

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

*Юров Виктор Михайлович*

*кандидат физ.-мат. наук, доцент*

*Гученко Сергей Алексеевич*

*докторант PhD*

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова,  
Казахстан, Караганда*

## SURFACE PROPERTIES OF SOME HIGH ENTROPY ALLOYS

*Yurov Viktor*

*Candidate of phys.-mat. sciences, associate professor*

*Guchenko Sergey*

*PhD student*

*Karaganda State University named after EA. Buketova,  
Kazakhstan, Karaganda*

### Аннотация

В работе предложена модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов на примере высокоэнтропийных сплавов и покрытий. Предложены простые уравнения, которые позволяют сделать оценку важнейших характеристик наноструктур: поверхностная энергия и толщины поверхностного слоя  $d(I)$  и  $d(II)$ . Показано, что толщина поверхностного слоя  $d(I)$   $d$ -элементов не превышает  $< 3$  нм, а у лантаноидов  $> 4$  нм. Возможно, это и есть универсальный параметр.

### Abstract

A model of the surface layer of atomically smooth metals is proposed on the example of highly entropic alloys and coatings. Simple equations are proposed that make it possible to estimate the most important characteristics of nanostructures: surface energy and surface layer thicknesses  $d(I)$  and  $d(II)$ . It was shown that the thickness of the surface layer of  $d(I)$   $d$ -elements does not exceed  $< 3$  nm, and for lanthanides  $> 4$  nm. Perhaps this is a universal parameter.

**Ключевые слова:** поверхность, высокоэнтропийный сплав, энергия, атомный объем, температура плавления.

**Key words:** surface, highly entropic alloy, energy, atomic volume, melting point.

По мнению авторов [1] - отличительной особенностью высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов) от традиционных является то, что эти сплавы имеют высокую энтропию смешения, которая влияет на образование структур на основе твердых растворов. Между тем в отношении роли этого параметра имеется противоречивая информация [2]. Исходя из анализа литературных данных, в настоящее время не существует универсального параметра и/или их сочетания, которые могли бы точно предсказывать образование той или иной структуры в многокомпонентных системах сплавов.

Здесь мы рассмотрим синтезированный нами сплав  $\text{CrNiTiZrCu}$ , некоторые свойства которого рассмотрены в работе [3], и сравним их с пятиатомными ВЭСами, предложенными в работах [2, 4-9]. Прежде всего отметим, что в работе [3] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рис. 1. в работе [3]. Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев –  $d(I)$  и  $d(II)$ . Слой толщиной  $h=d$  назван слоем (I), а слой при  $h \approx 10d$  – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла. При  $h \approx 10d$  начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При  $h=d$  в поверхностном слое происходит фазовый переход.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства  $A(r)$  [10]:

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), r \gg d$$

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), r \leq d., \quad (1)$$

Параметр  $d$  связан с поверхностным натяжением  $\sigma$  формулой [10]:

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение массивного образца;  $v$  – объем одного моля;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

В работе [3] показано, что выполняется соотношение:

$$\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m., \quad (3)$$

где  $T_m$  – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при  $T = T_m$  получим:

$$d(I) = 0.17 \cdot 10^{-3} v. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя  $d(I)$  определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ( $v = M/\rho$ ,  $M$  – молярная масс (г/моль),  $\rho$  – плотность (г/см<sup>3</sup>)),

который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева.

Воспользуемся уравнениями (1) –(4) и рассчитаем интересные параметры ВЭСов (табл. 1).

Таблица 1

**ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ  $\Sigma_m$  И ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ  $d(I)$**

ВЭС	$T_m, K$	$\sigma_m, Дж/м^2$	Твердость, МПа	Плотность $г/см^3$	$d(I), нм$
<i>CrNiTiZrCu</i>	1852	1,296	2930	5,8	9,2
<i>CoCrCuFeNi</i>	1754	1,228	1322	6,23	7,9
<i>CrNbTiVZr</i>	2220	1,554	1250	6,57	8,7
<i>AlCrCoFeNi</i>	1673	1,171	1379	7,83	5,5
<i>AlCoCrFeNi<sub>2</sub></i>	2019	1,413	1174	7,44	7,1
<i>TaNbHfZrTi</i>	2452	1,716	1155	9,94	10,2
<i>VNbMoTaW</i>	2956	2,069	1246	12,36	8,3

Курсивом выделен наш образец.

В аэрокосмической отрасли востребованы металлические материалы с более низкой плотностью для высокотемпературного применения в несущих конструкциях и системах тепловой защиты. Поэтому, были разработаны и исследованы ВЭСы, состоящие из элементов с высокими температурами плавления и относительно низкой плотностью. Первыми такими ВЭСами стали сплавы *NbTiVZr*, *NbTiV<sub>2</sub>Zr*, *CrNbTiZr* и *CrNbTiVZr* [8, 9]. Данные результаты показали, что среди четырех исследованных в работе [9] ВЭСов на основе тугоплавких металлов сплав *CrNbTiVZr* продемонстрировал наиболее привлекательные свойства, такие как значительно более высокая прочность при повышенных температурах и сниженная плотность, по сравнению с промышленными никелевыми суперсплавами. Основной причиной высокой прочности сплава *CrNbTiVZr* была названа фаза Лавеса, однако ее наличие негативно сказывалось на низкотемпературной пластичности, вследствие большой (65%) объемной доли и грубой морфологии. Низкая пластичность при комнатной температуре была названа основным ограничением для возможного конструкционного применения этого сплава. Однако, было высказано предположение, что низкая пластичность не является свойством только Cr содержащих сплавов, а зависит от микроструктуры, в частности, от

размера и характера распределения фазы Лавеса. Предполагалось, что этими параметрами можно управлять за счет термообработки. В целом, представленный в данной работе подход и разработанная с помощью него система *Cr-Nb-Ti-V-Zr* открыла новые возможности к созданию композиций сплавов как с твердорастворным упрочнением, так и упрочнением частицами вторых фаз, перспективных для высокотемпературных применений.

Однако наша система *CrNiTiZrCu* судя по таблице 1 имеет низкую плотность (5,8 г/см<sup>3</sup>) и в 3 раза более высокую твердость (2,9 ГПа) по сравнению с остальными ВЭСами. Для сравнения, никелевый суперсплав 718 обладает плотностью  $\rho = 8,19 г \cdot см^{-3}$  при твердости равной 3,6 ГПа.

В начале статьи мы отметили, что в настоящее время не существует универсального параметра и/или их сочетания, которые могли бы точно предсказывать образование той или иной структуры в многокомпонентных системах сплавов. Здесь мы покажем, что знание толщины поверхностного слоя может (по уравнению 4) дать разгадку универсального параметра. В табл. 2 дана толщина поверхностного слоя d-элементов, которые являются базовыми для синтеза ВЭСов из табл. 1, а в табл. 3 даны толщины поверхностного слоя лантаноидов, которые не образуют ВЭСов.

Таблица 2

**ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ  $d(I)$  D-ЭЛЕМЕНТОВ**

Me	$d(I), нм$	Me	$d(I), нм$	Me	$d(I), нм$
Cr	1,2	Al	1,7	Co	
Ni	1,1	Fe	1,2	Mo	
Ti	1,8	Ta	1,8	V	
Zr	2,4	Hf	2,3	W	
Cu	1,2	Nb	1,9	-	-

Таблица 3

**ТОЛЩИНА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ  $d(I)$  ЛАНТАНОИДОВ**

Me	$d(I), нм$	Me	$d(I), нм$	Me	$d(I), нм$
Ce	3.8	Eu	5.8	Er	5.5
Pr	4.2	Gd	5.3	Tm	5.2
Nd	4.5	Tb	5.3	Yb	4.6
Pm	4.4	Dy	5.3	Lu	5.7
Sm	4.4	Ho	5.5	-	-

Из табл. 2 и 3 видно, что толщина поверхностного слоя d(I) d-элементов не превышает < 3 нм, а у лантаноидов > 4 нм. Возможно, это и есть универсальный параметр.

**Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781**

#### Литература:

1. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. (2007). High-entropy alloys – a new era of exploitation // *Materials Science Forum*. Vol. 560. – P. 1-9.
2. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu). (2015). - Дисс. канд. тех. наук, Белгород. – 142 с.
3. Юров В.М., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя высокоэнтропийных покрытий CrNiTiZrCu // *Национальная ассоциация ученых (НАУ)*. №44. Часть 1. 2019. - С. 40-44.
4. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы - электронная концентрация - фазовый состав - параметр решетки – свойства // *ФММ*. 2017. Vol. 118. №10. – С. 1017-

1029.

5. Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквивалентных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2015. - 167 с.

6. Санин В.Н., Юхвид В.Н., Икорников Д.М. и др. СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов // *ДАН НАН*. 2016. Том. 470. №4. – С. 421-426.

7. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. – Диссер. кандидат. тех. наук. Белгород. 2019. – 187 с.

8. Senkov O.N. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis // *Acta Mater*. 2013. Vol. 61, № 5. P. 1545–1557.

9. Senkov O.N. et al. Mechanical properties of low-density, refractory multiprincipal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system // *Mater. Sci. Eng. A*. 2013. Vol. 565. P. 51–62.