

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.26'293'295'292'296:532.739.2

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Cr–Nb–Ti–V–Zr
С ПОМОЩЬЮ CALPHAD-МЕТОДА

© 2019 г. И. И. Горбачев^{а,*}, В. В. Попов^а, А. Кац-Демьянец^б, В. Попов мл.^б, Э. Эшед^б

^аИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
620108 Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

^бИзраильский институт металлов, 3200003 Хайфа, Израиль

*e-mail: gorbachev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 01.11.2018 г.

На основе CALPHAD-метода составлено описание системы Cr–Nb–Ti–V–Zr и выполнены расчеты зависимостей изменения фазового состава высокоэнтропийных сплавов Cr_xNbTiVZr (для $x = 0.5, 0.75, 1$ и 1.25) от температуры.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, жаропрочные сплавы, CALPHAD-метод, фазовый состав, термодинамика

DOI: 10.1134/S0015323019040065

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются объектом повышенного интереса исследователей на протяжении последних десяти-пятнадцати лет [1–5]. Среди нескольких семейств ВЭС особое место занимают жаропрочные сплавы, которые исследуются с прицелом на применение в аэрокосмической промышленности. Основными недостатками первых жаропрочных ВЭС на основе тугоплавких элементов Mo, Nb, Ta, W, а также V, являлись высокая плотность и низкая коррозионная стойкость [6]. Поэтому впоследствии с целью нивелировать эти недостатки были предприняты попытки заменить (или уменьшить количество) некоторые из этих элементов на такие элементы, как Cr, Ti, Zr и Al [7, 8]. Аналогичные исследования были проведены и в нашей недавней работе [9], где исследовали сплавы Cr₂₀Nb₂₀Ti₂₀V₂₀Zr₂₀ и Cr₂₀Mo₁₀Nb₂₀Ti₂₀Ta₁₀Zr₂₀.

Как правило, при разработке ВЭС стремятся получить однофазную структуру – обычно неупорядоченный твердый раствор на основе ГЦК- или ОЦК-структуры. Это можно достичь за счет высокого вклада конфигурационной энтропии в свободную энергию, обусловленного наличием нескольких элементов в эквимольном или соизмеримом количестве. Однако добавление Cr в эквимольном количестве по отношению к остальным элементам в сплав NbTiVZr приводит к появлению фазы Лавеса [7, 9], вследствие чего пластичность

этого сплава при комнатной температуре значительно уменьшается.

В работе [10] был выполнен анализ фазовых диаграмм бинарных подсистем сплава Cr–Nb–Ti–V–Zr. Оказалось, что все бинарные подсистемы системы Nb–Ti–V–Zr, за исключением V–Zr, на диаграммах состояния демонстрируют непрерывный ряд ОЦК твердых растворов. Поэтому, как отмечается в [10], в сплавах с этими элементами можно получить однофазную ОЦК структуру. Однако двойные подсистемы с Cr, кроме Cr–V, могут образовывать интерметаллидные фазы Лавеса типа C14, C15 и C36. В то же время энтропийный вклад далеко не всегда является определяющим фактором при формировании неупорядоченных твердых растворов в реальных системах. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние Cr на равновесный фазовый состав ВЭС Cr–Nb–Ti–V–Zr при различных температурах. Это и является целью настоящей работы.

CALPHAD-МЕТОД

Описание системы Cr–Nb–Ti–V–Zr строилось на основе CALPHAD-метода [11]. Для расчета энергии Гиббса интерметаллидов применялась подрешеточная модель Хиллберта–Стаффонсона [12], обобщенная Агреном и Сандманом на случай нескольких подрешеток [13]. Согласно [13], выражение для энергии Гиббса фазы записывается как

функция мольных долей каждого i -го элемента в s -ой подрешетке Y_i^s :

$$G^f = \sum_{K \in I_0} \prod_{j \in K} Y_j^0 G_K^{hf} + RT \sum_{s=1}^l a_s \sum_{i=1}^N (Y_i^s \ln Y_i^s + Y_{Va}^s \ln Y_{Va}^s) + \sum_{Z=1}^{N-1} \sum_{K \in IZ} \prod_{j \in K} Y_j L_K. \quad (1)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Va обозначает вакансии, a_s – число молей мест в подрешетке s , приходящихся на один моль формульных единиц фазы, l – количество подрешеток, N – количество элементов. Y_i^s – мольная доля компонента i в подрешетке s фазы f .

Параметр G_K^{hf} обозначает энергию Гиббса одного моля формульных единиц соединения с той же кристаллической структурой, что и фаза f , соответствующего K элементу множества I_0 . Множество I_0 содержит все такие комбинации химических элементов, когда в каждой подрешетке находится только один из них. $\prod_{j \in K} Y_j^0 G_K^{hf}$ означает произведение G и Y , соответствующих текущему K элементу множества I_0 . I_1 – это множество таких вариантов распределения атомов в подрешетках, когда в одной подрешетке содержатся атомы двух элементов, а в остальных – только одного;

$\prod_{j \in K} Y_j L_K$ отвечает произведению параметра L и Y , соответствующих текущему элементу множества. Массив I_1 называется массивом первого порядка, в отличие от массива нулевого порядка I_0 . Массивы более высокого порядка IZ соответствуют различным комбинациям большего количества элементов из разных подрешеток. Параметры L_K характеризуют энергию взаимодействия компонентов соответствующего элемента множества IZ . Как правило, ограничиваются рассмотрением параметров взаимодействия, соответствующих массиву IZ не более чем второго порядка.

В системе Cr–Nb–Ti–V–Zr могут образовываться несколько фаз Лавеса типа C14, C15 и C36. Для последних двух при проведении моделирования использована подрешеточная формула $(Cr, Nb, Ti, V, Zr)_2(Cr, Nb, Ti, V, Zr)_1$, для C14 – $(Cr, Nb, Ti, Zr)_2(Cr, Nb, Ti, Zr)_1$.

Энергия Гиббса твердых растворов с ГПУ- и ОЦК-кристаллическими решетками рассчитывалась с помощью модели регулярного раствора:

$$G^f = \sum_{i=1}^N X_i^0 G_K^{hf} + RT \sum_{i=1}^N X_i \ln X_i + \sum_{Z=1}^{N-1} \sum_{K \in IZ} \prod_{i \in K} X_i L_K. \quad (2)$$

Здесь X_i – мольная доля i -го компонента. Множество I_1 содержит все комбинации двух элементов, I_2 – трех, и т.д. Обычно при описании систем даже с большим числом элементов ограничиваются учетом взаимодействия не более чем трех.

Параметры L для модели регулярного раствора, отвечающие взаимодействию двух элементов A и B , могут включать несколько членов iL :

$$L_{A,B} = \sum_{i=0}^3 {}^iL (X_A - X_B)^i. \quad (3)$$

Для трех элементов:

$$L_{A,B,C} = {}^0LV_A + {}^1LV_B + {}^2LV_C, \quad (4)$$

где $V_A = X_A + (1 - X_A - X_B - X_C)/3$; $V_B = X_B + (1 - X_A - X_B - X_C)/3$; $V_C = X_C + (1 - X_A - X_B - X_C)/3$.

Аналогичным образом для подрешеточной модели записываются параметры L для множества I_1 :

$$L_{A,B,C} = \sum_{i=0}^3 {}^iL (Y_A - Y_B)^i \quad (5)$$

и для I_2 , когда параметр описывает взаимодействие трех элементов из одной подрешетки:

$$L_{A,B,C:Va} = {}^0LV_A + {}^1LV_B + {}^2LV_C, \quad (6)$$

ПОСТРОЕНИЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ

CALPHAD-формализм позволяет проводить расчеты для многокомпонентных систем, используя описания подсистем меньшего порядка. При этом для достижения вполне удовлетворительной надежности расчетов обычно достаточно ограничиться двойными и тройными подсистемами.

При объединении описаний нескольких подсистем обычно требуется, чтобы они были основаны на данных SGTE для чистых элементов [14], и максимально формально совместимы между собой. При прочих равных предпочтение отдается описаниям, наиболее полно учитывающим существующую экспериментальную информацию. Для высокоэнтропийных сплавов, кроме того, крайне желательно, чтобы описания подсистем годились для всего диапазона составов на фазовой диаграмме.

Системы Cr–Ti, Cr–V, Ti–V и Cr–Ti–V. К настоящему времени предложено несколько термодинамических описаний системы Cr–Ti. Так в работе [15] по Ti–Cr–V, помимо термодинамических параметров для твердых растворов и расплава, были оценены энергии образования для трех типов фаз Лавеса на основе TiCr₂ (C14, C15 и C36) по данным о растворимости этих фаз. В [16] термо-

динамические параметры для этих структурных типов фазы Лавеса оценивали помощью расчетов *ab initio*, для ОЦК- и ГПУ-твердых растворов было использовано описание, предложенное в [17]. Еще одна переоценка с учетом последних данных по Cr–Ti была выполнена в [18], где за основу было взято описание Cr–Ti, предложенное в [19]. В настоящей работе был использован набор параметров, представленный в работе [20], где было предложено описание системы Cr–Ti–V. Выбор пал именно на эту работу, поскольку, во-первых, это описание, как достаточно надежное, использовано в ряде работ других авторов. Во-вторых, в рамках настоящей работы интересна не только система Cr–Ti, но и Cr–Ti–V, являющаяся подсистемой ВЭС Cr–Nb–Ti–V–Zr. И в-третьих, набор параметров, предложенный в [20], оказался наиболее хорошо совместим с описаниями для других подсистем Cr–Nb–Ti–V–Zr, чем в [15].

Помимо [15] и [20], описание системы Cr–V, как части Fe–Cr–V–C, было представлено в [21]. Однако ни в одной подсистеме Fe–Cr–V–C фазы Лавеса не образуются, соответственно и термодинамических параметров для этой фазы в [21] представлено не было. Таким образом, в настоящей работе использовано описание подсистемы Cr–V из [20].

В системе Ti–V тоже не образуются фазы Лавеса, поэтому параметры для этой фазы могут быть оценены только при рассмотрении систем большего порядка, включающих Ti–V. Среди таких можно отметить работу [22]. Однако взаимодействию Ti и V там не уделено достаточно внимания. Параметры для твердых растворов взяты там из относительно старой работы 1990 г, а параметры для фазы Лавеса C14 оценены только во взаимодействии с Fe. В свете этого оценка параметров взаимодействия для Ti–V из [20] могла бы быть предпочтительной для целей настоящей работы, если бы не было недавней работы [23] по Ti–V–Zr. Для фаз, которые описываются моделью регулярного раствора, по подсистеме Ti–V в [23] были приняты параметры, предложенные в [20]. А для фазы Лавеса C15 была выполнена некоторая переоценка. Описание, предложенное в [23], было принято в настоящей работе, поскольку, во-первых, там учитываются современные экспериментальные данные, в том числе выполненные авторами этой работы. И во-вторых, переоценка Ti–V там была выполнена в рамках составления описания системы Ti–V–Zr, которая является подсистемой Cr–Nb–Ti–V–Zr.

Системы Ti–Zr, V–Zr, и Ti–V–Zr. Аналогично ситуации с Cr–V и Ti–V, параметры для фаз Лавеса в подсистеме Ti–Zr могут быть получены только при оценке систем большего порядка, где эта фаза может образовываться. Кроме уже упомянутой работы [23], других таких исследований найти

не удалось, поэтому описание Ti–Zr было взято из этой работы.

Оценка системы V–Zr выполнялась в нескольких работах. Одни из последних – [23–25]. Выбор между ними был бы неочевиден, если бы по указанным выше причинам нами в данной работе уже не были приняты описания Ti–V и Ti–Zr из [23]. Поскольку совместимость является одним из решающих факторов при выборе термодинамических описаний подсистем, для V–Zr и для всей Ti–V–Zr выбор также был сделан в пользу оценки [23].

Системы Cr–Nb, Nb–Zr, Cr–Zr и Cr–Nb–Zr. По тройной системе Cr–Nb–Zr заманчиво выглядит работа [26]. Но, к сожалению, описание, предложенное там, несовместимо с другими выбранными нами параметрами. В частности, параметры $G_{Cr:Cr}^{Laves_C15}$ и $G_{Zr:Zr}^{Laves_C15}$ приводятся там в виде:

$$G_{Cr:Cr}^{Laves_C15} = 79374 - 2.59T + 3G_{Cr}^{BCC}; \quad (7)$$

$$G_{Zr:Zr}^{Laves_C15} = 81154 - 8.33T + 3G_{Zr}^{HCP}. \quad (8)$$

А в принятых нами описаниях:

$$G_{Cr:Cr}^{Laves_C15} = 15000 + 3G_{Cr}^{BCC}; \quad (9)$$

$$G_{Zr:Zr}^{Laves_C15} = 15000 + 3G_{Zr}^{HCP}. \quad (10)$$

Не удалось также взять за основу описание, предложенное в [26], и подобрать совместимые с ним описания других подсистем Cr–Nb–Ti–V–Zr. Поэтому при рассмотрении группы Cr–Nb–Zr пришлось ограничиваться лишь бинарными подсистемами.

Оценка системы Cr–Nb была предложена в нескольких работах. К примеру, в [27], где использованы расчеты *ab initio* наряду с традиционной CALPHAD-оптимизацией. Чуть позже была предложена некоторая модификация этой системы при оценке Cr–Nb [28]. Первопринципные расчеты применяли в [29]. К сожалению, с использованием оценок, предложенных в [27–29], не удается построить взаимосогласованного описания с другими подсистемами Cr–Nb–Ti–V–Zr. Поэтому в настоящей работе было принято уже довольно старое описание, предложенное в [30]. Оно лишено проблем совместимости, и, кроме того, за многие годы успело неплохо зарекомендовать себя при построении описаний систем большего порядка в ряде работ.

По Nb–Zr есть относительно старая работа [31]. Большинство исследователей используют предложенное там описание Nb–Zr. В том числе и в [26]. В настоящей работе также было принято описание, предложенное в [31]. Поскольку в системе Nb–Zr не образуется фаз Лавеса, параметр $G_{Zr:Zr}$ для этих фаз был принят в виде (8) (одина-

ковый для всех модификаций фаз Лавеса), а $G_{Nb:Nb}$ – в аналогичном:

$$G_{Nb:Nb} = 15000 + 3G_{Nb}^{BCC}. \quad (11)$$

Параметры $G_{Nb:Zr}$ и $G_{Zr:Nb}$ для фаз Лавеса были взяты из [26].

Оценка системы Cr–Zr на основе первопринципных расчетов была предложена в [32], а затем несколько модифицирована в [33]. В настоящей работе было использовано описание, предложенное в [33].

Система Nb–Ti. Эта система подвергалась неоднократной оценке и переоценке (см., напр., [34–38]). В работах [37] и [38] оценку проводили без учета фаз Лавеса. В [36] при построении описания Fe–Nb–Ti–C–N при сравнении [35] и [34] был сделан выбор в пользу [35], так как оно лучше соответствует экспериментальным данным. Это описание там было взято за основу и незначительно модифицировано. В настоящей работе было использовано описание, предложенное в [36].

Система Nb–V. По этой системе, в отличие от большинства рассмотренных выше систем, оценок на основе CALPHAD-метода относительно мало. Известна работа [34], где были представлены параметры для твердых растворов с ОЦК- и ГПУ-структурой. Это же описание используется в работе по Fe–Nb–V [39], где были рассчитаны также параметры для фазы Лавеса C14. Однако параметры для C14 из [39] нежелательно использовать совместно с выбранными выше описаниями других систем из-за их несовместимости. Поэтому при моделировании было принято, что V не входит в состав C14, а значения недостающих параметров для других модификаций фаз Лавеса были выбраны из общих соображений по аналогии со схожими параметрами для других элементов:

$$G_{Nb:V}^{Laves} = 15000 + 2G_{Nb}^{BCC} + G_V^{BCC}, \quad (12)$$

$$G_{V:Nb}^{Laves} = 15000 + 2G_V^{BCC} + G_{Nb}^{BCC}. \quad (13)$$

Итоговый набор параметров для твердых фаз, который использован для термодинамического моделирования системы Cr–Nb–Ti–V–Zr, приведен ниже. Так как жидкая фаза не учитывалась в расчетах, параметры для нее не приводятся.

ОЦК:

$${}^0L_{Nb,Ti} = 14000,$$

$${}^0L_{Nb,V} = 9080,$$

$${}^0L_{Nb,Zr} = 15911 + 3.35T,$$

$${}^1L_{Nb,Zr} = 3919 - 1.09T,$$

$${}^0L_{Cr,V} = -8253.85 - 3.61592T,$$

$${}^1L_{Cr,V} = 7494.82 - 8.69424T,$$

$${}^2L_{Cr,V} = -17599.07 + 10.13142T,$$

$${}^3L_{Cr,V} = 1042.58,$$

$${}^0L_{Cr,Nb} = 43426.41 - 13.01153T,$$

$${}^1L_{Cr,Nb} = 13201.2 - 6.66604T,$$

$${}^0L_{Cr,Ti} = -2247.87 + 9.14144T,$$

$${}^1L_{Cr,Ti} = 198.73,$$

$${}^0L_{V,Zr} = 17872.99 + 8.7539T,$$

$${}^1L_{V,Zr} = -3208.60 + 4.8481T,$$

$${}^0L_{Ti,Zr} = -48287.53 + 17.4484T,$$

$${}^0L_{Ti,V,Zr} = -253783.69 + 10.9738T,$$

$${}^1L_{Ti,V,Zr} = 7589.27,$$

$${}^2L_{Ti,V,Zr} = 80496.47,$$

$${}^0L_{Cr,Zr} = 32000,$$

$${}^1L_{Cr,Zr} = 5000,$$

$${}^0L_{Cr,Nb,Zr} = 54600,$$

$${}^1L_{Cr,Nb,Zr} = -18200,$$

$${}^2L_{Cr,Nb,Zr} = 69500,$$

$${}^0L_{Cr,Ti,V} = -31683.57 + 77.85716T,$$

$${}^1L_{Cr,Ti,V} = -29472.15 + 40.11438T,$$

$${}^2L_{Cr,Ti,V} = 96150.43 - 50.14293T,$$

$${}^0L_{Ti,V} = 6523.17,$$

$${}^1L_{Ti,V} = 2025.39.$$

ГПУ:

$${}^0L_{Nb,Ti} = 13600,$$

$${}^0L_{Nb,V} = 9080,$$

$${}^0L_{Nb,Zr} = 24411,$$

$${}^0L_{Cr,V} = 5000,$$

$${}^0L_{Cr,Ti} = 23900,$$

$${}^0L_{V,Zr} = 116615.15 + 2.8664T,$$

$${}^1L_{V,Zr} = 89336.23 + 5.0607T,$$

$${}^0L_{\text{Ti,Zr}} = -81673 + 60.7792T,$$

$${}^2L_{\text{Ti,Zr}} = 977.17 - 11.5750T,$$

$${}^0L_{\text{Ti,V,Zr}} = 581627.28,$$

$${}^2L_{\text{Ti,V,Zr}} = -348585.54,$$

$${}^0L_{\text{Cr,Zr}} = 89700 - 11T,$$

$${}^1L_{\text{Cr,Zr}} = 38800 + 6T,$$

$${}^0L_{\text{Cr,Nb,Zr}} = 64500,$$

$${}^0L_{\text{Ti,V}} = 13233.$$

Фаза Лавеса C15:

$$G_{\text{Cr:Cr}} = 15000 + 3G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{V:V}} = 15000 + 3G_{\text{V}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Nb:Nb}} = 15000 + 3G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Ti:Ti}} = 15000 + 3G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:Zr}} = 15000 + 3G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Ti:V}} = 30000 + 2G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}} + G_{\text{V}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{V:Ti}} = 30000 + 2G_{\text{V}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Ti:Nb}} = 15000 + 2G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Nb:Ti}} = 15000 + 2G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Nb:V}} = 15000 + 2G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}} + G_{\text{V}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{V:Nb}} = 15000 + 2G_{\text{V}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Ti:Zr}} = 15000 + 2G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:Ti}} = 15000 + 2G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Cr:V}} = 4378 + 14T + 2G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}} + G_{\text{V}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{V:Cr}} = 25622 - 14T + 2G_{\text{V}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{V:Zr}} = 10796.71 + 3.8144T + 2G_{\text{V}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:V}} = 40796.71 - 3.8144T + 2G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}} + G_{\text{V}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Cr:Nb}} = -18087.03 + 34.0111T - \\ - 5T \ln(T) + 2G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Nb:Cr}} = 48087.03 - 34.0111T + \\ + 5T \ln(T) + 2G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Cr:Ti}} = -29567.59 + 7.55767T + 2G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Ti:Cr}} = 59567.59 - 7.55767T + 2G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Nb:Zr}} = 13904.0 + 9.4T + 2G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:Nb}} = 145110 + 9T + 2G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Cr:Zr}} = -8625 - 6.531T + 2G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:Cr}} = 299280 + 2G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$${}^0L_{\text{Cr,Nb:Cr}} = {}^0L_{\text{Cr,Nb:Nb}} = 83366.02,$$

$${}^0L_{\text{Cr:Cr,Nb}} = {}^0L_{\text{Nb:Cr,Nb}} = 17565.57,$$

$${}^0L_{\text{Cr:Cr,Ti}} = {}^0L_{\text{Ti:Cr,Ti}} = 50000,$$

$${}^0L_{\text{Cr,Ti:Cr}} = {}^0L_{\text{Cr,Ti:Ti}} = 21340.62 + 13.54203T,$$

$${}^0L_{\text{Cr,Zr:Zr}} = 56788.2,$$

$${}^0L_{\text{Cr:Cr,Zr}} = 29466.2,$$

$${}^0L_{\text{V:Cr,Ti}} = {}^0L_{\text{Cr,Ti:V}} = 22514 - 18T,$$

$${}^0L_{\text{Cr,V:Cr}} = {}^0L_{\text{Cr,V:V}} = {}^0L_{\text{Cr,V:Ti}} = 26406 - 22T,$$

$${}^0L_{\text{Cr:Cr,V}} = {}^0L_{\text{V:Cr,V}} = {}^0L_{\text{Ti:Cr,V}} = 26406 - 22T,$$

$${}^0L_{\text{Ti,V:Cr}} = {}^0L_{\text{Cr,Ti,V}} = 5000,$$

$${}^0L_{\text{Ti,V:Zr}} = -36973.73 + 15.1442T,$$

$${}^0L_{\text{Ti,V:V}} = {}^0L_{\text{Ti,V:Ti}} = {}^0L_{\text{Ti,V:Zr}},$$

$${}^0L_{\text{V:Ti,V}} = {}^0L_{\text{Ti:Ti,V}} = 5000,$$

$${}^0L_{\text{Zr:V,Zr}} = 4086.75 + 9.5308T,$$

$${}^0L_{\text{V:V,Zr}} = {}^0L_{\text{Ti:V,Zr}} = {}^0L_{\text{Zr:V,Zr}},$$

$${}^0L_{\text{V,Zr:V}} = 35860.62 + 12.7268T,$$

$${}^0L_{\text{V,Zr:Ti}} = {}^0L_{\text{V,Zr:Zr}} = {}^0L_{\text{V,Zr:V}}.$$

Фаза Лавеса C14:

$$G_{\text{Cr:Cr}} = 15000 + 3G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Nb:Nb}} = 15000 + 3G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Ti:Ti}} = 15000 + 3G_{\text{Ti}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:Zr}} = 15000 + 3G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Cr:Zr}} = -3652.5 - 8.988T + 2G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{\text{Zr:Cr}} = 90000 + 2G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}} + G_{\text{Cr}}^{\text{BCC}},$$

$$G_{\text{Nb:Zr}} = 4833.9 + 8T + 2G_{\text{Nb}}^{\text{BCC}} + G_{\text{Zr}}^{\text{HCP}},$$

$$G_{Zr:Nb} = 123\,440 + 8T + 2G_{Zr}^{HCP} + G_{Nb}^{BCC},$$

$$G_{Cr:Nb} = -12\,667.55 + 31.01111T - 5T \ln(T) + 2G_{Cr}^{BCC} + G_{Nb}^{BCC},$$

$$G_{Nb:Cr} = 42\,667.55 - 31.01111T + 5T \ln(T) + 2G_{Nb}^{BCC} + G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{Cr:Ti} = -26\,611.83 + 5.31422T + 2G_{Cr}^{BCC} + G_{Ti}^{HCP},$$

$$G_{Ti:Cr} = 56\,611.83 - 5.31422T + 2G_{Ti}^{HCP} + G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{Nb:Ti} = 15\,000 + 2G_{Nb}^{BCC} + G_{Ti}^{HCP},$$

$$G_{Ti:Nb} = 15\,000 + 2G_{Ti}^{HCP} + G_{Nb}^{BCC},$$

$${}^0L_{Cr,Nb:Cr} = {}^0L_{Cr,Nb:Nb} = 90\,673.45,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,Nb} = {}^0L_{Nb:Cr,Nb} = 18\,511.36,$$

$${}^0L_{Cr,Zr:Zr} = 53\,093.3,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,Zr} = 25\,137.4,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,Ti} = {}^0L_{Ti:Cr,Ti} = 60\,000,$$

$${}^0L_{Cr,Ti:Cr} = {}^0L_{Cr,Ti:Ti} = 50\,000.$$

Фаза Лавеса C36:

$$G_{Cr:Cr} = 15\,000 + 3G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{V:V} = 15\,000 + 3G_{V}^{BCC},$$

$$G_{Nb:Nb} = 15\,000 + 3G_{Nb}^{BCC},$$

$$G_{Ti:Ti} = 15\,000 + 3G_{Ti}^{HCP},$$

$$G_{Zr:Zr} = 15\,000 + 3G_{Zr}^{HCP},$$

$$G_{Cr:Zr} = -3652.5 - 8.988T + 2G_{Cr}^{BCC} + G_{Zr}^{HCP},$$

$$G_{Zr:Cr} = 90\,000 + 2G_{Zr}^{HCP} + G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{Nb:Zr} = 9098.6 + 9T + 2G_{Nb}^{BCC} + G_{Zr}^{HCP},$$

$$G_{Zr:Nb} = 131\,310.0 + T + 2G_{Zr}^{HCP} + G_{Nb}^{BCC},$$

$$G_{Cr:V} = 4378 + 14T + 2G_{Cr}^{BCC} + G_{V}^{BCC},$$

$$G_{V:Cr} = 25\,622 - 14T + 2G_{V}^{BCC} + G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{Ti:V} = 4378 + 14T + 2G_{Ti}^{HCP} + G_{V}^{BCC},$$

$$G_{V:Ti} = 25\,622 - 14T + 2G_{V}^{BCC} + G_{Ti}^{HCP},$$

$$G_{Cr:Nb} = -12\,667.55 + 31.01111T - 5T \ln(T) + 2G_{Cr}^{BCC} + G_{Nb}^{BCC},$$

$$G_{Nb:Cr} = 42\,667.55 - 31.01111T + 5T \ln(T) + 2G_{Nb}^{BCC} + G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{Cr:Ti} = -28\,472.77 + 6.51846T + 2G_{Cr}^{BCC} + G_{Ti}^{HCP},$$

$$G_{Ti:Cr} = 58\,472.77 - 6.51846T + 2G_{Ti}^{HCP} + G_{Cr}^{BCC},$$

$$G_{Nb:Ti} = 15\,000 + 2G_{Nb}^{BCC} + G_{Ti}^{HCP},$$

$$G_{Ti:Nb} = 15\,000 + 2G_{Ti}^{HCP} + G_{Nb}^{BCC},$$

$$G_{Nb:V} = 15\,000 + 2G_{Nb}^{BCC} + G_{V}^{BCC},$$

$$G_{V:Nb} = 15\,000 + 2G_{V}^{BCC} + G_{Nb}^{BCC},$$

$${}^0L_{Cr,Nb:Cr} = {}^0L_{Cr,Nb:Nb} = 90\,673.45,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,Nb} = {}^0L_{Nb:Cr,Nb} = 18\,511.36,$$

$${}^0L_{Cr,Zr:Zr} = 53\,093.3,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,Zr} = 25\,137.4,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,Ti} = {}^0L_{Ti:Cr,Ti} = 60\,000,$$

$${}^0L_{Cr,Ti:Cr} = {}^0L_{Cr,Ti:Ti} = 50\,000,$$

$${}^0L_{V:Cr,Ti} = {}^0L_{Cr,Ti:V} = 22\,514 - 18T,$$

$${}^0L_{Cr,V:Cr} = {}^0L_{Cr,V:V} = {}^0L_{Cr,V:Ti} = 26\,406 - 22T,$$

$${}^0L_{Cr:Cr,V} = {}^0L_{V:Cr,V} = {}^0L_{Ti:Cr,V} = 26\,406 - 22T,$$

$${}^0L_{Ti,V:Cr} = {}^0L_{Ti,V:V} = {}^0L_{Ti,V:Ti} = 5000,$$

$${}^0L_{Cr:Ti,V} = {}^0L_{V:Ti,V} = {}^0L_{Ti:Ti,V} = 5000.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Чтобы оценить, как содержание хрома в исследуемых сплавах влияет на фазовый состав, были проведены расчеты для сплавов $Cr_{0.5}NbTiVZr$, $Cr_{0.75}NbTiVZr$, $CrNbTiVZr$ и $Cr_{1.25}NbTiVZr$. Результаты расчетов представлены на рис. 1, где показано, как изменяется доля различных фаз в сплаве в зависимости от температуры. Преобладающие элементы в фазах указаны в скобках в порядке убывания их концентрации.

Приведенные результаты моделирования показывают, что исследуемые ВЭС имеют сложный фазовый состав. Особенно в области температур ниже 700°C , где в некотором температурном диапазоне сосуществуют сразу три твердых раствора с ОЦК-решеткой.

В нижней области исследованного температурного диапазона – при 400°C – в равновесии

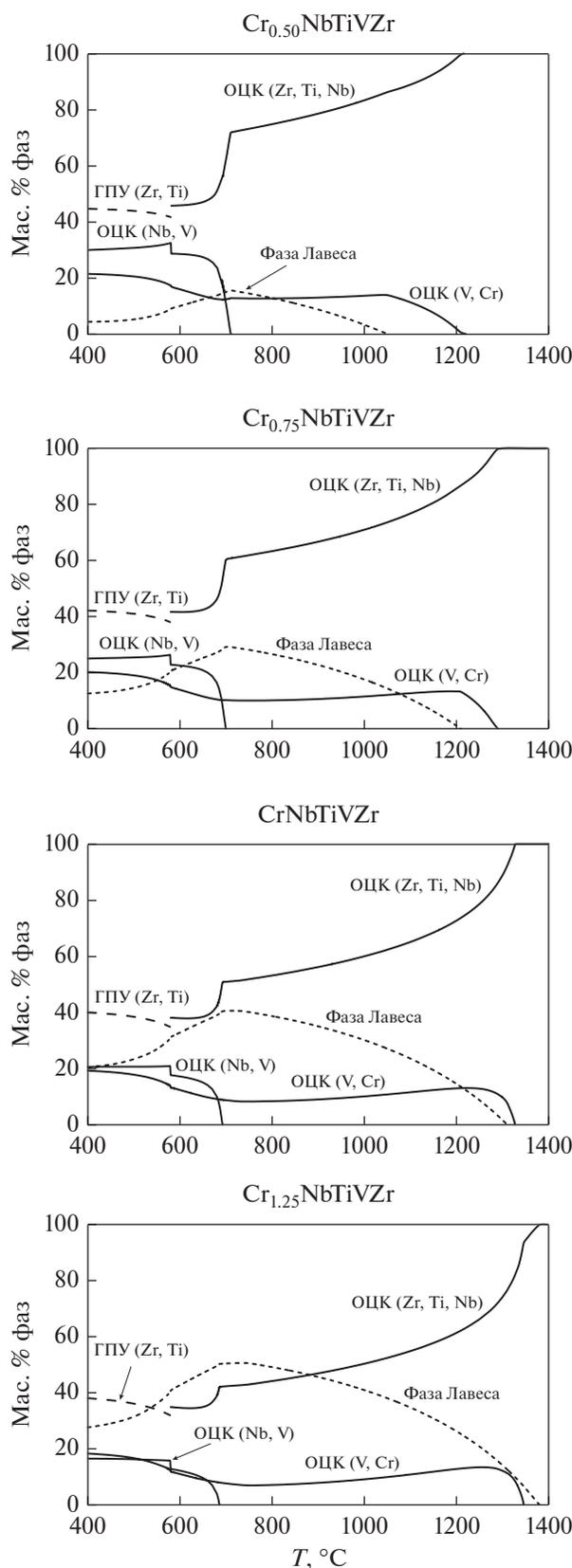


Рис. 1. Зависимость равновесного фазового состава сплавов $Cr_xNbTiVZr$ от температуры.

находятся два твердых раствора с ОЦК (на основе Nb и V и V и Cr) решеткой, один с ГПУ (на основе Zr и Ti) и фаза Лавеса (по-видимому, на основе $(Cr, V)_2(Nb, Ti)$). С повышением температуры доля ГПУ-фазы несколько понижается, а примерно при 580°C происходит фазовый переход ГПУ → ОЦК, очевидно, соответствующий таковому в системе Ti–Zr. Вплоть до температуры этого перехода доля ОЦК твердого раствора на основе Nb и V незначительно возрастает (за исключением сплава $Cr_{1.25}NbTiVZr$), затем скачком падает и начинает уменьшаться до полного исчезновения этой фазы при 686–710°C (для исследованных сплавов). От 400°C до температуры исчезновения ОЦК (Nb, V) уменьшается также доля ОЦК-твердого раствора на основе V и Cr, а доля фазы Лавеса возрастает.

Выше этой температуры, напротив, доля фазы Лавеса уменьшается вплоть до полного растворения при 1050–1380°C (в зависимости от соотношения элементов в ВЭС), а доля твердого раствора на основе V и Cr – незначительно возрастает. Наконец, при относительно высоких температурах можно наблюдать фазовый переход ОЦК (V, Cr) + ОЦК (Zr, Ti, Nb) → ОЦК (Cr, Nb, Ti, V, Zr).

Как видно из приведенных зависимостей, Cr имеет достаточно сильную тенденцию к связыванию других элементов этой системы в фазу Лавеса. Она образуется в заметном количестве даже при стехиометрии $Cr_{0.5}NbTiVZr$. Поэтому если целью является создание однофазного ВЭС, с добавлением Cr в сплав добиться этой цели становится затруднительно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе CALPHAD-метода предложено термодинамическое описание системы Cr–Nb–Ti–V–Zr и исследовано влияние содержания Cr в высокоэнтропийных сплавах $Cr_xNbTiVZr$ на температурную зависимость их фазового состава. Расчеты показали тенденцию к образованию двух, а в некотором диапазоне составов и трех твердых растворов в термодинамически равновесном состоянии. Реализация однофазной структуры в эквивалентном сплаве $CrNbTiVZr$ вероятна лишь при температурах выше 1300°C, но при уменьшении количества Cr в сплаве однофазное термодинамически равновесное состояние становится возможным и при меньших температурах.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Спин” № г/р № АААА-А18-118020290104-2 при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 18-10-2-37).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбань Ф.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства // ФММ. 2017. Т. 118. № 10. С. 1017–1029.
2. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Куриленко Д.В. Роль различных параметров в формировании физико-механических свойств высокоэнтропийных сплавов с ОЦК-решеткой // ФММ. 2018. Т. 119. № 5. С. 504–509.
3. Kourov N.I., Pushin V.G., Korolev A.V., Knyazev Yu.V., Ivchenko M.V., Ustyugov Yu.M. Peculiar features of physical properties of the rapid quenched AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy // J. Alloys Compounds. 2015. V. 636. P. 304–309.
4. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N., Коуров Н.И. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава // ФММ. 2013. Т. 114. № 6. С. 549–560.
5. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных эквивалентных сплавов AlCrFeCoNiCu // ФММ. 2013. Т. 114. № 6. С. 561–568.
6. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. V. 19. P. 698–706.
7. Senkov O.N., Woodward C. and Miracle D.B. Microstructure of Aluminum-containing refractory high-entropy alloys // JOM. 2014. V. 66. № 10. P. 2030–2042.
8. Li C., Xue Y., Hua M., Cao T., Ma L., Wang L. Microstructure and mechanical properties of Al_xSi_{0.2}CrFeCoNiCu_{1-x} high entropy alloys // Mater. Design. 2016. V. 90. P. 601–609.
9. Eshed E., Larianovsky N., Kovalevsky A., Popov V. Jr., Gorbachev I., Popov V., Katz-Demyanetz A. Microstructural evolution and phase formation in 2nd-generation refractory-based high entropy alloys // Materials. 2018. V. 11. № 2. P. 175–187.
10. Zhang F., Zhang C., Chen S.L., Zhu J., Cao W. S., Kattner U.R. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations // 2014. Calphad. V. 45. P. 1–10.
11. Lukas H.L., Fries S.G. and Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, 2007. 324 p.
12. Hillert M., Staffansson L.-I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts // Acta Chemica Scand. 1970. V. 24. № 10. P. 3618–3626.
13. Sundman B., Agren J. A regular solution model for phase with several components and sublattices, suitable for computer applications // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. № 4. P. 297–301.
14. Dinsdale A.T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. 1991. V. 15. № 4. P. 317–425.
15. Lee J.Y., Kim J.H., Park S.I., Lee H.M. Phase equilibrium of the Ti–Cr–V ternary system in the non-burning β -Ti alloy region // J. Alloy. Compd. 1999. V. 291. № 1–2. P. 229–238.
16. Pavlů J., Vřešťál J., Šob M. Thermodynamic modeling of Laves phases in the Cr–Hf and Cr–Ti systems: Re-assessment using first-principles results // CALPHAD. 2010. V. 34. № 2. P. 215–221.
17. Zhuang W.D., Shen J.Y., Liu Y.Q., Ling L., Shang S.L., Du Y., Schuster J.C. Thermodynamic optimization of the Cr–Ti system // Z. Metallkd. 2000. V. 91. P. 121–127.
18. Cupid D.M., Kriegel M.J., Fabrichnaya O., Ebrahimi F., Seifert H.J. Thermodynamic assessment of the Cr–Ti and first assessment of the Al–Cr–Ti systems // Intermetallics. 2011. V. 19. № 8. P. 1222–1235.
19. Saunders N. System Cr–Ti. In book “Thermochemical Database for Light Metal Alloys (Volume 2)” Ansara A., Dinsdale T., Rand M.H. (Eds.) // Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 1998. P. 153–155.
20. Ghosh G. Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr–Ti–V system // Journal of Phase Equilibria. 2002. V. 23. № 4. P. 310–328.
21. Lee B.-J., Lee D.N. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–V–C system // J. Phase Equilibria. 1992. V. 13. № 4. P. 349–364.
22. Guo C., Li C., Zheng X., Du Zh. Thermodynamic modeling of the Fe–Ti–V system // CALPHAD. 2012. V. 38. P. 155–160.
23. Cui J., Guo C., Zou L., Li Ch., Du Zh. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Ti–V–Zr system // CALPHAD. 2016. V. 55. Part 2. P. 189–198.
24. Servant C. Thermodynamic assessments of the phase diagrams of the hafnium-vanadium and vanadium-zirconium systems // J. Phase Equilib. Diffus. 2005. V. 26. № 1 P. 39–49.
25. Zhao X.-S., Yuan G.-H., Yao M.-Y., Yue Q., Shen J.-Y. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the V–Zr system // Calphad. 2012. V. 36. P. 163–168.
26. Lu H.-J., Wang W.-B., Zou N., Shen J.-Y., Lu X.-G., He Y.-L. Thermodynamic modeling of Cr–Nb and Zr–Cr with extension to the ternary Zr–Nb–Cr system // CALPHAD. 2015. V. 50. P. 134–143.
27. Schmetterer C., Khvan A., Jacob A., Hallstedt B., Markus T. A new theoretical study of the Cr–Nb system // J. Phase Equilib. Diffus. 2014. V. 35. № 4 P. 434–444.
28. Peng Y., Zhou P., Bu M., Zhang W., Du Y. A thermodynamic evaluation of the Cr–Cr–Nb system // CALPHAD. 2016. V. 53. P. 10–19.
29. Pavlů J., Vřešťál J., Šob M. Re-modeling of Laves phases in the Cr–Nb and Cr–Ta systems using first-principles results // CALPHAD. 2009. V. 33. P. 179–186.
30. Costa Neto J.G., Fries S.G., Lukas H.L. Thermodynamic optimisation of the Nb–Cr system // CALPHAD. 1993. V. 17. № 3. P. 219–228.
31. Fernandez-Guillermet A. Thermodynamic analysis of the stable phases in the Zr–Nb system and calculation of the phase diagram // Z. Metallkunde. 1991. V. 82. № 6. P. 478–487.

32. *Pavlů J., Vřešťál J., Šob M.* Stability of Laves phases in the Cr–Zr system // CALPHAD. 2009. V. 33. P. 382–387.
33. *Yang Y., Tan L., Bei H., Busby J.T.* Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system // J. Nuclear Materials. 2013. V. 441. P. 190–202.
34. *Hari Kumar K.C., Wollants P., Delaey L.* Thermodynamic calculation of Nb–Ti–V phase diagram // CALPHAD. 1994. V. 18. № 1. P. 71–79.
35. *Saunders N.* System Nb–Ti. In book “Thermochemical Database for Light Metal Alloys (Volume 2)” *Ansara A., Dinsdale T., Rand M.H.* (Eds.) // Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities. 1998. P. 256–260.
36. *Lee B.-J.* Thermodynamic assessment of the Fe–Nb–Ti–C–N system // Metall. and Mat. Trans. A. 2001. V. 32A. № 10. P. 2423–2439.
37. *Zhang Y., Liu H., Jin Zh.* Thermodynamic assessment of the Nb–Ti system CALPHAD. 2001. V. 25. № 2. P. 305–317.
38. *Liang H., Chang Y.A.* Thermodynamic modeling of the Nb–Si–Ti ternary system // Intermetallics. 1999. V. 7. № 5. P. 561–570.
39. *Khvan A.V., Chang K., Hallstedt B.* Thermodynamic assessment of the Fe–Nb–V system // CALPHAD. 2013. V. 43. P. 143–148.