fe})$ фазы на (Cu) и $(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})$ твердых растворов в четырехкомпонентной системе выше, чем в трехкомпонентных системах Co–Cu–Fe, Cu–Fe–Ni, и системе Co–Cu–Ni. Такое поведение позволяет предположить, что для системы Co–Cu–Fe–Ni вклад идеальной составляющей в полную энергию Гиббса $(\alpha\text{Co,Cu},\gamma\text{Fe})$ фазы оказывается недостаточным для его стабилизации. Более того, вклад положительных избыточных составляющих систем Co–Cu–Fe, Cu–Fe–Ni, Co–Cu–Ni значительно превосходит энергию Гиббса смешения $(\alpha\text{Co,Cu},\gamma\text{Fe})$ фазы, что и выражается в повышении температуры распада данной фазы.

Следует отметить, что результаты наших расчетов качественно согласуются с результатами работы [27], в которой двухфазная (Cu) + $(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})$ структура была получена в сплаве $\text{Co}_{0,25}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,25}$ после отжига при 1123 К в течение 24 часов. Таким образом, можно говорить о надежности полученной базы данных, описывающей систему Co–Cu–Fe–Ni.

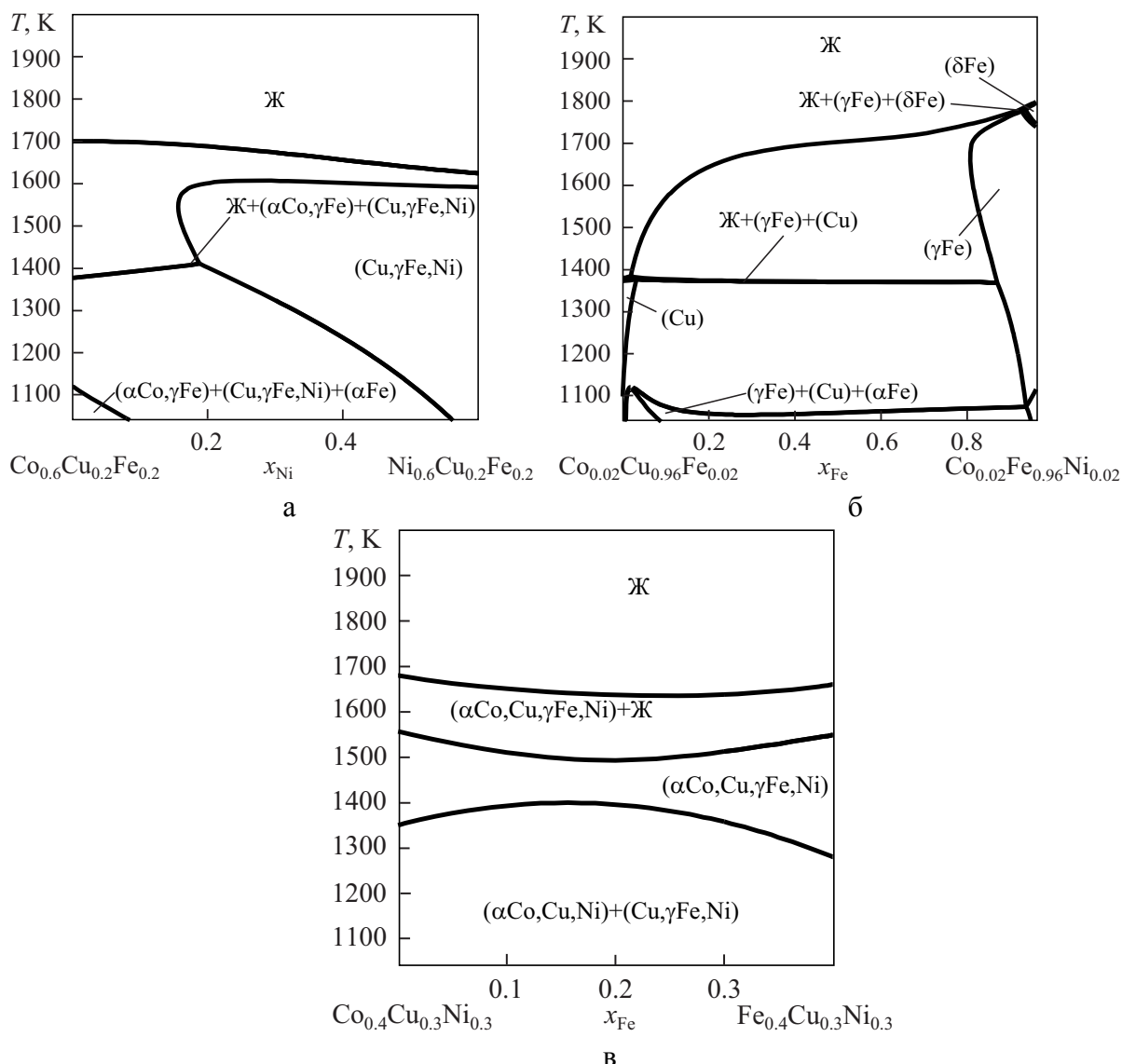


Рис. 2. Политермические сечения системы Co–Cu–Fe–Ni при:
 а – $x_{Cu} = 0,2$; б – $x_{Cu} = 0,3$; в – $x_{Co} = 0,02$

ВЫВОДЫ

Рассмотрены различные стратегии, касающиеся разработки ВЭС, представленные на настоящий момент в литературе. Показано, что на настоящий момент наиболее перспективными являются направления исследования в области однофазных и двухфазных ВЭС.

Предложен подход к направленному поиску перспективных составов дисперсионно-твердеющих ВЭС, базирующаяся на таких критериях как температуры ликвидуса и солидуса, температурный интервал кристаллизации и температура самого низкотемпературного твердофазного превращения первого рода.

Представлена новая термодинамическая база данных для системы Co–Cu–Fe–Ni, включающая новое термодинамическое описание системы Co–Cu–Ni, полученное в настоящей работе. Показано, что с использованием полученной базы данных можно с удовлетворительной точностью описать экспериментальные данные о фазовых превращениях. Расчеты также показали, для системы Co–Cu–Fe–Ni вклад идеальной составляющей в полную энергию Гиббса $(\alpha Co, Cu, \gamma Fe)$ фазы оказывается недостаточным для его стабилизация, что выражается в повышении температуры распада данной фазы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys* / B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent // *Materials Science and Engineering: A*. — 2004. — Vol. 375. — P. 213–218.
2. *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes* / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6, № 5. — P. 299–303.
3. Патент 2002/0159914 A1 USA, МПК C11C1/02; C22C30/00. *High-entropy multielement alloys* / J.-W. Yeh. — *Bacon & Thomas, PLLC [TW]*. — No. US 20020133495 ; заявл. 29.04.2002; опубл. 31.10.2002.
4. Yeh J.-W. *Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys* / J.-W. Yeh // *Jom*. — 2013. — Vol. 65, № 12. — P. 1759–1771.
5. *Exploration and development of high entropy alloys for structural applications* / D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, J. Tiley // *Entropy*. — 2014. — Vol. 16, № 1. — P. 494–525.
6. Murty B. S. *High-entropy alloys* / B. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan // *Materials Research Letters*. — 2014. — Vol. 2, № 3. — P. 107–123.
7. *Microstructures and properties of high-entropy alloys* / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu // *Progress in Materials Science*. — 2014. — Vol. 61. — P. 1–93.
8. Tsai M.-H. *High-entropy alloys: a critical review* / M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Materials Research Letters*. — 2014. — Vol. 2, № 3. — P. 107–123.
9. Senkov O. N. *Microstructure and properties of a refractory NbCrMo 0.5 Ta 0.5 TiZr alloy* / O. Senkov, C. Woodward // *Materials Science and Engineering: A*. — 2011. — Vol. 529. — P. 311–320.
10. *Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys* / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, P. K. Liaw // *Advanced Engineering Materials*. — 2008. — Vol. 10, № 6. — P. 534–538.
11. Raghavan R. *Analysis of phase formation in multi-component alloys* / R. Raghavan, K. H. Kumar, B. Murty // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Vol. 544. — P. 152–158.
12. Yang X. *Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys* / X. Yang, Y. Zhang // *Materials Chemistry and Physics*. — 2012. — Vol. 132, № 2. — P. 233–238.
13. *Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications* / O. Senkov, J. Miller, D. Miracle, C. Woodward // *Calphad*. — 2015. — Vol. 50. — P. 32–48.
14. *Microstructure characterization of Al x CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements* / C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2005. — Vol. 36, № 4. — P. 881–893.
15. *Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys* / X. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G. Chen // *Intermetallics*. — 2007. — Vol. 15, № 3. — P. 357–362.
16. *Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys* / X. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G. Chen // *Intermetallics*. — 2007. — Vol. 15, № 3. — P. 357–362.
17. *Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy* / N. Park, I. Watanabe, D. Terada, Y. Yokoyama, P. K. Liaw, N. Tsuji // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2015. — Vol. 46, № 4. — P. 1481–1487.
18. *Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements* / J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2004. — Vol. 35, № 8. — P. 2533–2536.
19. Lin C.-M. *Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu 0.5 alloy at elevated temperature* / C.-M. Lin, H.-L. Tsai // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 489, № 1. — P. 30–35.
20. Lin C.-M. *Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu 0.5 CoCrFeNi alloy* / C.-M. Lin, H.-L. Tsai, H.-Y. Bor // *Intermetallics*. — 2010. — Vol. 18, № 6. — P. 1244–1250.
21. Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu–Fe–Co / М. А. Турчанин, Л. А. Древал, А. Р. Абдулов, П. Г. Агравал // *Порошковая металлургия*. — 2011. — № 1–2. — С. 123–146.
22. Dreval L. A. *Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Ni system* / L. A. Dreval, M. A. Turchanin, P. G. Agraval // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 587. — P. 533–543.
23. Guillaume A. F. *Assessing the thermodynamics of the Fe–Co–Ni system using a calphad predictive technique* / A. F. Guillermet // *Calphad*. — 1989. — Vol. 13, № 1. — P. 1–22.
24. Waehlert M. / M. Waehlert, Z. Oster // *Berg Huttenwesen*. — 1914. — Vol. 62. — P. 357.
25. Hasebe M. *Computer Calculation of Phase Diagrams for Co–Cu–Mn and Co–Cu–Ni Systems* / M. Hasebe, K. Oikawa, T. Nishizawa // *Journal of the Japan institute of metals*. — 1982. — Vol. 46, № 6. — P. 584–690.
26. *Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys* / S. Curiotto, L. Battezzati, E. Johnson, N. Pryds // *Acta Materialia*. — 2007. — Vol. 55, № 19. — P. 6642–6650.
27. Singh A. K. *On the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys* / A. K. Singh, A. Subramaniam // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2014. — Vol. 587. — P. 113–119.