

С.І. Мудрий¹, Р.М. Білик¹, Р.Є. Овсяник¹, Ю.О. Кулик¹, Т.М. Міка²
**Структурні особливості високоентропійного розплаву
InPbGaSnCu**

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, Україна, e-mail: roman.bilyk@lnu.edu.ua,
Yurij.Kulyk@lnu.edu.ua

²Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна, e-mail: MickaTM@nas.gov.ua

Для дослідження структури високоентропійного еквіатомного розплаву InPbGaSnCu був застосований метод дифракції X-променів. Отримано і проаналізовано структурні фактори (СФ) і парні кореляційні функції (ПКФ). Ці функції використовувались для визначення головних структурних параметрів. Відзначено, що на правій вітці головного піку СФ спостерігається плече, трансформація якого є головною особливістю структури розплаву. Порівняння структурних параметрів розплаву з відповідними величинами складових компонент сплаву показало, що процес змішування супроводжується утворенням структурних неоднорідностей в рідкому стані.

Ключові слова: високоентропійні сплави, твердий розчин, структурний фактор, ближній порядок.

Стаття постуила до редакції 06.12.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

Вступ

Відомо, що фундаментальні дослідження фізики металів важливі для розробки нових матеріалів, особливо з наперед заданими властивостями. Нещодавно було запропоновано використання нових матеріалів, відомих як високоентропійні сплави (ВЕС), що складаються з 5 чи більше елементів, концентрація яких є в межах від 5 до 35 ат. %. Припускається, що в рідкому стані такі розплави є атомними розчинами, які при кристалізації переходять у багатокомпонентні тверді сплави. Ентропія таких розплавів зростає за рахунок великої кількості компонент, а формування структури з випадковим атомним розподілом стабілізує утворення твердих розчинів і перешкоджає утворенню інтерметалічних фаз під час кристалізації. ВЕСи характеризуються високою твердістю, стійкістю до температурного розпорядкування та підвищеним рівнем міцнісних характеристик при високих температурах, а також високою окислювальною та корозійною стійкістю. Однак, результати структурних досліджень та вимірювань фізичних властивостей показали, що у більшості

випадків атомний розподіл у ВЕС відхиляється від атомного розчину, що призводить до зменшення ентропії змішування. Слід зазначити, що у будь-якому багатокомпонентному кристалічному сплаві поряд з твердим розчином можуть існувати інтерметалічні та/або евтектичні фази, що суттєво змінюють властивості. З термодинамічної точки зору утворення твердих розчинів чи інтерметалідів серед іншого є наслідком міжатомної взаємодії. Зі збільшенням кількості легуючих елементів зростає ймовірність утворення твердих розчинів, але разом з тим може утворюватись деяка кількість інтерметалічних чи евтектичних фаз. Зрозуміло, що такі процеси формування структури пов'язані з її особливостями в рідкому стані перед кристалізацією.

Зараз зростає інтерес до вивчення ВЕС[1-6] і їхня будова та фізичні властивості широко досліджуються за допомогою рентгенографічного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та вимірювання механічних характеристик. Отже, ВЕС є багатокомпонентними сплавами, властивості яких істотно відрізняються від властивостей легуваних елементів. Серед високоентропійних металевих сплавів особливу увагу привертають багатокомпонентні системи на

основі Al та Cu з перехідними елементами (Fe, Co, Ni...), в яких утворюється суміш твердих розчинів на основі ОЦК- чи ГЦК-структури з високим значенням міцності та пластичності [7]. Але, на жаль, практично немає досліджень ВЕС у рідкому стані. У цій роботі було досліджено структуру екіатомного InPbGaSnCu-розплаву.

I. Методика експерименту

Структура розплавів вивчалася за допомогою високотемпературного рентгенівського дифрактометра для дослідження металевих розплавів [8]. Використовувалось *CuK α* -випромінювання, монохроматизоване кристалом LiF, що встановлений на шляху первинного променя відповідно до фокусуєчої геометрії Бреґга-Бретано [9]. Похибка вимірювання інтенсивності не перевищує 2 - 3 %. Температура вимірювалася з точністю ± 2 К. Криві інтенсивності коректувались на поляризацію та некогерентне розсіяння [10-13]. Після нормування були розраховані СФ при різних температурах [14].

Процес плавлення-кристалізації досліджувався за допомогою ДСК-методу, з використанням обладнання, з'єданого з комп'ютеризованою системою обробки експериментальних даних. Нагрів зразка відбувався до 1400 К в інертній атмосфері з лінійним режимом нагріву зі швидкістю 20 К/хв, а точність вимірювання температури становила ± 1 К.

II. Результати та їхнє обговорення

На жаль, до тепер немає фазових діаграм для багатьох багатокомпонентних сплавів. Тому першим завданням було встановлення температури ліквідусу для високоентропійного сплаву InPbGaSnCu. В даній роботі за допомогою методу ДСК виявлено, що при 940 К розплав є повністю рідкий, а також видно, що він демонструє тенденцію до переохолодження (рис. 1).

СФ при різних температурах виявляють нетиповий для металевих розплавів профіль (рис. 2). Видно, що головний пік демонструє асиметрію та наплив, які злегка трансформуються зі зміною температури, тоді як його положення є по суті незмінним (рис. 4а). Це означає, що середні відстані між атомами в кластерах не змінюються при нагріванні. Натомість до температурних змін є більш чутливий другий максимум, який розмивається при нагріванні. Порівняння СФ багатокомпонентного розплаву зі СФ складових елементів виявляє цікаві особливості (рис. 3). Зокрема, положення першого піку та його висота суттєво відрізняються від аналогічних величин для розплаву міді. Як бачимо, значення цих величин є ближчі до аналогічних значень індію та олова, ніж до значень решти компонент розплаву. Варто зазначити, що цей максимум має менше виражені асиметрію та плече, які спостерігаються на СФ рідких Ga і Sn.

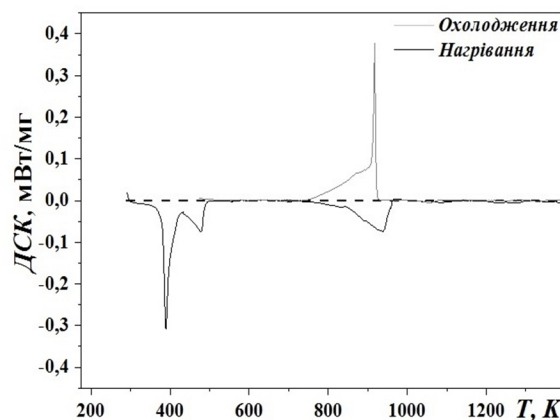


Рис. 1. Результати ДСК-аналізу для високоентропійного екіатомного розплаву InPbGaSnCu.

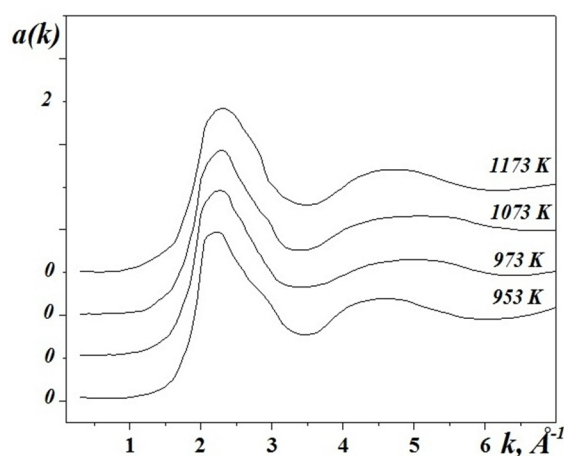


Рис. 2. СФ розплаву InPbGaSnCu при різних температурах.

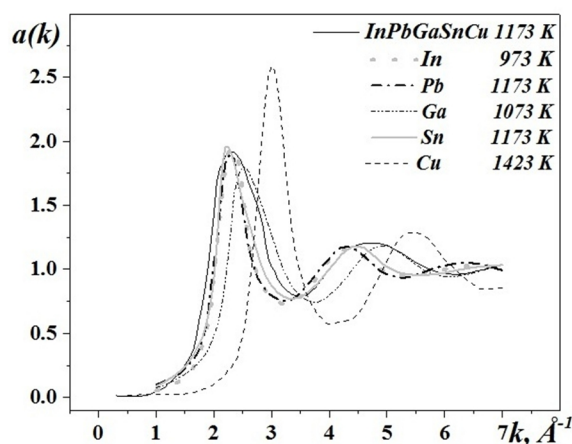


Рис. 3. СФ розплаву InPbGaSnCu, порівняні зі СФ складових елементів.

Другий максимум багатокомпонентного розплаву також помітно зміщується порівняно з відповідним максимумом Cu. Отже, структурні особливості міді не спостерігаються в структурі досліджуваного розплаву, що підтверджує те, що атоми цього елемента розчинені в атомній матриці інших

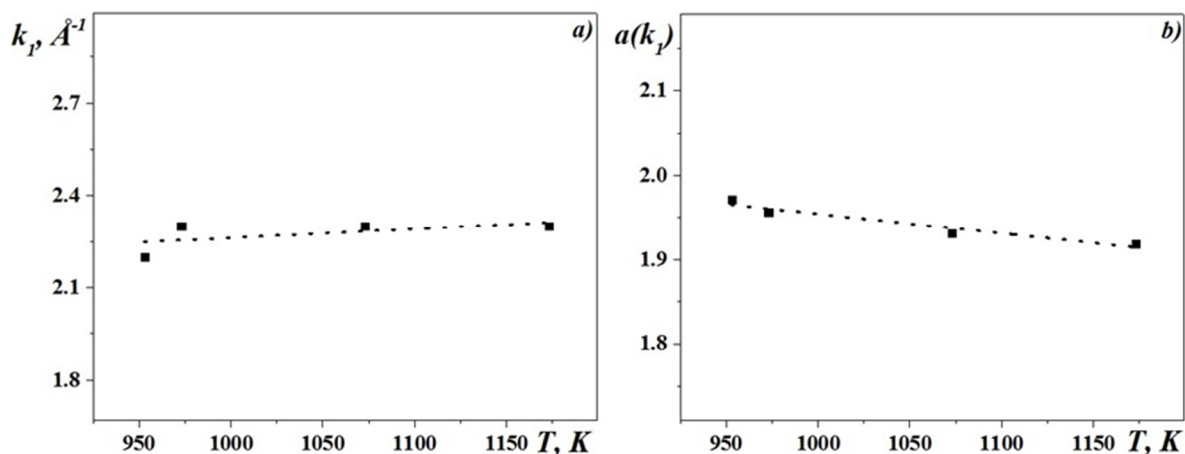


Рис.4. Температурна залежність положення першого піку (а) і його висоти (b) у розплаві InPbGaSnCu.

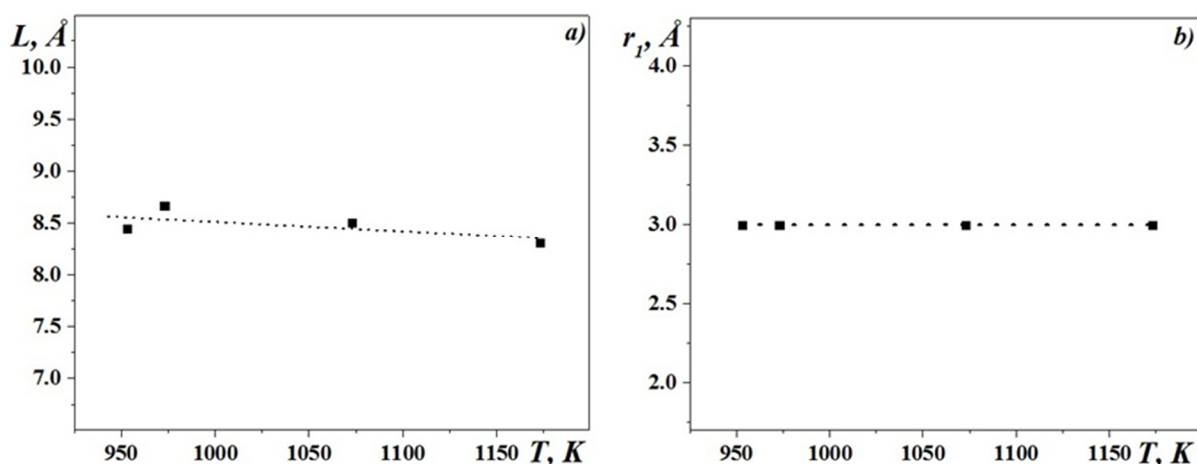


Рис. 5. Залежність середнього розміру кластерів (а) і найбільш імовірної віддалі в рідкому $\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Cu}_{20}$ від температури.

елементів.

Іншим параметром, отриманим зі СФ, який зазвичай вважається мірою щільності упаковки, є висота головного піку (рис. 4b). Цей параметр зменшується зі зростанням температури, що є свідченням топологічного розпорядкування атомного розподілу завдяки збільшенню атомного об'єму. Така залежність характерна для металевих розплавів, включаючи чисті рідкі метали, і пов'язана з негативним коефіцієнтом теплового розширення[15].

Півширина головного максимуму – це параметр, який також пов'язаний зі структурним впорядкуванням і може використовуватись для обчислення середнього розміру структурних одиниць (кластерів). Для багатоконпонентного сплаву $\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Cu}_{20}$ середній розмір структурних одиниць фактично не змінюється з температурою, що є свідченням високої термічної стабільності такої структури в досліджуваному інтервалі температур(рис. 5a).

Для більш детальної інформації щодо структури еквіатомного високоентропійного розплаву InPbGaSnCu зі значень СФ розраховувались ПКФ, з яких отримувались значення найбільш імовірних відстаней до сусідніх атомів. Як видно, цей параметр

фактично незмінний при нагріванні (рис. 5b), що підтверджує сказане вище припущення, яке випливає з аналізу температурної залежності положення першого піку СФ. Порівнюючи значення цього параметра з відповідними значеннями для складових елементів (табл. 1), бачимо їх добре узгодження з дифрактограмами в твердому стані(рис.6).

Ідентифікація дифракційних піків показала, що після кристалізації в основному існують два типи розчинів: розчин на основі Pb і на основі Sn. Дифракційна картина також виявляє невизначені

Таблиця 1

Найбільш імовірні відстані до найближчих сусідів в розплавах при температурах близьких до точки плавлення

Розплав	$r, \text{Å}$	T, K
In	3,15	433
Pb	3,30	613
Ga	2,80	473
Sn	3,25	523
Cu	2,50	1423
InPbGaSnCu	3,00	1173

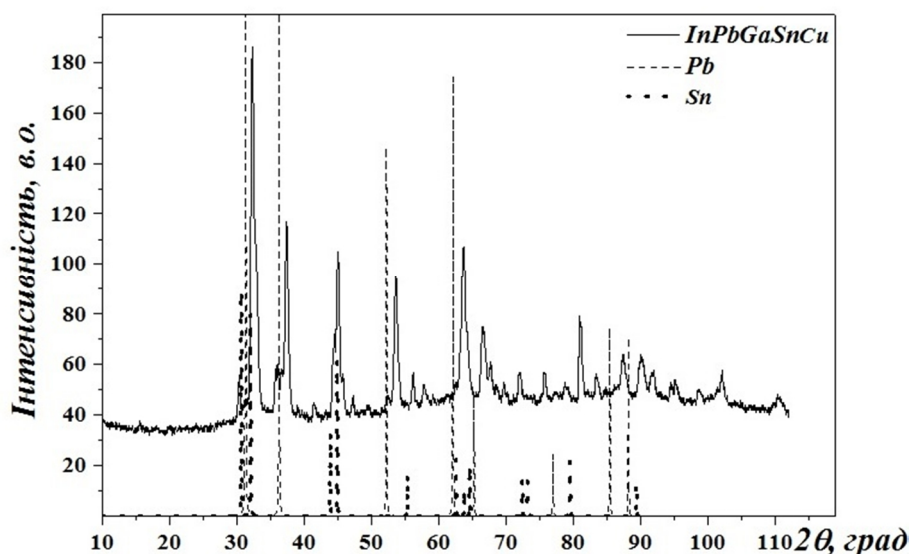


Рис. 6. Дифрактограма сплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$ після кристалізації.

піки, які, як передбачається, викликані присутністю стабільних та метастабільних хімічно впорядкованих кластерів. Безумовно швидкість охолодження є недостатньо велика, щоб тлумачити структуру в рідкому і твердому станах як абсолютно однакову, але ми все-таки можемо визначити основні тенденції в процесі формування структури в

багатокомпонентних високоентропійних сплавах.

Отримані результати дозволяють припустити, що є дві переважаючі тенденції у формуванні багатокомпонентного високоентропійного сплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$. Крім того, існує тенденція до утворення самоасоційованих атомних груп є менш виражена. Якщо проаналізувати бінарні діаграми стану, які існують в досліджуваній багатокомпонентній системі, то можна відзначити, що більшість з них є евтектичного типу, а дві (Ga-Pb і Cu-Pb) є з області незмішування в рідкому стані. З іншого боку атоми Cu намагаються взаємодіяти з атомами Sn, In і Ga, утворюючи інтерметалічні фази, наявність яких також зменшує ентропію. Така структурна неоднорідність існує не лише перед кристалізацією, а й при вищих температурах. Таким чином, багатокомпонентний сплав можна вважати композитом, який складається з атомного розчину як матриці та легованих кластерами з переважаючою взаємодією різносортих атомів. Враховуючи структурні дані, можна припустити, що завдяки залишковим ковалентним зв'язкам у рідких олові та галію у розплаві існує також незначна частина самоасоційованих атомних груп на основі цих елементів. Саме наявність таких кластерів змінює ентропію, насамперед головний її вклад – конфігураційну ентропію. Ми обчислювали цю термодинамічну функцію за допомогою формули:

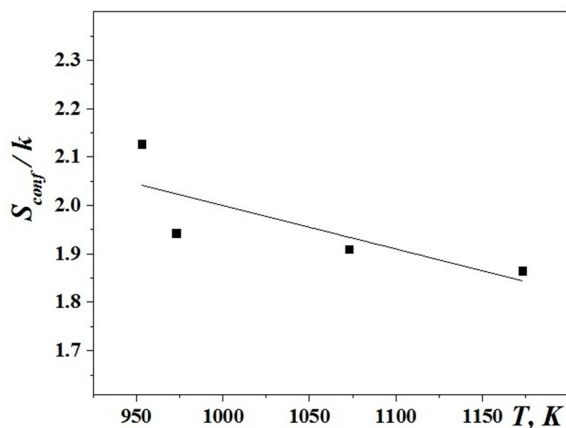


Рис. 7. Температурна залежність конфігураційної ентропії розплаву $In_{20}Pb_{20}Ga_{20}Sn_{20}Cu_{20}$.

Таблиця 2

Значення конфігураційної ентропії біля точки плавлення

Розплав	S_{conf}/k	T, K
In	1,29	573
Pb	2,00	613
Ga	0,89	473
Sn	1,17	523
Cu	0,42	1423
<i>InPbGaSnCu</i>	2,13	953

$$\frac{S_{conf}}{k} = -2pr_0 \int_0^{\infty} r^2 g(r) \ln[g(r)] dr$$

де k – стала Больцмана, ρ_0 – середня атомна густина, r – відстань від довільного атома до іншого, $g(r)$ – парна кореляційна функція.

Відомо, що ця функція є мірою топологічного впорядкування атомів. Значення конфігураційної ентропії є найбільшим поблизу точки плавлення і повільно зменшуються з нагріванням (рис. 7).

Така поведінка зумовлена головним чином топологічним розпорядкуванням та зменшенням хімічного ближнього порядку в кластерах зі структурою типу інтерметалідів. Також конфігураційну ентропію розраховано для складових елементів сплаву, припускаючи, що багатокомпонентний розплав можна вважати ефективною однокомпонентною рідиною. Це припущення обґрунтовується тим, що більшість атомів багатокомпонентного розплаву утворюють атомний розчин (табл. 2).

Як видно з таблиці, ВЕС $\text{In}_{20}\text{Pb}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Sn}_{20}\text{Cu}_{20}$ має найбільше значення конфігураційної ентропії, тоді як для розплаву міді воно найменше. Підсумовуючи, можна сказати, що з цієї причини сумарна ентропія розплаву при змішуванні In, Pb, Ga, Sn і Cu зростатиме.

Висновки

Структура еквіатомного розплаву InPbGaSnCu є відмінною від структури кожного складового

елемента. Дифракційні дані показали, що цей розплав можна розглядати як суміш атомарних розчинів на основі Pb і Sn, в які вбудовано кластери зі структурою типу інтерметалідів. Загальні особливості такої структури зберігаються при нагріванні, але при цьому спостерігається певне топологічне розпорядкування. Парні кореляційні функції у припущенні ефективною однокомпонентної рідини використовувались для обчислення конфігураційної ентропії змішування, яка для еквіатомного розплаву є найбільшою порівняно зі складовими елементами сплаву.

Мудрий С.І. - професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедри фізики металів;

Білик Р.М. - асистент кафедри фізики металів;

Овсяник Р.Є. - аспірант кафедри фізики металів;

Кулик Ю.О. – к.ф.-м.н., провідний інженер кафедри фізики металів;

Міка Т.М. – к.х.н., науковий співробітник.

- [1] J.W. Yeh, et al., *Adv. Eng. Mater.* 6, 299 (2004) (doi.org/10.1002/adem.200300567).
- [2] M.A. Hemphill, et al., *Acta Mater.* 60, 5723 (2012) (doi: 10.1016/j.actamat.2012.06.046).
- [3] Y. Zhang, et al., *Progr. Mater. Sci.* 61, 1 (2014) (doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001).
- [4] B. Gludovatz, et al., *Science* 345, 1153 (2014) (doi: 10.1126/science.1254581).
- [5] Y.F. Ye, et al., *Scripta Mater.* 104, 53 (2015) (doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.03.023).
- [6] S.Q. Xia, X. Yang, T.F. Yang, S. Liu, and Y. Zhang, *JOM* 67, 2340 (2015) (doi: 10.1007/s11837-015-1568-4).
- [7] S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart, *Acta Materialia* 59, 182 (2011) (doi:10.1016/j.actamat.2010.09.023).
- [8] Р. Білик, У. Людкевич, С. Мудрий, *Фізико-математичне моделювання та інформаційні технології* 25, 7 (2017).
- [9] А.Ф. Скрышевский, *Структурный анализ жидкостей и аморфных тел* (Наука, Москва, 1980).
- [10] D.T. Cromer, J.T. Waber, *Acta Crystallogr.* 18, 104 (1965) (doi:10.1107/S0365110X6500018X).
- [11] K. Furukawa, *Rept. Progr. Phys.* 25, (395) 1962 (doi:10.1088/0034-4885/25/1/310).
- [12] Y. Waseda, *The structure of non-crystalline materials* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [13] Stepan Mudry, Ihor Shtablavyi and Uliana Liudkevych, *Physics and Chemistry of Liquids* 55, 254 (2017) (doi.org/10.1080/00319104.2016.1198482).
- [14] N.H. March, *Liquid Metals: Concept and Theory* (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- [15] S. Mudry, I. Shtablavyi, U. Liudkevych, S. Wincznewsky, *Materials Science Poland*, 33, 669(2015) (doi:10.1515/msp-2015-0100).

S.I. Mudry¹, R.M. Bilyk¹, R.Ye. Ovsianyk¹, Yu.O. Kulyk¹, T.M. Mika²

Structural Features of InPbGaSnCu Molten High Entropy Alloy

¹Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine, e-mail: roman.bilyk@lnu.edu.ua, Yurij.Kulyk@lnu.edu.ua

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine Kyiv, Ukraine, e-mail: MickaTM@nas.gov.ua

X-ray diffraction method has been carried out to study the structure in the equiatomic InPbGaSnCu high entropy alloy in liquid state. Structure factors and pair correlation functions have been analyzed and used to determine the main structure parameters. Existence of shoulder on right hand side of principal peak and its transformation was the main feature of structure factors. Comparison of structure functions and main parameters obtained from them for multicomponent alloy with ones for constituent elements shown that mixing process is related with formation of structural inhomogeneities in liquid state.

Keywords: high entropy alloys, solid solution, structure factors, short range order.