

М.В. ДУФАНЕЦЬ, В.М. СКЛЯРЧУК, Ю.О. ПЛЕВАЧУК

Львівський національний університет ім. Івана Франка
(Вул.Кирила і Мефодія 8, Львів 79005)

СТРУКТУРНО-ЧУТЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ БІНАРНИХ ПІДСИСТЕМ НА ОСНОВІ Cu ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ Bi–Cu–Ga–Sn–Pb

УДК 532, 536, 537

Досліджено температурні залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС бінарних розплавів еквіатомних концентрацій $Cu_{50}Bi_{50}$, $Cu_{50}Ga_{50}$, $Cu_{50}Pb_{50}$, $Cu_{50}Sn_{50}$, які є компонентами високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb. На основі отриманих результатів розраховано енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування. Отримані від'ємні значення ентропії змішування свідчать про структурне впорядкування в системі.

Ключові слова: високоентропійні сплави, в'язкість, електропровідність, термоЕРС.

1. Вступ

Високоентропійні сплави, які містять п'ять і більше металевих елементів в еквіатомному чи близькому до нього співвідношенні, інтенсивно досліджуються протягом останніх років. Інформація з фізичного металознавства та фазових діаграм дозволяє припустити, що такі багатокомпонентні сплави можуть утворювати десятки фаз та інтерметалевих сполук, що призводить до складних і крихких мікроструктур, які важко піддаються аналізу та інженерії, і тому мають обмежений практичний спектр використання. Однак на відміну від цих очікувань, експериментальні результати показують, що вища ентропія змішування цих сплавів порівняно з традиційними сплавами ($S_{\text{mix}} > 12 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) сприяє утворенню твердих фаз з простими структурами і, таким чином протидіє утворенню інтерметалевих сполук [1–3]. Такі властивості мають першорядне значення для розробки та застосування цих сплавів. Для них характерні висока міцність, твердість, зносостійкість, виняткова високотемпературна міцність, структурна стійкість, стійкість до корозії та окислення [4–6].

Завдяки цим властивостям високоентропійні сплави можуть використовуватися як покриття інструментів, пресформи, як дифузійні бар'єри і ма-

гнітном'які плівки. Такі перспективні властивості високоентропійних сплавів пов'язані з повільною дифузією атомів у багатокомпонентній елементній матриці, сильним спотворенням ґратки, яке виникає внаслідок різниці атомних радіусів складових елементів сплаву, та взаємодією між елементами у фазах на основі твердих розчинів.

Проте, у згаданих роботах багатокомпонентні високоентропійні еквіатомні або близькі до еквіатомних сплави вивчені недостатньо. Проводили, в основному, дослідження фазового складу, мікроструктурних і морфологічних особливостей деяких різних за хімічним складом литих високоентропійних сплавів. Для цього використовували насамперед методи скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, рентгенівської спектроскопії, а також вимірювання деяких фізико-механічних властивостей. Суттєво стримує розвиток фундаментальних уявлень про високоентропійні сплави, а також не дає можливості знайти нові сфери практичного застосування відсутність єдиної думки про природу явищ та фізичних процесів у цих сплавах, їхню структуру в рідкому стані та її трансформацію при охолодженні, а також механізми та послідовності структурно-фазових перетворень під час кристалізації. Саме в рідкому стані відбуваються процеси формування атомарних розчинів і тому саме у цьому початковому випадку зародження структури найлегше впливати на неї і змінювати у потрібно-

© М.В. ДУФАНЕЦЬ, В.М. СКЛЯРЧУК,
Ю.О. ПЛЕВАЧУК, 2020

му напрямі. Дослідження таких багатокомпонентних систем є надзвичайно складними, тому інформація про властивості їхніх підсистем з меншою кількістю компонентів, що можуть розглядатися як модельні системи, є необхідною як для подальшого дослідження характеристик сплавів, так і для їхнього промислового виготовлення. У пропонованій праці досліджено залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС від температури бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ еквіатомних концентрацій, які є модельними підсистемами високоентропійного п'ятикомпонентного сплаву Bi-Cu-Ga-Sn-Pb . На основі отриманих результатів розраховано енергію активації в'язкої течії і конфігураційну ентропію змішування.

2. Експериментальна частина

Експериментальне вивчення температурної залежності в'язкості $\eta(T)$ проведено за допомогою віскозиметра методом згасаючих крутильних коливань циліндра, заповненого рідиною [7]. Досліджуваним розплавом заповнювали графітовий тигель з внутрішнім діаметром 14 мм і висотою 30 мм, розміщений у сталевому циліндрі. Для запобігання можливому випаровуванню зразка тигель герметично закривали кришкою і поміщали в камеру з надлишковим тиском аргону. Період і логарифмічний декремент затухання коливань визначались за допомогою оптичної системи. Вимірювання в'язкості проведено в режимі охолодження. В'язкість розраховувалася за модифікованим рівнянням Роско для зразків циліндричної форми з відкритою поверхнею [8]. Вимірювання проводили в атмосфері 90% Ar + 10% H_2 . У камері підтримували однорідне температурне поле в діапазоні до 1400 К. Температуру вимірювали за допомогою WRe-5/20 термопари, розташованої під контейнером. Похибка вимірювань в'язкості не перевищувала 5%.

Вимірювання електропровідності та термоЕРС проводили під тиском аргону (до 10 МПа) контактним методом за 4-х точковою схемою. Використовували вимірювальні комірки з пресованого нітриду бору у формі вертикальних контейнерів висотою 60 мм та діаметром 3 мм. Конструкція комірки дає можливість одночасного виміру електроопору та термоЕРС. Високотемпературний

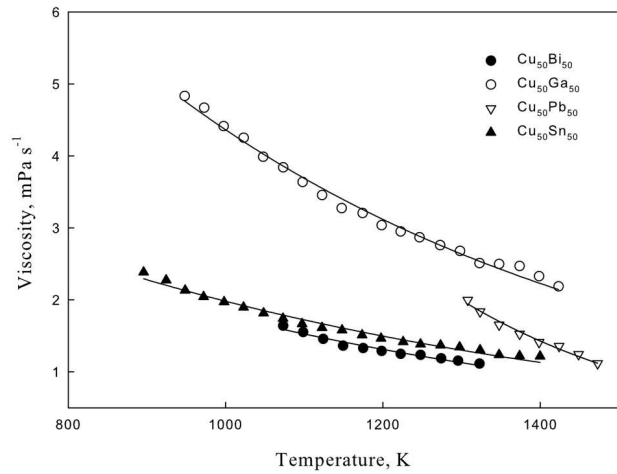


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

нагрівач з трьома незалежно регульованими нагрівними елементами дозволяв підтримувати рівномірне температурне поле в межах 0,2–0,3 К у робочому інтервалі температур при вимірах електроопору, або створювати різницю температур до 15–20 К вздовж комірки при вимірах термоЕРС. Наважені з точністю до 10^{-4} г компоненти синтезували у відкачаних і запаяних кварцевих ампулах при залишковому тиску 10–15 Па, а потім заплавляли безпосередньо у комірку. Вимірювання температури проводили за допомогою вольфрам-ренієвих термопар WRe5/20 . Спай термопари розташовано в об'ємі графіту з метою її захисту від агресивного середовища розплаву. Однотипні електроди термопари використовували як потенціальні зонди у випадку вимірювання електропровідності. Експериментальна установка і процедура вимірювань описані в [9]. Похибка визначення електропровідності, $\sigma(T)$, не перевищувала 2%, а термоЕРС, $S(T)$, – 5%.

3. Результати експерименту та їх обговорення

На рис. 1 наведено температурні залежності динамічної в'язкості бінарних розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$. У процесі охолодження в'язкість зростає за законом Арреніуса:

$$\eta_0 = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

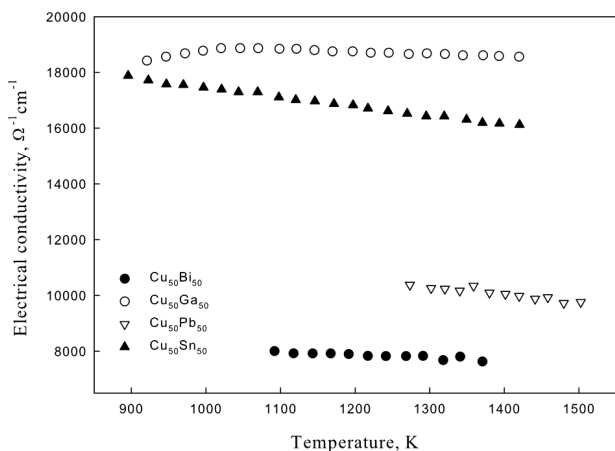


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

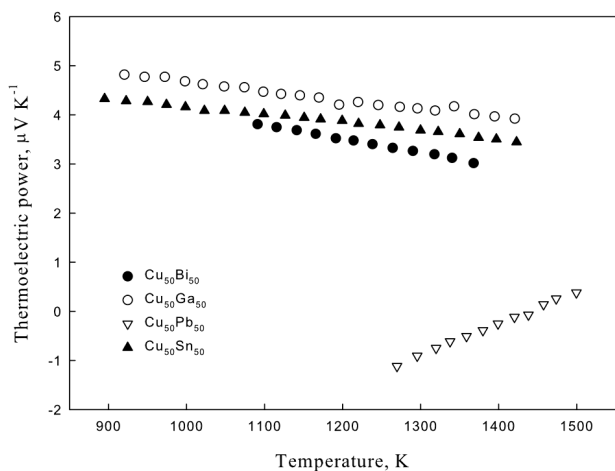


Рис. 3. Температурна залежність термоЕРС розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$

Параметри апроксимації рівнянь (1), (2)

Хімічний склад	η_0 , мПа·с	E , кДж/моль	ΔS , кДж/К
$\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$	0,208	18,5	-21,5
$\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$	0,488	18,4	-23
$\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$	0,029	45,8	-18
$\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$	0,411	13,0	-17

де η_0 – в'язкість ідеальної рідини, що є константою або слабо залежною від температури величиною, E – енергія активації в'язкої течії, R – газова стала. Зазначимо, що отримані результа-

ти узгоджуються з даними, отриманими авторами праці [10], однак криві в'язкості $\eta(T)$ є гладкими і в усьому діапазоні температур аномалій не виявляють.

Розраховані енергії активації в'язкої течії становлять: 18,5 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, 18,4 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, 45,8 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ і 13,0 кДж/моль для $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$. Найбільше значення динамічної в'язкості виявлено в розплаві $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ – 5 мПа·с в ділянці кристалізації, і яка зменшується до 2,5 мПа·с за 1400 К. З експериментальних результатів визначено передекспоненційний множник η_0 (див. таблицю), який дозволив у подальшому розрахувати конфігураційну ентропію змішування розплаву ΔS з формули [10]:

$$\eta_0 = \frac{\hbar N_A}{\mu} \exp\left(-\frac{\Delta S}{R}\right), \quad (2)$$

де \hbar – стала Планка, N_A – число Авогадро, μ – молярна маса.

Отримані від'ємні значення ентропії змішування свідчать про структурне впорядкування у розплаві.

Результати експериментальних досліджень температурних залежностей електропровідності і термоЕРС наведено на рис. 2 і 3, відповідно. Отримані результати для системи Cu-Pb добре узгоджуються з даними праці [11]. Абсолютні значення електропровідності розплавів $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$ і $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ є в межах 19000–16000 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, а сплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ – в діапазоні 11000–8000 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Така суттєва різниця в абсолютних значеннях зумовлена, очевидно, впливом напівметалевої складової (Pb, Bi). Електропровідність сплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ лінійно зменшується в процесі нагрівання в усьому дослідженому температурному інтервалі. Виняток становить сплав $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, електропровідність якого з підвищенням температури зростає, досягаючи максимуму в околі 1100 К, а потім монотонно спадає. ТермоЕРС сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ є від'ємною і зменшується за абсолютними значеннями з підвищенням температури від -1,1 до 0,4 мкВ/К. ТермоЕРС сплавів $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ є додатною в усьому діапазоні температур і зменшується з підвищенням температури в межах від 4,8 до 3,0 мкВ/К.

Відомо, що розв'язок кінетичного рівняння Больцмана для електронів в металі встановлює зв'язок між термоЕРС і електропровідністю:

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E=E_F}. \quad (3)$$

Вираз в дужках означає, що необхідно знайти залежність електропровідності від енергії, а потім похідну по енергії за реальної енергії Фермі E_F . З формули (2) випливає, що термоЕРС має власний знак. Дійсно, можна записати:

$$\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \lambda}{\partial E} + \frac{\partial \ln S_F}{\partial E}. \quad (4)$$

Тобто залежність термоЕРС від енергії визначається як довжиною вільного пробігу електронів λ , так і площею поверхні Фермі S_F . Причому, якщо перший доданок завжди додатний, то другий може бути і від'ємним, залежно від форми поверхні Фермі, що й спостерігається на прикладі сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$ (для всіх інших досліджених сплавів термоЕРС є додатною).

Особливий інтерес викликають сплави, які містять моновалентні метали (мідь) і полівалентні метали (олово, свинець, галій тощо). У загальному випадку електропровідність описується теорією Фабера-Займана, згідно з якою

$$\sigma = C(k_F) \int_0^{2k_F} |V(k)|^2 |S(k)|^3 dk, \quad (5)$$

де $V(k)$ – форм-фактор псевдопотенціалу, $S(k)$ – структурний фактор. У таких сплавах під час поступового, починаючи з малих значень, зростання концентрації полівалентного металу зростає хвильове число Фермі. Одночасно зростає величина структурного фактора $S(k)$ за $k=2k_F$. Зі зростанням температури висота першого максимуму структурного фактора зменшується. За умови $k=2k_F$ зменшення величини структурного фактора приводить до зростання електропровідності. Це приводить до аномальної поведінки температурної залежності електропровідності, що ми спостерігаємо на прикладі сплаву $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$. Описаний ефект можливий і в інших досліджених сплавах, але в іншому концентраційному інтервалі.

4. Висновки

Отримана інформація про поведінку залежностей структурно-чутливих властивостей – в'язкості, електропровідності та термоЕРС – від температури бінарних розплавів еквіатомних концентрацій $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$, які є складовими багатоконпонентного сплаву Bi-Cu-Ga-Sn-Pb , зокрема від'ємні значення ентропії змішування, які свідчать про структурне впорядкування в системі, є важливою для дослідження характеристик високоентропійних сплавів на основі цих металів, а також для їхнього промислового виготовлення.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках НДР № 0119U002204.

1. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, Ts.-Sh. Chin, T.-Ts. Shun, Ch.-H. Tsau, Sh.-Y. Chang. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* **12**, 299 (2004).
2. Y.P. Wang, B.Sh. Li, Zh.F. Heng. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy. *Advanced Engineering Materials* **11**, 641 (2009).
3. Yu. Plevachuk, J. Brillo, A. Yakymovych. AlCoCrCuFeNi-Based High-Entropy Alloys: Correlation Between Molar Density and Enthalpy of Mixing in the Liquid State. *Metallurgical and Materials Transactions A* **49**, 6544 (2018).
4. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys. *Intermetallics* **11**, 698 (2011).
5. Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, C.W. Wang. Hydrogen storage properties of multi-principal-component $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ alloys. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9046 (2010).
6. H.-P. Chou, Y.-Sh. Chang, S.-K. Chen, J.-W. Yeh. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering B* **163**, 184 (2009).
7. S. Mudry, V. Sklyarchuk, and A. Yakymovych. Influence of doping with Ni on viscosity of liquid Al. *J. Phys. Studies* **12**, 1601 (2008).
8. S. Mudry, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych. Viscosity of Bi-Zn liquid alloys. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 4415 (2008).

9. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk. Electrophysical measurements for strongly aggressive liquid semiconductors. *Meas. Sci. Technol* **12**, 23 (2001).
10. O.A. Chikova, V.S. Tsepelev, V.V. V'yukhin. Viscosity of high-entropy melts in Cu–Sn–Pb–Bi–Ga, G–Sn, Cu–Pb, Cu–Ga, and Cu–Bi equiatomic compositions. *Russ. J. Non-Ferrous Met* **56**, 246 (2015).
11. C. Chaib, J-G. Gasser, J. Hugel, L. Roubi. Electrical resistivity and absolute thermoelectric power of liquid copper-lead alloys. *Physica B* **252**, 106 (1998).

Одержано 23.07.20

M. Dufanets, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk

STRUCTURE-SENSITIVE
PROPERTIES OF CU-BASED BINARY SUBSYSTEMS
OF HIGH-ENTROPY Bi–Cu–Ga–Sn–Pb ALLOY

S u m m a r y

The temperature dependences of the viscosity, electrical conductivity, and thermal emf of the binary melts $\text{Cu}_{50}\text{Bi}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ga}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pb}_{50}$, and $\text{Cu}_{50}\text{Sn}_{50}$ with equiatomic concentrations, which are components of the high-entropy Bi–Cu–Ga–Sn–Pb alloy, have been studied. Based on the obtained results, the activation energy of the viscous flow and the configurational entropy of mixing are calculated. The obtained negative values of the mixing entropy testify to a structural ordering in the system.