

УДК 669.055:669.71

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Al–Nb–Ti–V–Zr****© 2020 г. Ю. А. Митюшова^{a, *}, А. Ф. Гибадуллина^b, Е. М. Жилина^a,
А. С. Русских^a, С. А. Красиков^a**^a*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*^b*Уральский федеральный университет**им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия***e-mail: mityushova_yulia@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются предметом внимания множества научных исследователей. По теме ВЭС известно более 200 тысяч публикаций и их число растет с каждым днем. Особый интерес к ВЭСам вызван особенностями их формирования и строения, а также свойствами, которыми такие сплавы обладают. В материаловедческой классификации ВЭСы выделены в особую группу, так как процессы структуро- и фазообразования в них, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. Главная особенность ВЭСов заключается в формировании однофазного термодинамически стабильного твердого раствора замещения, преимущественно, с ГЦК или ОЦК решеткой. Прогнозирование формирования структуры высокоэнтропийных сплавов является важной задачей, которая позволит получить информацию о новых системах, не прибегая к сложному и дорогостоящему эксперименту. В настоящее время в мире существует два базовых подхода к прогнозированию возможного фазового состава ВЭСов. Первый предполагает использование феноменологических параметров, основанных на критериях Юм-Розери и термодинамических параметрах, второй – термодинамическое моделирование. В представленной работе вероятность существования системы Al–Nb–Ti–V–Zr как высокоэнтропийного сплава рассматривается на примере композиций: AlNbTiVZr_{0.25}, AlNbTiVZr_{0.5}, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr_{1.25}. Выполнены расчеты феноменологических параметров и выявлены граничные условия, определяющие стабильность и тип фаз. Методом CALPHAD построены бинарные фазовые диаграммы, которые указывают на возможность образования однофазных структур и интерметаллических соединений при формировании изучаемых составов сплавов. По результатам проведенных исследований выявлено, что наиболее вероятно сплавы на основе AlNbTiVZr представляют собой неупорядоченные однофазные твердые растворы со структурой ОЦК-типа.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, термодинамические параметры, фазообразование

DOI: 10.31857/S0235010620050084

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы уникальные физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС или НЕА) являются предметом повышенного внимания исследователей [1–5]. Изучение термодинамических характеристик таких материалов могут

представлять интерес для создания принципов формирования структур с необходимыми функциональными характеристиками [2–8]. Типичные высокоэнтропийные системы (ВЭС) содержат от 5 и более элементов, которые присутствуют в эквиатомных или близких к эквиатомным (5–35%) соотношениях. Многокомпонентные системы чаще всего являются многофазными структурами, в которых упорядоченные фазы сосуществуют с неупорядоченными фазами твердого раствора. В идеале ВЭС представляет собой твердый раствор с одним неупорядоченным состоянием (ОЦК, ГЦК или ГПУ) кристаллической структуры [7, 8], которая обладает стабильностью при атмосферном давлении [1]. Для исследования фазообразования в НЕА используют параметры, которые позволяют выявить граничные условия, определяющие стабильность и тип фаз. Из известных работ, можно отметить расчеты по определению фазового состава при помощи термодинамического моделирования [9, 10], но они были направлены на исследование бинарных расплавов, где формировались интерметаллические соединения. С точки зрения сочетания физико-механических и коррозионных свойств привлекательно рассмотрение композиций на основе тугоплавких металлов, таких как Nb, Ta, Ti, V, W и Zr. Особое место в этой группе элементов занимает изучение поведения циркония вследствие его большой склонности к образованию интерметаллических соединений с алюминием и существенного влияния на пластичность и прочность [2]. Алюминий, несмотря на то, что он является металлом с ГЦК решеткой, обладает большой способностью растворяться во многих ОЦК-металлах и может стабилизировать неупорядоченную структуру [1–5].

Цель настоящей работы заключалась в изучении вероятности существования сплава из 5-ти компонентов AlNbTiVZr как ВЭС. Расчет феноменологических параметров и анализ бинарных фазовых диаграмм проводили для систем AlNbTiVZr_x (x = 0.25, 0.5, 1, 1.25) с вариативностью содержания циркония.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время существует два базовых подхода к прогнозированию возможного фазового состава ВЭСов. Первый основывается на использовании феноменологических критериев, второй – термодинамическое моделирование [1].

Прогнозирование образования неупорядоченных твердых растворов замещения (НЕА) для составов AlNbTiVZr_{0.25}, AlNbTiVZr_{0.5}, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr_{1.25} рассматривалось с помощью критериев фазообразования высокоэнтропийных сплавов, основанных на модифицированных правилах Юм-Розери и термодинамических параметрах [3]:

1.1. Энтальпия смешения (ΔH_{mix})

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum 4\omega_{ij} \cdot c_i \cdot c_j,$$

где ΔH_{mix} – энтальпия смешения; ω_{ij} – концентрационно-зависимый параметр взаимодействия между элементами i и j в субрегулярной модели твердого раствора.

1.2. Энтропия смешения (ΔS_{mix})

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

где R – универсальная газовая постоянная (8.31 м² · кг · с⁻² · К⁻¹ · моль⁻¹).

1.3. Разница в атомных размерах (δ)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

где r_i – атомный радиус i -го элемента, \bar{r} – средний радиус (с учетом атомных долей).

Таблица 1. Энтальпии смешения (кДж/моль) бинарных систем [13]

	Al	Ti	V	Nb	Zr
Al	–	–30.481	–16	–18	–44
Ti	–30.481	–	–1.65	1.975	–0.222
V	–16	–1.65	–	–1.034	–3.629
Nb	–18	1.975	–1.034	–	3.945
Zr	–44	–0.222	–3.629	3.945	–

Согласно литературным данным [2–8], твердые растворы в ВЭСах AlNbTiVZr образуются при значениях $\delta \leq 6.6$; $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль, $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ Дж/моль · К [3]. Равным образом, при рассмотрении высокоэнтропийных сплавов учитывается энтропийный фактор, и вводится обобщенный термодинамический параметр Ω [8], который выступает в качестве достаточно достоверного “инструмента” для разделения между образованием твердых растворов или интерметаллидных фаз в многокомпонентных системах [3].

1.4. Параметр Ω определяется как фактор энтропии времени перемешивания для средней температуры плавления элементов по энтальпии смешения.

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{mix}}},$$

где T_m – температура плавления многокомпонентной системы.

При высоком значении параметра Ω ($\Omega \geq 1.1$ [12]) и малой величине δ_r ($\delta_r < 6.6$) формируются твердые растворы в ВЭСах [3, 4].

1.5. Температура плавления многокомпонентной системы находится из выражения

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i,$$

где $(T_m)_i$ – температура плавления i -компонента системы.

По правилу Юм-Розери [5, 13, 14], число валентных электронов (Valence Electron Count или VEC) предсказывает тип кристаллической решетки. Так, при $\text{VEC} \geq 8.0$ – формируется однофазная ГЦК структура; при $6.87 \leq \text{VEC} < 8.0$ – ОЦК и ГЦК фазы сосуществуют вместе; при $\text{VEC} < 6.87$ – наблюдается однофазная ОЦК структура [1, 11].

1.6. Концентрация валентных электронов (VEC) рассчитывается по формуле:

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i,$$

где $(\text{VEC})_i$ – концентрация валентных электронов i -го элемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпии смешения бинарных систем ΔH_{ij} , рассчитанные по теории Миедемы, представлены в табл. 1. Дополнительную информацию для расчета брали из [11–15].

Атомный радиус (r), концентрация валентных электронов (VEC), температура плавления (T_m) составляющих элементов сплава AlNbTiVZr приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики составляющих элементов [13–15]

Элемент	Al	Nb	Ti	V	Zr
$r, \text{Å}$	1.43	1.43	1.45	1.31	1.59
VEC	3	5	4	5	4
T_m, K	933.3	2750	1941	2183	2128

Таблица 3. Рассчитанные параметры ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , T_m и Ω и VEC

Сплав	$-\Delta H_{\text{mix}},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{mix}},$ Дж/моль · К	$\delta_r, \%$	T_m, K	Ω	VEC	Мольная доля Zr	Мольные доли Al, Nb, Ti, V
AlNbTiVZr _{0,25}	16.65	12.69	4.89	1960	1.49	4.23	0.059	0.235
AlNbTiVZr _{0,5}	17.05	13.14	5.52	1969	1.52	4.22	0.111	0.222
AlNbTiVZr	17.36	13.37	6.18	1987	1.53	4.20	0.200	0.200
AlNbTiVZr _{1,25}	17.33	13.34	6.39	1990	1.53	4.18	0.238	0.190

Как видно из табл. 3, результаты вычислений для сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$) значений параметров δ_r и ΔH_{mix} и ΔS_{mix} удовлетворяют условиям $\delta_r \leq 6.6$; $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль; $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ Дж/моль · К [3], что указывает на вероятность образования неупорядоченного твердого раствора.

Также на возможность образования твердого раствора вместо Al-содержащих интерметаллидов указывают (табл. 3) значения рассчитанных параметров $\delta < 6.4$ и $\Omega = 1.49-1.53$ ($\delta < 6.6$ и $\Omega > 1.1$ – критерии образования твердого раствора [12]) и VEC близкого к 4.2 (VEC < 6.87 [9]). Величина концентрации валентных электронов свидетельствует о большей вероятности формирования твердых растворов с ОЦК-решеткой во всех исследуемых композициях и изменение концентрации циркония на это не влияет.

Расчеты критериев фазообразования и термодинамических параметров дополнили построением бинарных фазовых диаграмм (рис. 1) методом CALPHAD с помощью программы Thermo-Calc-2019a и базы данных – TCBIN, которые позволяют выявить возможность образования одно- и многофазных структур при формировании исследуемого сплава AlNbTiVZr. Титан и цирконий (IV группа) так же, как и ниобий и ванадий (V группа), характеризуются уникальными свойствами бинарных состояний – имеют полную растворимость друг в друге [2]. При этом, Zr и Ti, так же, как и Nb и V, существуют в ОЦК-фазе в области высоких температур (до 1600°C) и во всем твердотельном диапазоне (до 2000°C), соответственно (рис. 1а, 1б). Во многих ОЦК-металлах Al растворим и может стабилизировать неупорядоченную структуру ОЦК-типа [1]. Эта комбинация элементов демонстрирует сильные тенденции к упорядочению из-за присутствия Al, а также демонстрирует тенденции разделения из-за положительных параметров взаимодействия между Zr и Nb и между Ti и Nb. При этом, добавление

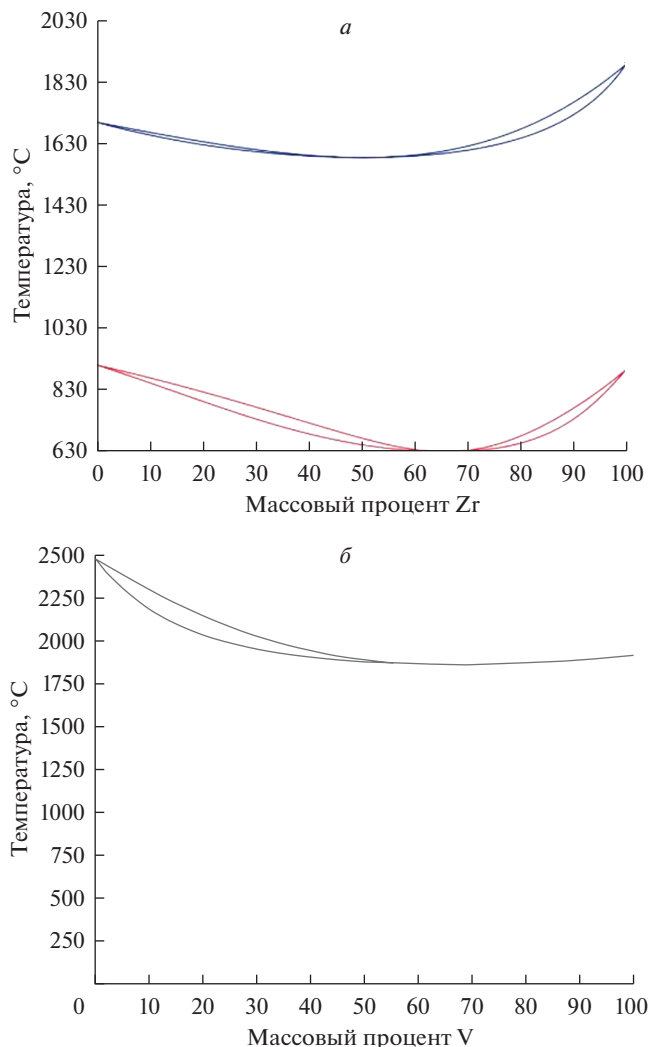


Рис. 1. Бинарные фазовые диаграммы систем: *a* – Ti–Zr, *б* – Nb–V, *в* – Al–Zr, *г* – Ti–Al.

алюминия как в цирконий, так и в титан также способствует образованию не только фаз ОЦК-типа, но и интерметаллических соединений [2, 4] (рис. 1*в*, 1*г*). Однако следует ожидать, что при подборе необходимых условий синтеза в исследуемых сплавах эквиатомного состава количество интерметаллидов в виде алюминидов Zr и Ti (а также возможных соединений с V и Nb) должно быть незначительным. Высказанные предположения подтвердилось при проведении пробного алюминотермического получения опытного образца сплава AlNbTiVZr в лабораторной электропечи. Как видно из дифрактограммы на рис. 2, даже при избыточном содержании в сплаве алюминия (табл. 4) основной фазой является твердый раствор Zr–Nb–V, а доля образовавшихся интерметаллидов в виде AlTi и Al₃Ti составляет менее 20% и не является преобладающей. Следует также отметить, что точность количественной оценки фаз в РФА составляет около 5%. Поэтому часть алюминия, не обозначенная на дифрактограмме след-

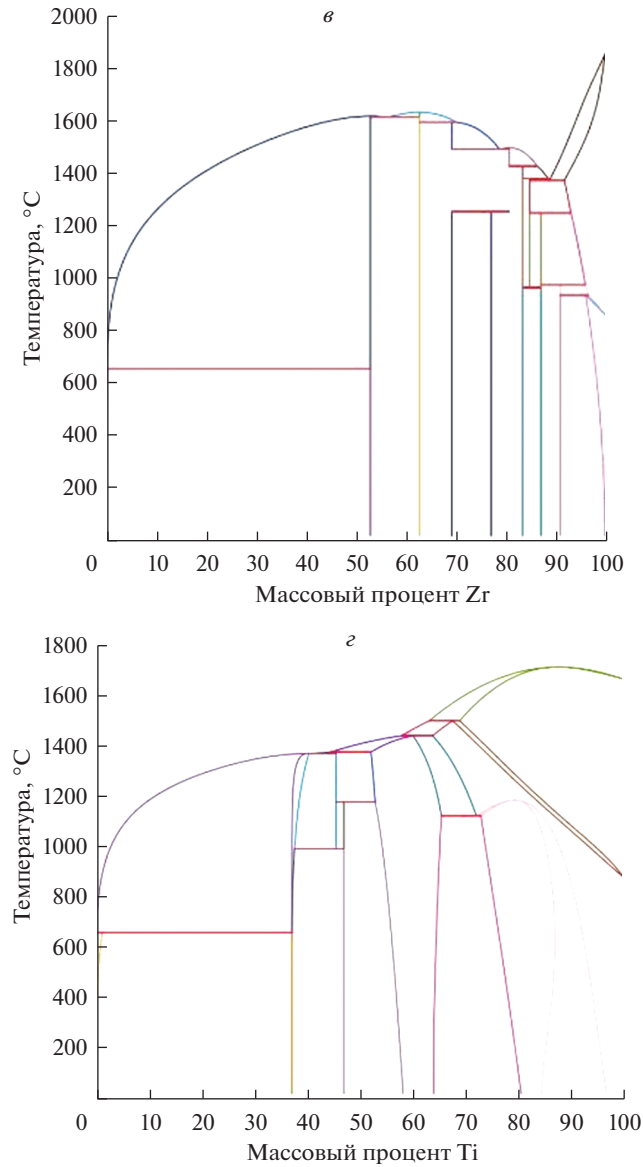


Рис. 1. Окончание.

ствии малого количества, может быть растворена в элементарном виде в фазе Zr–Nb–V, а часть находится в виде известных устойчивых интерметаллических соединений Al_3V , Al_3Nb , Al_3Zr .

Таблица 4. Химический анализ сплава $AlNbTiVZr$ (ат. %) после переплава в инертной атмосфере

Сплав	Al	Nb	Ti	V	Zr
$AlNbTiVZr$	53.2	9.1	14.5	16.3	6.8

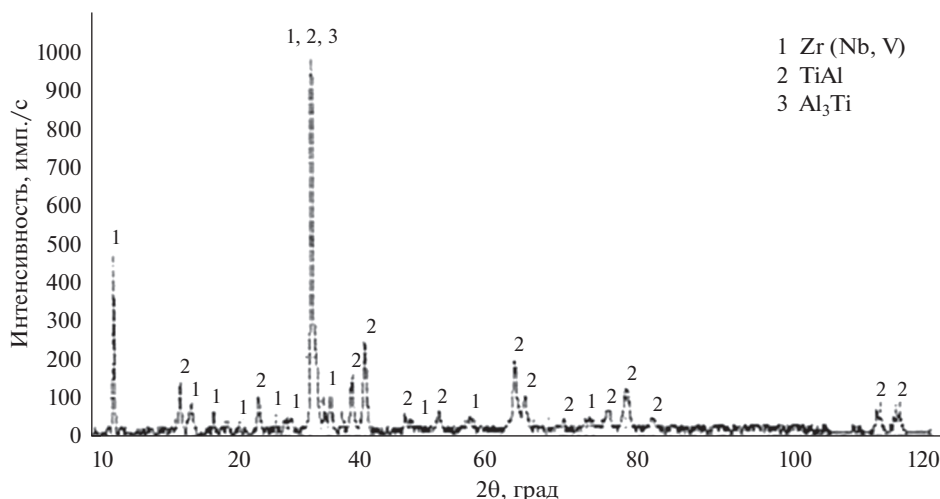


Рис. 2. Дифрактограмма сплава AlNbTiVZr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена термодинамическая возможность образования неупорядоченного однофазного твердого раствора со структурой ОЦК-типа при синтезе высокоэнтропийных сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$). В исследованном диапазоне составов изменение содержания циркония не отразилось на формировании типа решетки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang X., Zhang Y., Liaw B. Microstructure and compression properties of high-entropy alloys NbTiVTaAl_x // *Procedia Engineering*. 2012. **36**. P. 292–298.
2. Yurchenko N.Yu., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0–1.5$) high-entropy alloys // *Materials Science & Engineering*. 2017. **A704**. P. 82–90.
3. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S., Singh S., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy // *Scripta Materialia*. 2016. **124**. P. 146–150.
4. Sun X., Zhang H., Lu S., Ding X., Wang Y., Vitos L. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles // *Acta Materialia*. 2017. **140**. P. 366–374.
5. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G., Liaw P.K., Tang Z., Cheng Y.Q., Gao M.C. *MRS Commun.* 4.57, 2014.
6. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. *Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>
7. Yang X., Zh. Yong. // *Materials Chem. and Phys.* 2012. **132**. P. 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>
8. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. // *J. Appl. Phys.* 2011. **109**. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
9. Krasikov S.A., Agafonov S.N., Chentsov V.P., Zhilina E.M. Influence of phase formation on the interphase interactions during the aluminothermic reduction of zirconium from its dioxide // *Russian Metallurgy*. 2015. № 8. P. 615–618.
10. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the phase formation during the metalothermic interaction of aluminum with titanium dioxide // *Russian Metallurgy*. 2019. № 2. P. 85–89.
11. Debski A., Debski R., Gąsior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014. **59**. № 4. P. 1337–1343.

12. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // Entropy. 2013. **15**. P. 4504–4519.
13. The periodic table of the elements by WebElements. <https://www.webelements.com/>.
14. Температура кипения и плавления металлов. Температура плавления стали. <http://thermalfinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-temprovodnost>.
15. Мишенина Л.Н., Шелковников В.В. Атомные радиусы. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/AtomicRadius/>.

THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE FORMATION OF A HIGH-ENTROPY ALLOY Al–Nb–Ti–V–Zr

Yu. A. Mityushova¹, A. F. Gibadullina², E. M. Zhilina¹, A. S. Russkih¹, S. A. Krasikov¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

High-entropy alloys (HEA) are the subject of interest for many scientific researchers, more than 200 thousand publications are currently known on the HEA topic, and their number is growing every day. Particular interest in HEA is caused by the features of their formation and structure, as well as the properties that such alloys possess. Predicting the formation of the structure of high entropy alloys is an important task that will allow obtaining information about new systems without resorting to a complex and expensive experiment. At the moment, there are 2 basic approaches to forecasting the possible phase composition of HEA in the world. The first involves the use of phenomenological parameters based on the Hume-Rothery criteria and thermodynamic quantities, the second—thermodynamic modeling. In the present work, the probability for the existence of the AlNbTiVZr_x system ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$) as a high entropy alloy will be considered from a theoretical point of view. HEA are singled out in a special group, since the processes of structure and phase formation in them, as well as the diffusion mobility of atoms, the mechanism of the formation of mechanical properties, and thermal stability differ significantly from similar processes in traditional alloys. The main feature of HEA is the formation of a single-phase thermodynamically stable and high-strength solid substitution solution mainly with an fcc or bcc lattice. In this work, the prediction of a possible phase composition is considered on the example of alloys of the following compositions AlNbTiVZr_{0.25}, AlNbTiVZr_{0.5}, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr_{1.25}. The calculations of the phenomenological parameters are performed, the boundary conditions that determine the stability and type of phases are identified. Binary phase diagrams were constructed using the CALPHAD method, which shows the formation of single-phase structures that can be formed in the AlNbTiVZr alloy under study. According to the results of studies, it was found that most likely AlNbTiVZr-based alloys are disordered single-phase solid solutions with a bcc type structure.

Keywords: high-entropy alloys, thermodynamic parameters, phase formation

REFERENCES

1. Yang X., Zhang Y., Liaw B. Microstructure and compression properties of high-entropy alloys NbTiVTaAl_x // Procedia Engineering. 2012. **36**. P. 292–298.
2. Yurchenko N.Yu., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0–1.5$) high-entropy alloys // Materials Science & Engineering. 2017. **A704**. P. 82–90.
3. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S., Singh S., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy // Scripta Materialia. 2016. **124**. P. 146–150.
4. Sun X., Zhang H., Lu S., Ding X., Wang Y., Vitos L. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles // Acta Materialia. 2017. **140**. P. 366–374.
5. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G., Liaw P.K., Tang Z., Cheng Y.Q., Gao M.C. MRS Commun. 4.57, 2014.
6. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.

7. Yang X., Zh. Yong. // *Materials Chem. and Phys.* 2012. **132**. P. 233–238.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
8. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. // *J. Appl. Phys.* 2011. **109**. 103505.
<https://doi.org/10.1063/1.3587228>
9. Krasikov S.A., Agafonov S.N., Chentsov V.P., Zhilina E.M. Influence of phase formation on the interphase interactions during the aluminothermic reduction of zirconium from its dioxide // *Russian Metallurgy*. 2015. № 8. P. 615–618.
10. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the phase formation during the metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide // *Russian Metallurgy*. 2019. № 2. P. 85–89.
11. Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014. **59**. № 4. P. 1337–1343.
12. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // *Entropy*. 2013. **15**. P. 4504–4519.
13. The periodic table of the elements by WebElements. <https://www.webelements.com/>.
14. Boiling and melting points of metals. <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-teploprovodnost>.
15. Mishenina L.N., Shelkovnikov V.V. Atomic radius. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/AtomicRadius/>.