

УДК 620.178.152:669.265.295

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА К ДИФФУЗИОННЫМ МЕХАНИЗМАМ ДЕФОРМАЦИИ В ОДНОФАЗНЫХ ОЦК-ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВАХ ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА

(получена 25.06.2014, принята в печать 21 июля 2014)

С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский, А.Л.Еременко

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина*

Для многокомпонентных однофазных высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава с ОЦК кристаллической решеткой (ОЦК-ВЭСов), подвергнутых кратковременному индентированию в интервале температур 20-900 °С, на основе анализа полученных экспериментальных данных и сопоставления их с расчетными данными установлено следующее.

Имеется соответствие между знаком интегральной энтальпии смешения элементов сплава  $\Delta H$  (положительная или отрицательная) и гомологической температурой перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{гом}} = T_{\text{дифф}}/T_{\text{сол}}$  (здесь  $T_{\text{дифф}}$  и  $T_{\text{сол}}$  – абсолютные значения температур, соответственно, перехода к диффузионным механизмам деформации и температуры солидус сплава). Для сплавов с  $\Delta H \geq 0$  величина  $T_{\text{гом}} < 0,5$ ; для сплавов с  $\Delta H < 0$  величина  $T_{\text{гом}} \approx 0,5$ , т. е.  $T_{\text{дифф}}/T_{\text{сол}} \approx 0,5$ . Это экспериментально установленное соотношение для сплавов с отрицательной интегральной энтальпией смешения позволяет рассчитать температуру перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{дифф}}$  с использованием только одной величины – температуры солидус:  $T_{\text{дифф}} \approx 0,5 \cdot T_{\text{сол}}$ . При этом величина  $T_{\text{сол}}$  сплава может быть определена не только экспериментально, но и предложенным в работе способом.

Величину температуры перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{дифф}}$  следует рассматривать как область температур, ниже которой преобладают дислокационные механизмы деформации, выше – диффузионные.

**Ключевые слова:** однофазные высокоэнтропийные сплавы; диффузионные механизмы деформации; интегральная энтальпия смешения; температура солидус.

## ESTIMATION OF TRANSITION TEMPERATURE TO DIFFUSION DEFORMATION MECHANISMS IN SINGLE-PHASE BCC- HIGH ENTROPY ALLOYS OF EQUIATOMIC COMPOSITION

S.A. Firstov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, E.P. Pechkovsky, A.L. Eremenko

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kiev, Ukraine*

An analysis of the experimental data obtained by short-time indentation tests at temperatures from 20 to 900 °C of multicomponent single-phase high-entropy alloys of equiatomic composition with BCC crystalline lattice (BCC-HEAs) together with corresponding calculations allows formulating important conclusions.

There is a correspondence between sign of integrated enthalpy of mixture of elements for alloy  $\Delta H$  (positive or negative) and homologous temperature of transition to diffusion deformation mechanisms  $T_{\text{гом}} = T_{\text{дифф}}/T_{\text{сол}}$  (here  $T_{\text{дифф}}$  and  $T_{\text{сол}}$  - absolute values of temperatures, respectively, transition to diffusion deformation mechanisms and solidus temperature of alloy). For alloys with  $\Delta H = 0$  value  $T_{\text{гом}} < 0,5$ ; for alloys with  $\Delta H < 0$  value  $T_{\text{гом}} \approx 0,5$ , i.e.  $T_{\text{дифф}}/T_{\text{сол}} \approx 0,5$ . This experimentally established ratio for alloys with negative integrated mixture enthalpy allows to calculate temperature

transition to diffusion deformation mechanisms  $T_{diff}$  with use only one value - solidus temperature:  $T_{diff} \approx 0,5 \cdot T_{sol}$ . Thus value  $T_{sol}$  of an alloy can be determined not only experimentally, but also the way suggested in this work.

A value of temperature transition to diffusion deformation mechanisms  $T_{diff}$  represent actually a certain interval of temperatures, is lower which prevail dislocation deformation mechanisms, is higher - diffusion.

**Key words:** single-phase high-entropy alloys; diffusion deformation mechanisms; integrated enthalpy of mixture; solidus temperature.

## 1. Введение

При нагружении материала в температурно-деформационной области протекания диффузионных процессов, которые характеризуются высоким значением энергии термической активации перемещения дефектов кристаллического строения, в частности, вакансий, происходит резкая интенсификация его разупрочнения. В связи с этим является актуальным установление характеристик материала, которые при определенных значениях обуславливают переход материала от дислокационных механизмов деформации к диффузионным. Выявление этих характеристик, определение их значений экспериментальным или расчетным способом, а также установление их связи с температурой перехода к диффузионным механизмам деформации может быть, с одной стороны, некоторым дополнением в установлении особенностей высокотемпературной деформации ВЭСов, а с другой, - облегчить выбор требуемых режимов термомеханической обработки и условий их эксплуатации.

Одной из наиболее важных характеристик, определяющих возможность образования многокомпонентных однофазных ВЭСов, представляющих собой твердые растворы замещения, является интегральная энтальпия смешения элементов – преимущественно в области отрицательных значений: от +5 кДж/моль до -15 кДж/моль [1].

С другой стороны, известно [2], что в таких сплавах диффузия осуществляется по вакансионному механизму, т. е. взаимодействие между атомами происходит через посредство вакансий. Одним из факторов, определяющих облегчение или затруднение протекания диффузии атомов разнородных элементов в сплаве является изменение его теплосодержания, которое произошло при смешении элементов. А именно, если теплосодержание возросло, уменьшается энергия взаимодействия (связи) разнородных атомов между собой (положительная энтальпия смешения). Если теплосодержание снизилось, соответственно возросла энергия взаимодействия (связи) разнородных атомов между собой (отрицательная энтальпия смешения).

В случае положительной энтальпии смешения элементы атомы сплава легче покидают свои места в кристаллической решетке и быстрее перемещаются (по сравнению с самостоятельным элементом), т. е. скорость диффузии по вакансионному механизму возрастает. В случае отрицательной энтальпии смешения элементы атомы сплава труднее покидают свои места в кристаллической решетке и медленнее перемещаются, т. е. скорость диффузии по вакансионному механизму снижается.

Роль деформации сплава применительно к вакансионному механизму диффузии атомов элементов проявляется в том, что она способствует дополнительному увеличению количества вакансий [2].

В области температур, где преобладающими являются дислокационные механизмы деформации, энергия термической активации перемещения дислокаций оказывается недостаточной для того, чтобы создать необходимое количество пересечений дислокаций, требуемых для образования значительного дополнительного количества вакансий, обеспечивающих диффузионные механизмы деформации. Это означает, что при таком значении энергии термической активации сила связи между атомами в решетке остается еще значительной и, следовательно, скорость их диффузионного перемещения, а также недостаточное количество вакансий не обеспечивают протекание деформации сплава по диффузионному механизму.

При повышении температуры деформации в область проявления диффузионных механизмов, где энергия термической активации может увеличиться в 5-10 раз [2], становится преимущественным участие в деформации значительно возросшего количества вакансий. Это происходит как за счет снижения силы связи между атомами в решетке и, значит, увеличения скорости их диффузионного перемещения, так и за счет резкого увеличения числа взаимных пересечений дислокаций.

Сплавы с положительной энтальпией смешения, у которых повышенное теплосодержание и скорость

диффузии атомов элементов, обладают значительной величиной энергии термической активации перемещения вакансий при деформации, а также резко возросшим количеством вакансий. Эти факторы дополнительно интенсифицируют диффузионные процессы в сплаве, что может проявиться в снижении температуры перехода к диффузионным механизмам деформации.

Для сплавов с отрицательной энтальпией смешения – наоборот. У них теплосодержание пониженное и диффузионные процессы замедлены. Значит, для того, чтобы осуществить переход к диффузионным механизмам деформации потребуется более высокая температура, необходимая для достижения требуемой величины энергии термической активации перемещения вакансий и, кроме того, обеспечивающая значительное возрастание количества вакансий. В результате для таких сплавов температура перехода к диффузионным механизмам деформации становится повышенной.

В связи с такой ситуацией интересно было сопоставить значения интегральной энтальпии смешения элементов в однофазных ОЦК-ВЭСх эквимолярного состава  $\Delta H$  с температурным интервалом действия дислокационных механизмов деформации  $\Delta T_{\text{дисл}}$  и температурой перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{диф}}$ .

## 2. Материалы и методы

Изучены семь литых однофазных ОЦК-ВЭСх эквимолярного состава, каждый из которых представляет собой твердый раствор замещения. Сплавы включают 5 элементов IV-VI групп Периодической системы (один сплав содержит 6 элементов), а также Al и Re (Табл. 1-4).

Сплавы получены путем охлаждения расплавов со скоростью 100-200 °С/сек. Плавнение шихты массой 100 г производилось в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине в лунке, имеющей геометрию полусферы. Полученные слиточки переплавлялись 7-8 раз для гомогенизации состава.

Определение температурного интервала протекания дислокационных механизмов деформации и температуры перехода к диффузионным механизмам деформации в изученных сплавах выполняли экспериментально – методом термоактивационного анализа температурной зависимости твердости в интервале температур 20-900 °С (индентор – пирамида Виккерса, нагрузка  $P = 1$  кг, время выдержки под нагрузкой – 1 мин.) по методу [3] (Табл. 1, Рис. 1-3).

Для каждого сплава вычисляли величину интегральной (результатирующей) энтальпии смешения элементов  $\Delta H$  как среднеарифметическое значение энтальпий смешения всех пар элементов в сплаве; значения энтальпии смешения пар элементов взяты из работы [1]. Для изученных сплавов эта величина изменяется в пределах от +0,20 кДж/моль до -8,70 кДж/моль (Табл. 2).

В качестве температуры начала плавления сплава была выбрана температура солидус  $T_{\text{сол}}$ , величину которой определяли расчетным способом по методу [4] (Табл. 3).

## 3. Проведение эксперимента и расчетов. Результаты

### 3.1. Определение температуры перехода от дислокационных механизмов деформации к диффузионным

Определение температурного интервала протекания дислокационных механизмов деформации и температуры перехода к диффузионным механизмам деформации в изученных сплавах выполняли экспериментально, как отмечалось выше, методом термоактивационного анализа температурной зависимости твердости (Рис. 1-3, Табл. 1).

В соответствии с методом [3] величина твердости представляется в виде:

$$HV = AT^{1/3} \exp(U/3kT) \quad (1)$$

Здесь  $HV$  – твердость, ГПа;  $T$  – температура, К;  $k = 8,61 \cdot 10^{-5}$  эВ/К – постоянная Больцмана;  $U$  – энергия

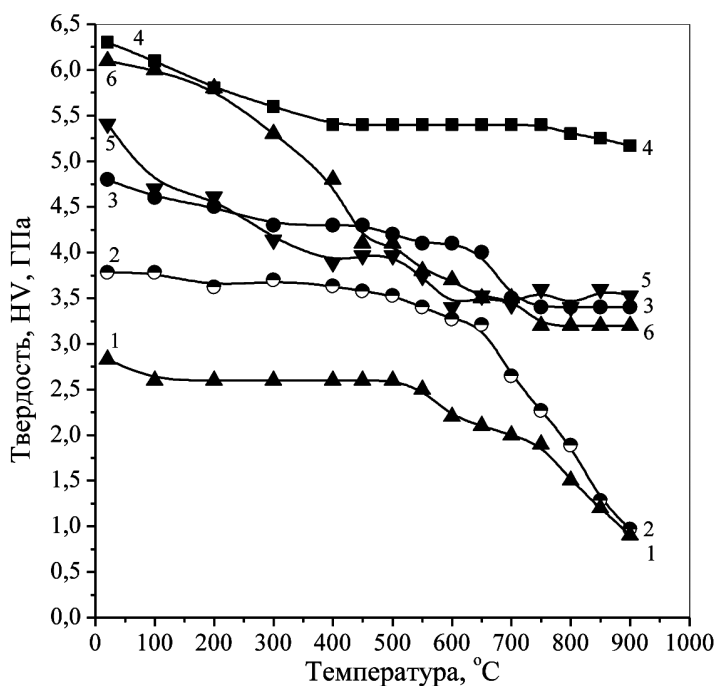


Рис. 1. Температурные зависимости твердости однофазных ОЦК-ВЭСов экиатомного состава (Пирамида Виккерса,  $P = 9,8 \text{ Н}$ , время выдержки под нагрузкой 1 мин,  $T = 20\text{-}900^\circ\text{C}$ ). Цифры у кривых – номера сплавов (Табл. 1).

Fig. 1. Temperature dependences of hardness single-phase BCC-HEAs equiatomic structure (Vickers Pyramid,  $P = 9,8 \text{ N}$ , time of endurance under loading of 1 minute,  $T = 20\text{-}900^\circ\text{C}$ ). Figures at curves - numbers of alloys (Table 1).

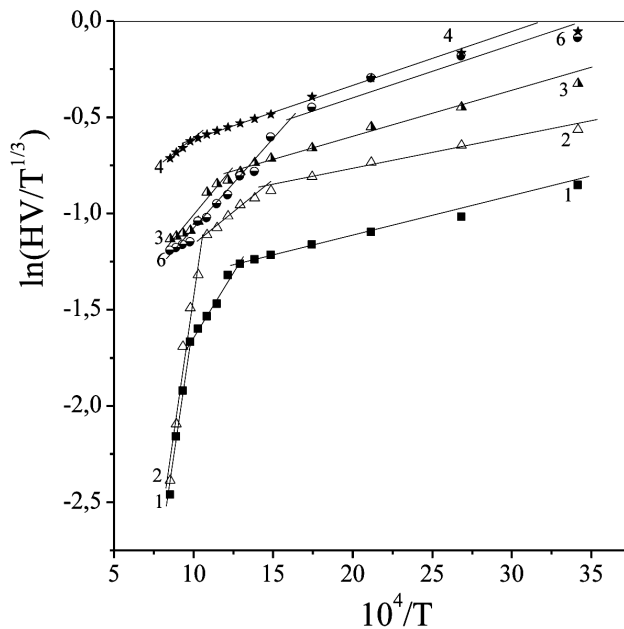


Рис. 2. Температурные зависимости твердости однофазных ОЦК-ВЭСов экиатомного состава (см. рис. 1), представленные в координатах  $\ln(HV/T^{1/3}) - 10^4/T$  для выполнения термоактивационного анализа: определение температурных интервалов протекания дислокационных и диффузионных механизмов деформации. Цифры у кривых – номера сплавов (Табл. 1).

Fig. 2. Temperature dependences of hardness single-phase BCC-HEAs equiatomic structure (see Fig. 1), submitted in coordinates  $\ln(HV/T^{1/3}) - 10^4/T$  for performance thermosetting analysis: definition of temperature intervals of course dislocation and diffusion deformation mechanisms. Figures at curves - numbers of alloys (Table 1).

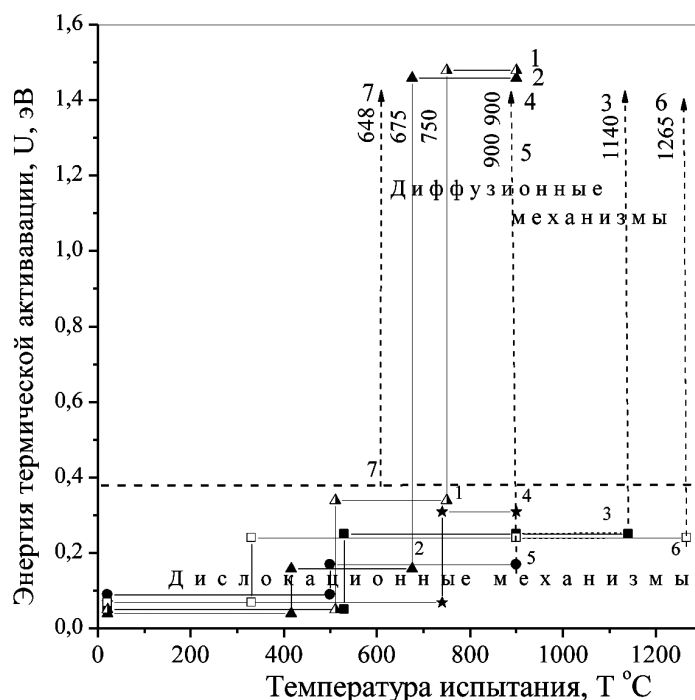


Рис. 3. Температуры перехода в однофазных ОЦК-ВЭСов от дислокационных механизмов деформации к диффузионным  $T_{diff}$  °С, установленные экспериментально (сплавы №1, 2), экспериментально-расчетным способом (сплавы №3-6), а также путем расчета (сплав №7) (Табл. 1, 4). Цифры 1-7 – номера сплавов. Числа у сплавов – температуры перехода  $T_{diff}$  °С.

Fig. 3. Temperatures of transition in single-phase BCC-HEAs from dislocation deformation mechanisms to diffusion  $T_{diff}$  °С, established experimentally (alloys №1, 2), experimental - calculated way (alloys №3-6), and also by calculation (an alloy №7) (Table 1, 4). Figures 1-7 - numbers of alloys. Numeral at alloys - transition temperatures  $T_{diff}$  °С.

термической активации перемещения дефектов кристаллической решетки (дислокации, вакансии), эВ; А – параметр, характеризующий силовую компоненту внешнего термо-силового воздействия на материал, точнее, величину напряжения, которое обуславливает направленное движение термоактивированных элементов структуры (дислокаций, вакансий, атомов), т. е. обеспечивает пластическую деформацию материала, ГПа/К<sup>1/3</sup>.

Зависимости HV – Т (Рис. 1) перестраиваются в координатах  $\ln(HV/T^{1/3}) - 10^4/T$  (Рис. 2). В таком виде кривая твердости представляет собой набор прямолинейных участков, каждый из которых отвечает определенному механизму деформации и характеризуется температурами начала и окончания его протекания. В температурном интервале одного прямолинейного участка величина энергии термической активации является постоянной и определяется графо-аналитическим способом с использованием Рис. 2 и выражения (1):

$$U=2,583 \cdot (\Delta \ln(HV/T^{1/3})/\Delta(10^4/T)) \quad (2)$$

По определенной таким способом величине энергии термической активации производится идентификация механизмов деформации в соответствии с известными данными [3] (Рис. 3, Табл. 1). Таким способом определяются температурные интервалы действия дислокационных и диффузионных механизмов деформации и, следовательно, температуры перехода, ниже которых преобладают дислокационные механизмы деформации, а выше – диффузионные. При этом важно не только абсолютное значение величины энергии термической активации U в температурной области действия дислокационных механизмов деформации, но и величина ее возрастания при переходе сплава к диффузионным механизмам деформации – она составляет приблизительно 5-10 раз (Рис. 1-3, Табл. 1).

Таблица 1

Результаты термоактивационного анализа температурной зависимости твердости однофазных ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава в интервале температур 20-900 °С. Значения энергии термической активации  $U$  и силового параметра  $A$  определены без учета атермической компоненты напряжения.

№	Сплав	Характеристики	Значения характеристик и механизмы		
			Дислокационные		Диффузионные
1	TiZrHfNbTa $T^{p_{\text{сол}}} = 1953^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	20-510	510-750	750-900
		$T/T_{\text{сол}}$	0,13-0,35	0,35-0,46	0,46-0,53
		$U, \text{эВ}$	0,05	0,34	1,48
		$A \cdot 10^3, \text{ГПа/К}^{1/3}$	220	50	0,7
2	TiZrVNbTa $T^{p_{\text{сол}}} = 1971^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	20-415	415-675	675-900
		$T/T_{\text{сол}}$	0,13-0,33	0,33-0,43	0,43-0,54
		$U, \text{эВ}$	0,04	0,16	1,46
		$A \cdot 10^3, \text{ГПа/К}^{1/3}$	320	150	1,6
3	VNbTaMoW $T^{p_{\text{сол}}} = 2555^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	20-530	530-900	-
		$T/T_{\text{сол}}$	0,10-0,28	0,28-0,41	-
		$U, \text{эВ}$	0,05	0,25	-
		$A \cdot 10^3, \text{ГПа/К}^{1/3}$	360	130	-
4	VNbTaCrMo $T^{p_{\text{сол}}} = 2051^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	20-740	740-900	900 и выше
		$T/T_{\text{сол}}$	0,13-0,44	0,44-0,50	0,5 и выше
		$U, \text{эВ}$	0,07	0,31	-
		$A \cdot 10^3, \text{ГПа/К}^{1/3}$	410	170	-
5	AlTiVNbCrMo $T^{p_{\text{сол}}} = 2059^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	20-500	500-900	900 и выше
		$T/T_{\text{сол}}$	0,15-0,33	0,33-0,50	0,5 и выше
		$U, \text{эВ}$	0,09	0,17	-
		$A \cdot 10^3, \text{ГПа/К}^{1/3}$	270	190	-
6	NbTaMoWRe $T^{p_{\text{сол}}} = 2803^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	20-330	330-900	-
		$T/T_{\text{сол}}$	0,10-0,26	0,26-0,38	-
		$U, \text{эВ}$	0,07	0,24	-
		$A \cdot 10^3, \text{ГПа/К}^{1/3}$	380	130	-

Механизмы деформации изученных однофазных ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава в интервале температур 20-900 °С:

-  $U = 0,04-0,09 \text{ эВ}$ ;  $A \cdot 10^3 = 220-410 \text{ ГПа/К}^{1/3}$  – скольжение краевых компонент дислокаций в своих плоскостях, активированное силовым фактором.

-  $U = 0,16-0,34 \text{ эВ}$ ;  $A \cdot 10^3 = 50-190 \text{ ГПа/К}^{1/3}$  – поперечное скольжение винтовых компонент дислокаций, активированное термическим фактором – дислокационный механизм.

-  $U = 1,46-1,48 \text{ эВ}$ ;  $A \cdot 10^3 = 0,7-1,6 \text{ ГПа/К}^{1/3}$  – переползание краевых компонент дислокаций с помощью вакансий, образовавшихся вдоль всей линии дислокации в результате пересечения с другими дислокациями, и последующее их перемещение вдоль линии дислокации, сопровождаемое миграцией вакансий – диффузионный механизм.

В то же время из Таблицы 1 видно, что силовым параметром активации направленного движения дефектов  $A$

$$A = HV / (T^{1/3} \exp(U/3kT)) \quad (2a)$$

также как и энергия термической активации, отражает переход от дислокационных механизмов деформации к диффузионным, являясь при этом очень чувствительной характеристикой. Его величина, как и следовало ожидать, снижается, и снижается очень резко – на уровне двух порядков величины.

Таким образом, идентификация механизмов деформации изученных ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава методом термоактивационного анализа температурной зависимости твердости показала, что в сплавах №1 и №2 переход от дислокационных механизмов деформации к диффузионным осуществляется в интервале температур 20-900 °С, т. е. в них температура перехода определена непосредственно экспериментально (Рис. 1-3, Табл. 1). В то время как в остальных сплавах при температуре 900 °С еще имеет место преобладающее действие дислокационных механизмов деформации.

### 3.2. Расчет величины интегральной энтальпии смешения элементов в сплаве

Для каждого сплава вычисляли величину интегральной (результатирующей) энтальпии смешения элементов  $\Delta H$  как среднеарифметическое значение энтальпий смешения всех пар элементов в сплаве (Табл. 2); значения энтальпии смешения пар элементов взяты из работы [1]. Как видно, для изученных сплавов эта величина изменяется в пределах от +0,20 кДж/моль до -8,70 кДж/моль.

Таблица 2

### Расчет интегральной энтальпии смешения элементов $\Delta H$ (кДж/моль) в однофазных ОЦК-ВЭСах эквиатомного состава.

#### Значения энтальпии смешения пар элементов взяты из работы [1].

Ti-Zr-Hf-Nb-Ta №1		Ti-Zr-V-Nb-Ta №2		V-Nb-Ta-Mo-W №3		V-Nb-Ta-Cr-Mo №4		Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo №5		Nb-Ta-Mo-W-Re №6		Ti-Zr-V-Nb-Cr №7	
Пара	$\Delta H$	Пара	$\Delta H$	Пара	$\Delta H$	Пара	$\Delta H$	Пара	$\Delta H$	Пара	$\Delta H$	Пара	$\Delta H$
Ti-Zr	0	Ti-Zr	0	V-Nb	-1	V-Nb	-1	Al-Ti	-30	Nb-Ta	0	Ti-Zr	0
Ti-Hf	0	Ti-V	-2	V-Ta	-1	V-Ta	-1	Al-V	-16	Nb-Mo	-6	Ti-V	-2
Ti-Nb	+2	Ti-Nb	+2	V-Mo	0	V-Cr	-2	Al-Nb	-18	Nb-W	-8	Ti-Nb	+2
Ti-Ta	+1	Ti-Ta	+1	V-W	-1	V-Mo	0	Al-Cr	-10	Ta-Mo	-5	Ti-Cr	-7
Zr-Hf	-17	Zr-V	-4	Nb-Ta	0	Nb-Ta	0	Al-Mo	-5	Ta-W	-7	Zr-V	-4
Zr-Nb	+4	Zr-Nb	+4	Nb-Mo	-6	Nb-Cr	-7	Ti-V	-2	Mo-W	0	Zr-Nb	+4
Zr-Ta	+3	Zr-Ta	+3	Nb-W	-8	Nb-Mo	-6	Ti-Nb	+2	Nb-Re	-26	Zr-Cr	-41
Hf-Nb	+4	V-Nb	-1	Ta-Mo	-5	Ta-Cr	-7	Ti-Cr	-7	Ta-Re	-24	V-Nb	-1
Hf-Ta	+3	V-Ta	-1	Ta-W	-7	Ta-Mo	-5	Ti-Mo	-4	Mo-Re	-7	V-Cr	-2
Nb-Ta	0	Nb-Ta	0	Mo-W	0	Cr-Mo	0	V-Nb	-1	W-Re	-4	Nb-Cr	-7
$\Sigma$	0	$\Sigma$	+2	$\Sigma$	-29	$\Sigma$	-29	V-Cr	-2	$\Sigma$	-87	$\Sigma$	-58
Среднее	0	Среднее	+0,20	Среднее	-2,90	Среднее	-2,90	V-Mo	0	Среднее	-8,7	Среднее	-5,8
								Nb-Cr	-7				
								Nb-Mo	-6				
								Cr-Mo	0				
								$\Sigma$	-106				
								Среднее	-7,07				

### 3.3. Расчет температуры солидус сплава

В качестве температуры начала плавления сплава была выбрана температура солидус  $T_{\text{сол}}$ , величину которой определяли расчетным способом по методу [4] (Табл. 3).

В основу способа положено предположение, что  $T_{\text{сол}}$  однофазного ОЦК-ВЭСа эквиатомного состава в наибольшей мере определяется температурой плавления самого тугоплавкого ОЦК-металла в его составе, как активного элемента в формировании ОЦК-фазы. Суть способа состоит в следующем. По результатам величин снижения температуры плавления тугоплавкого металла по линии солидус под влиянием каждого из остальных элементов сплава определялась величина результирующего снижения. Разность между температурой плавления тугоплавкого металла и величиной результирующего снижения его температуры солидус принималась как температура солидус сплава.

Пошаговая методика и результаты расчета температуры солидус сплавов представлены в Таблице 3.

Для каждого металла в сплаве (в 5-ти компонентном сплаве его доля составляет 20 ат. %) по двойным диаграммам состояния «тугоплавкий металл (80 ат. %)–металл (20 ат. %)» определяется температура солидус пары  $T_{\text{сол}}^{\text{пара}}$ , а также соответствующая ей величина снижения температуры плавления тугоплавкого металла по линии солидус под влиянием каждого металла  $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}}$ .

Таблица 3

Расчет температуры солидус (оС) однофазных ОЦК-ВЭСов эквиатомного состава.  
В каждой паре элементов содержание наиболее тугоплавкого металла составляет 80 ат. %.

№	Состав шихтовой эквиатомный	T <sub>пл</sub> металлов, °С	ПАРА	T <sub>сол</sub> пары, °С	$\Delta T = T_{\text{пл}}^{\text{TM}} - T_{\text{сол}}^{\text{ПАРЫ}}$ , °С	$\Delta T^2$	$\Sigma \Delta T^2$	$\Delta T_{\text{спл}} = (\Sigma \Delta T^2)^{1/2}$	$T_{\text{сол}}^{\text{спл}} = T_{\text{пл}}^{\text{TM}} - \Delta T_{\text{спл}}$
1	Ti-Zr-Hf-Nb-Ta	Ta-3020					1138037	1067	1953
		Nb-2469	Ta80-Nb20	2894	126	15876			
		Hf-2231	Ta80-Hf20	2540	480	230400			
		Zr-1855	Ta80-Zr20	2139	881	776161			
		Ti-1668	Ta80-Ti20	2680	340	115600			
2	Ti-Zr-V-Nb-Ta	Ta-3020					1099481	1049	1971
		Nb-2469	Ta80-Nb20	2894	126	15876			
		Ti-1668	Ta80-Ti20	2680	340	115600			
		V-1910	Ta80-V20	2581	438	191844			
		Zr-1855	Ta80-Zr20	2139	881	776161			
3	V-Ta-Nb-Mo-W	W-3422					751506	867	2555
		Ta-3020	W80-Ta20	3315	107	11449			
		Mo-2623	W80-Mo20	3220	202	40804			
		Nb-2469	W80-Nb20	2960	462	213444			
		V-1910	W80-V20	2725	697	485809			
4	V-Nb-Ta-Cr-Mo	Ta-3020					938961	969	2051
		Mo-2623	Ta80-Mo20	2850	170	28900			
		Nb-2469	Ta80-Nb20	2894	126	15876			
		V-1910	Ta80-V20	2581	438	191844			
		Cr-1863	Ta80-Cr20	2180	840	705600			
5	Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo	Mo-2623					318445	564	2059
		Nb-2469	Mo83-Nb17	2580	43	1849			
		V-1910	Mo83-V17	2450	173	29929			
		Cr-1863	Mo83-Cr17	2350	273	74529			
		Ti-1668	Mo83-Ti17	2400	223	49729			
		Al-660	Mo83-Al17	2220	403	162409			
6	Nb-Ta-Mo-W-Re	W-3422					383161	619	2803
		Re-3180	W80-Re20	3070	352	123904			
		Ta-3020	W80-Ta20	3315	107	11449			
		Mo-2623	W80-Mo20	3220	202	40804			
		Nb-2469	W80-Nb20	2960	462	213444			
7	Ti-Zr-V-Nb-Cr Расчет	Nb-2469					809724	900	1569
		V-1910	Nb80-V20	2240	229	52441			
		Cr-1863	Nb80-Cr20	1650	819	670761			
		Zr-1855	Nb80-Zr20	2200	269	72361			
		Ti-1668	Nb80-Ti20	2350	119	14161			

$$\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}} = T_{\text{пл}}^{\text{TM}} - T_{\text{сол}}^{\text{пара}} \quad (3)$$

Далее, используется известное представление о том, что в масштабе многокомпонентного сплава величина  $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}}$  по отношению к тугоплавкому металлу может рассматриваться как векторная величина [4]. Это означает, что результирующая величина снижения температуры плавления тугоплавкого металла  $\Delta T_{\text{вэс}}^{\text{TM}}$  под влиянием содержащихся в ВЭСе металлов может быть определена как корень квадратный из



суммы квадратов  $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}}$  для всех «тугоплавких» пар сплава (для всех пар сплава с участием самого тугоплавкого ОЦК-металла в сплаве):

$$\Delta T_{\text{ВЭС}}^{\text{TM}} = [(\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}})^2 + (\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}})^2 + \dots + (\Delta T_{\text{пл}}^{\text{TM}})^2]^{1/2} \quad (4)$$

В результате температура начала плавления однофазного ОЦК-ВЭСа эквивалентного состава  $T_{\text{сол}}^{\text{ВЭС}}$  определяется как разность между температурой плавления наиболее тугоплавкого ОЦК-металла в сплаве  $T_{\text{пл}}^{\text{TM}}$  и результирующей величиной ее снижения в сплаве  $\Delta T_{\text{ВЭС}}^{\text{TM}}$ :

$$T_{\text{сол}}^{\text{ВЭС}} = T_{\text{пл}}^{\text{TM}} - \Delta T_{\text{ВЭС}}^{\text{TM}}. \quad (5)$$

Сопоставление расчетных значений величины  $T_{\text{сол}}^{\text{ВЭС}}$  с экспериментальными, полученными методом дифференциального термического анализа, выполнено ранее на аналогичных однофазных ОЦК-ВЭСах эквивалентного состава [5] и показало, что относительное отличие соответствующих значений находится в пределах  $-3\pm 4\%$  (отличие=(эксперимент-расчет)/эксперимент).

#### 4. Обсуждение результатов

Для того, чтобы иметь возможность сопоставить эффект воздействия температуры деформации на ее протекание по диффузионному механизму в изученных однофазных ОЦК-ВЭСах между собой, использовали величину гомологической температуры:

$$T_{\text{гом}} = (T_{\text{дифф}}^{\circ\text{C}} + 273) / (T_{\text{сол}}^{\circ\text{C}} + 273) \quad (6)$$

Здесь  $T_{\text{гом}}$  – гомологическая температура начала интенсивного проявления диффузионных механизмов деформации в сплаве;  $T_{\text{дифф}}^{\circ\text{C}}$  – соответствующая ей конкретная температура, выраженная в градусах Цельсия;  $T_{\text{сол}}^{\circ\text{C}}$  – температура начала плавления сплава (температура солидус).

Оказалось, что сплавы с отрицательной энтальпией смешения начинают проявлять интенсивное протекание диффузионного механизма деформации при температуре  $T_{\text{гом}} \approx 0,5$  (Табл. 1, 4, Рис. 4) и в первом приближении можно принять:

Таблица 4

**Связь характеристик однофазных ОЦК-ВЭСов эквивалентного состава ( $T_{\text{сол}}$ ,  $\Delta H$  и  $T_{\text{дифф}}^{\circ\text{C}}$ ) с механизмами деформации при кратковременном индентировании в интервале температур 20-900 °С**

№ спл	Эквивалентный шихтовой состав однофазного ОЦК-ВЭСа	Температура начала Плавления (солидус) $T_{\text{сол}}$ , °С	Энтальпия смешения, $\Delta H$ кДж/моль	Дислокационные механизмы $\Delta T$ °С $\Delta T_{\text{гом}}$	Температура перехода к дифф. мех. $T_{\text{дифф}}^{\circ\text{C}}$ $T_{\text{гом}}$
1	TiZrHfNbTa	1953	0,00	20-750 0,13-0,46	750 0,46
2	TiZrVNbTa	1971	+0,20	20-675 0,13-0,43	675 0,43
3	VNbTaMoW	2555	-2,90	20-1140 0,10-0,50	1140 0,50
4	VNbTaCrMo	2051	-2,90	20-900 0,13-0,50	900 0,50
5	AlTiVCrNbMo	2059	-7,07	20-900 0,15-0,50	900 0,50
6	NbTaMoWRe	2803	-8,70	20-1265 0,10-0,50	1265 0,50
7-расчет	TiZrVNbCr	1569	-5,80	20-648 0,17-0,50	648 0,50

$$0,5 \approx (T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C} + 273) / (T_{\text{сол}} \text{ } ^\circ\text{C} + 273) \quad (7)$$

Тогда как в сплавах с положительной энтальпией смешения диффузионные механизмы деформации проявляются при более низкой температуре, т. е.  $T_{\text{гом}} < 0,5$  (Табл. 1, 4, Рис. 4).

Таким образом, полученные экспериментальные данные для данного класса ВЭСов показали, что гомологическую температуру деформации  $T_{\text{гом}} = 0,5$ , которой соответствует температура  $T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$ , можно рассматривать как граничную область температур, ниже которой преобладающими механизмами деформации являются дислокационные, выше – диффузионные механизмы деформации. Такое приближение обусловлено тем, что при таком способе определения величины  $T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$  были использованы не только непосредственно экспериментальные данные, но и результаты различных расчетов.

Экспериментально установленное соотношение  $0,5 \approx (T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C} + 273) / (T_{\text{сол}} \text{ } ^\circ\text{C} + 273)$  для сплавов с отрицательной энтальпией смешения позволяет, как видно, рассчитать величину  $T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$  априори, т. е. отпадает необходимость в экспериментальной идентификации диффузионного механизма деформации (определение температуры перехода к нему). Для этого расчетным путем определяется интегральная энтальпия смешения элементов в сплаве (она должна быть отрицательной). А также используется величина  $T_{\text{сол}}$ : она может быть определена путем расчета, как показано выше (Табл. 3) или экспериментально, например, методом ДТА.

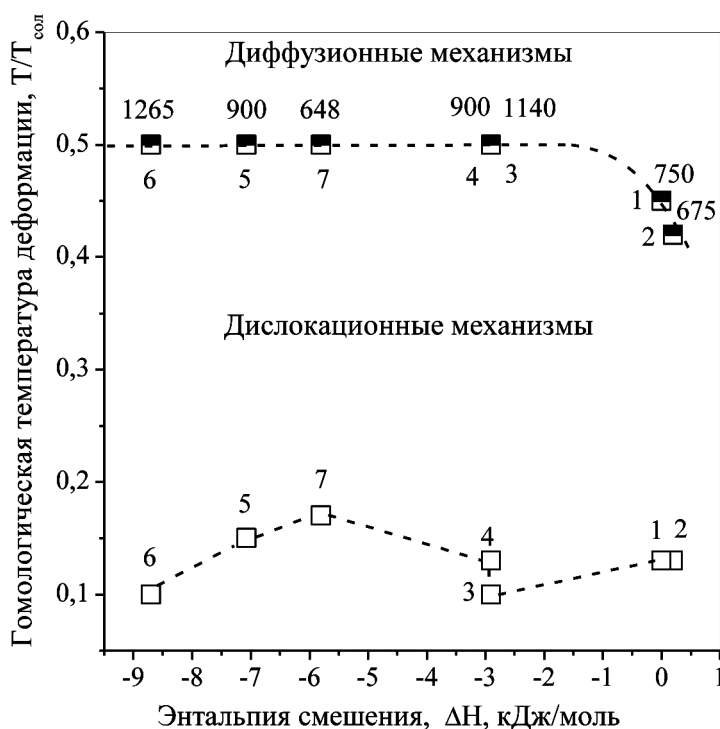


Рис. 4. Соотношение между энтальпией смешения и гомологической температурой протекания дислокационных и диффузионных механизмов деформации в однофазных ОЦК-ВЭСах.

Незалитые точки соответствуют деформации при комнатной температуре. Бело-черные точки соответствуют деформации при температуре  $T_{\text{гом}} \approx 0,5 = T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$ , которая отвечает переходу от температурной области преобладающего протекания дислокационных механизмов деформации ( $T_{\text{гом}} < 0,5$ ) к температурной области преобладающего протекания диффузионных механизмов деформации ( $T_{\text{гом}} \geq 0,5$ ). Цифры у точек – номера сплавов; числа – температуры перехода  $T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$  (Табл. 1, 4).

Fig. 4. Correlation between integrated enthalpy of mixture and homologous temperature of course dislocation and diffusion deformation mechanisms in single-phase BCC-HEAs.

Not filled points correspond to deformation at room temperature. White - black points correspond to deformation at temperature  $T_{\text{гом}} \approx 0,5 = T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$ , which conforms transition from temperature area of prevailing course dislocation deformation mechanisms ( $T_{\text{гом}} < 0,5$ ) to temperature area of prevailing course diffusion deformation mechanisms ( $T_{\text{гом}} \geq 0,5$ ). Figures at points - numbers of alloys. Numeral - transition temperatures  $T_{\text{дифф}} \text{ } ^\circ\text{C}$  (Table 1, 4).

Ниже представлены некоторые возможности метода определения величины  $T_{\text{дифф}}$  °С.

Полученные результаты позволили определить температуру перехода от дислокационных механизмов деформации к диффузионным  $T_{\text{дифф}}$  °С не только непосредственно экспериментальным путем (Табл. 4, Рис. 3, 4 – сплавы №1, 2), но и экспериментально-расчетным способом – для тех изученных сплавов, у которых максимальная температура испытания 900 °С оказалась равной или ниже температуры  $T_{\text{гом}}=0,5$ , т. е.  $900\text{ °С} \leq T_{\text{дифф}}\text{ °С}$  (Табл. 4, Рис. 3, 4 – сплавы № 4, 5 и 3, 6). При этом использовано соотношение (7).

Кроме того, полученные результаты позволяют априори, по шихтовому составу, без самостоятельной идентификации механизмов деформации, только расчетным способом определять температурный интервал протекания дислокационных механизмов деформации и оценить температуру начала активного действия диффузионных механизмов деформации. Это продемонстрировано на примере сплава №7 (Табл. 2) опять же с использованием соотношения (7).

Для этого использован многокомпонентный однофазный ОЦК-ВЭС эквиатного состава Ti-Zr-V-Nb-Sr, не входящий в число изученных сплавов в данной работе, т. е. не подвергнутый испытанию на «горячую» твердость для определения температуры перехода к диффузионным механизмам деформации.

Расчетное значение энтальпии смешения сплава составляет  $\Delta H = -5,80$  кДж/моль, т. е. является отрицательным. Это означает, что в соответствии с полученными экспериментальными данными на сплавах №1-6 (Табл. 2, Рис. 4), диффузионные механизмы деформации в сплаве №7 начнут интенсивно протекать в области температур равной и выше температуры  $T_{\text{гом}}=0,5$ .

Расчетная температура начала плавления сплава составляет  $T_{\text{сол}}^p = 1569$  °С (Табл. 3).

Используя экспериментально полученное соотношение для температуры смены механизмов деформации  $T_{\text{гом}}=0,5$ , вычисляем ее величину, выраженную в °С, т. е.  $T_{\text{дифф}}$  °С, а именно:  $T_{\text{гом}}=0,5 = (T_{\text{дифф}}\text{ °С} + 273) / (T_{\text{сол}}\text{ °С} + 273)$ . Получаем  $T_{\text{дифф}} = 648$  °С.

В соответствии с результатами, полученными на сплавах №1-6 (Табл. 1, 4, Рис. 3, 4) получается, что при деформации этого сплава в интервале температур  $T = 20-648$  °С преобладающими являются дислокационные механизмы. При деформации в интервале температур выше 648 °С преобладают диффузионные механизмы (Табл. 4, Рис. 3, 4). При этом, как отмечалось выше, температуру  $T_{\text{дифф}} = 648$  °С следует рассматривать как некую переходную область температур протекания преобладающих дислокационных механизмов деформации к преобладающим диффузионным.

## 5. Заключение

Изучены семь литых однофазных ОЦК-ВЭСов эквиатного состава, каждый из которых представляет собой твердый раствор замещения. Сплавы содержат по 5 элементов (один сплав содержит 6 элементов), входящих в IV-VI группы Периодической системы, а также Al и Re (Табл. 1-4).

С использованием экспериментальных данных и результатов расчетов выполнено сопоставление величины интегральной энтальпии смешения элементов сплавов  $\Delta H$  с температурным интервалом действия дислокационных механизмов деформации  $\Delta T_{\text{дисл}}$  и температурой перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{дифф}}$ .

Определение температурного интервала протекания дислокационных механизмов деформации и температуры перехода к диффузионным механизмам деформации выполняли экспериментально – методом термоактивационного анализа температурной зависимости твердости в интервале температур 20-900 °С.

Величина интегральной (результатирующей) энтальпии смешения элементов  $\Delta H$  вычислялась как среднеарифметическое значение энтальпий смешения всех пар элементов в сплаве (Табл. 2). Для изученных сплавов эта величина изменяется в пределах от +0,20 кДж/моль до -8,70 кДж/моль.

В качестве температуры начала плавления сплава была выбрана температура солидус  $T_{\text{сол}}$ , величину которой определяли расчетным способом по предложенной авторами методике для ВЭСов с использованием известной (Табл. 3). В основу способа положено предположение, что  $T_{\text{сол}}$  однофазного ОЦК-ВЭСа эквиатного состава в наибольшей мере определяется температурой плавления самого тугоплавкого ОЦК-металла в его составе, как наиболее активного элемента в формировании ОЦК-фазы.

Сопоставление величины интегральной энтальпии смешения элементов ВЭСов с температурой перехода к диффузионным механизмам деформации выполняли с использованием величины гомологической температуры:  $T_{\text{гом}} = (T_{\text{дифф}}^{\circ\text{C}} + 273) / (T_{\text{сол}}^{\circ\text{C}} + 273)$ . Здесь  $T_{\text{гом}}$  – гомологическая температура перехода к диффузионным механизмам деформации в сплаве;  $T_{\text{дифф}}^{\circ\text{C}}$  – соответствующая ей температура, выраженная в градусах Цельсия;  $T_{\text{сол}}^{\circ\text{C}}$  – температура начала плавления сплава (температура солидус).

Установлено, что имеется соответствие между знаком интегральной энтальпии смешения элементов сплава  $\Delta H$  (положительная или отрицательная) и гомологической температурой перехода к диффузионным механизмам деформации ВЭСов  $T_{\text{гом}} = T_{\text{дифф}} / T_{\text{сол}}$  (здесь  $T$  – абсолютные значения температуры перехода к диффузионным механизмам деформации и температуры солидус сплава). Для сплавов с  $\Delta H \geq 0$  величина  $T_{\text{гом}} < 0,5$ ; для сплавов с  $\Delta H < 0$  величина  $T_{\text{гом}} \approx 0,5$ , т. е.  $T_{\text{дифф}} / T_{\text{сол}} \approx 0,5$ . Это экспериментально установленное соотношение для сплавов с отрицательной интегральной энтальпией смешения позволяет рассчитать температуру перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{дифф}}$  с использованием только одной величины – температуры солидус:  $T_{\text{дифф}} \approx 0,5 \cdot T_{\text{сол}}$ . При этом величина  $T_{\text{сол}}$  ВЭСа может быть определена не только экспериментально, но и предложенным в работе способом.

Величину температуры перехода к диффузионным механизмам деформации  $T_{\text{дифф}}$  ВЭСов следует рассматривать как область температур, ниже которой преобладают дислокационные механизмы деформации, выше – диффузионные.

#### Библиографический список

1. Sheng Guo, C. T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, **21**, pp 433-446.
2. Лариков Л.Н., Исайчев В.И., Структура и свойства металлов и сплавов. *Справочник. Диффузия в металлах и сплавах*, Киев: Наукова думка, 1987, 510 с.
3. Борисенко В.А. *Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах*, Киев: Наукова думка, 1984, 212 с.
4. Аникин А.И., Усков Д.И., Беляев С.В., Расчет температуры ликвидус и солидус в тройных сплавах приграничных твердых растворов, *Техника и технологии*, изд. Сибирского федерального университета, Красноярск, 2013, №2, С. 231-234.
5. Фирстов С.А., Милейко С.Т., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Модуль упругости высокоэнтропийных однофазных сплавов с ОЦК кристаллической решеткой, *Композиты и Наноструктуры*, 2014, **6**, №1, С. 3-17.

#### References

1. Sheng Guo, C. T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, **21**, pp 433-446.
2. Larikov L.N., Isajchev V.I., *Struktura i svojstva metallov i splavov. Spravočnik. Diffuziâ v metallah i splavah* [Structure and properties of metals and alloys, The Handbook. Diffusion in metals and alloys], Kiev: Naukova dumka, 1987, 510 p.
3. Borisenko V.A., *Tverdost' i prochnost' tugoplavkikh materialov pri vysokikh temperaturakh* [The hardness and strength of refractory materials at high temperatures], Kiev: Naukova dumka, 1984, 212 p.
4. Anikin A.I., Uskov D.I., Belyaev S.V., Calculation of the temperature of the liquidus and solidus in ternary alloys border solid solutions, *Tekhnika i tekhnologii, izd. Sibirskogo federal'nogo universiteta - Techniques and technologies - ed. Siberian Federal University*, Krasnoyarsk, 2013, No 2, p. 231-234.
5. Firsov S.A., Milejko S.T., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Pechkovskij E.H.P., The modulus of elasticity having large entropy of single-phase alloys with a BCC lattice, *Kompozity i Nanostruktury - Composites and Nanostructures*, 2014, 6, No. 1, P. 3-17.

#### Сведения об авторах

**С.А. Фирстов:** академик Национальной академии наук Украины, д.ф.-м.н., проф., зам. директора, зав. отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, fsa@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-33-60;

**В.Ф. Горбань:** д-р техн. наук, вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, gvff@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51;

**Н.А. Крапивка:** канд. техн. наук, ст. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, gvff@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51;

**Э.П. Печковский (контактное лицо):** д-р. физ.-мат. наук., вед. научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, epp@ipms.kiev.ua, тел. (044) 424-00-51.