

УДК 535.34

М. Карпець¹, О. Мисливченко², О. Макаренко², М. Крапівка¹,
В. Горбань¹, Цебрій Р.І.³¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,²Національний технічний університет України «КПІ»³Тернопільський національний економічний університет.

РОЗШАРУВАННЯ ФАЗ У БАГАТОКОМПОНЕНТНОМУ ВИСОКОЕНТРОПІЙНОМУ СПЛАВІ FeCoNiCuAg

Важливим фактором при розробці багатокомпонентних сплавів є конфігураційна ентропія, значення якої одержують згідно наступного виразу: $S_{mix} = -R \cdot \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ln c_i$ (де R – газова постійна; $c_i \leq 1$ – концентрація елемента в ат. %; n – число компонентів у сплаві). Високоентропійні сплави за визначенням повинні мати конфігураційну ентропію $S_{mix} > 11$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Іншим параметром, корисним для визначення стабільності типу твердого розчину, є середня електронна концентрація сплаву, яка визначає середню кількість електронів на атом, розміщених в валентній зоні: $E/A = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (E/A)_i$, де $(E/A)_i$ – кількість валентних електронів атома i . При $E/A < 7,2$ ел./ат. формується стабільний ОЦК твердий розчин, якщо $7,2 < E/A < 8,2$ ел./ат., то утворюється суміш ОЦК+ГЦК, при $E/A > 8,2$ ел./ат. – ГЦК твердий розчин.

Для сплаву FeCoNiCuAg $S_{mix}=13,4$ Дж/моль⁻¹·К⁻¹, $E/A=9,8$ ел./ат. Це свідчить про те, що сплав повинен складатися з однофазного ГЦК твердого розчину, який володіє пониженою вільною енергією і стійкістю до розпаду. Експериментально, методом рентгенівської дифрактометрії (дифрактометр Ultima IV, фірма Rigaku), показано, що даний сплав розділяється на дві окремі фази (Рис.1), які являють собою ГЦК розчини з періодами ґраток $a = 3,587\text{Å}$, і $a = 4,089\text{Å}$. Причому, період ґратки однієї з фаз близький до періоду ґратки чистого срібла $a \approx 4,086\text{Å}$. На основі цього можна припустити, що срібло не утворює твердого розчину з іншими елементами сплаву, а кристалізується окремою фазою, хоча висока ентропія даного сплаву повинна була б сприяти ефективному змішуванню усіх п'яти компонентів та утворенню на їх основі одного ГЦК твердого розчину. Формування окремої фази срібла може бути пов'язано з великим проміжком змішаності в рідкому стані, що відображено на подвійних діаграмах стану. Це, в свою чергу, є результатом великої позитивної ентальпії змішування між парами Ag-Fe, Ag-Co, Ag-Ni, Ag-Cu зі значеннями +28, +19, +15 та +2 кДж/моль⁻¹, відповідно.

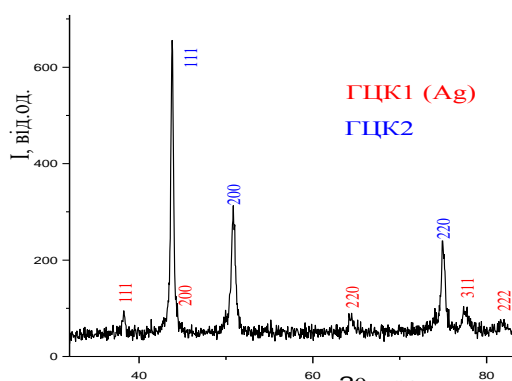


Рис. Дифрактограма сплаву FeCoNiCuAg, монохроматичне CuK α випромінювання.

Встановлено, що високий внесок конфігураційної ентропії п'яти елементів еквімолярної суміші недостатній для ефективного змішування елементів, які мають високу попарну ентальпію змішування. Отже, при розробці високоентропійних сплавів слід звертати особливу увагу не тільки на конфігураційну ентропію сплаву та середню кількість електронів на атом, розміщених в валентній зоні, а також на ентальпію змішування пар елементів.