ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CoCrFeNi И CoCrFeMnNi, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ HE^{2+}

Б.С. Аманжулов[1), 2)], И.А. Иванов[1), 3)], А.Е. Рыскулов[1)],
А.Е. Курахмедов[1)], Е.О. Унгарбаев[1), 2)]
[1)]*Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова 1, Алматы 050032, Казахстан,*
igor.ivanov.inp@gmail.com, ryskulov_nbd@mail.ru, kurahmedov.alisher@gmail.com
[2)]*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,*
ул. Сатпаева 2, Астана 010008, Казахстан, amanzhulov_bs_1@enu.kz, ye1.7ung@gmail.com
[3)]*Лаборатория инженерного профиля, Евразийский национальный университет*
им. Л. Н. Гумилева, пр. Абылай хана 2/1, Астана 010008, Казахстан

Исследованы термодинамические параметры сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi в программе HEAPS (The High-Entropy Alloys Predicting Software). CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются средне- и высокоэнтропийными сплавами, соответственно, и имеют стабильные ГЦК фазы. CoCrFeNi является наиболее тугоплавким и имеет большую теплопроводность, а CoCrFeMnNi имеет большую удельную теплоемкость. Согласно расчетам, термодинамические параметры двух сплавов сохраняются при облучении ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсами 5×10^{16} см$^{-2}$ и 2×10^{17} см$^{-2}$, благодаря устойчивости к сегрегации. Это указывает на теоретически высокое сопротивление ползучести и распуханию при повышенных радиационных дозах и температурах полуплавления. Следует экспериментально проверить термодинамические параметры данных сплавов и влияние на них радиационных дефектов при облучении и нагреве.

Ключевые слова: термодинамические параметры; высокоэнтропийные сплавы; радиационная стойкость; температура плавления; теплопроводность.

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF HIGH-ENTROPY ALLOYS COCRFENI AND COCRFEMNNI IRRADIATED BY HE^{2+} IONS

B.S. Amanzhulov[1), 2)], I.A. Ivanov[1), 3)], A.E. Ryskulov[1)],
A.E. Kurakhmedov[1)], Y.O. Ungarbayev[1), 2)]
[1)]*Institute of Nuclear Physics, 1 Ibragimov Str., 050032 Almaty, Kazakhstan,*
igor.ivanov.inp@gmail.com, ryskulov_nbd@mail.ru, kurahmedov.alisher@gmail.com,
[2)]*L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpayev Str., 010008 Astana, Kazakhstan,*
amanzhulov_bs_1@enu.kz, ye1.7ung@gmail.com
[3)]*Engineering Profile Laboratory, L.N. Gumilyov Eurasian National University,*
2/1 Abylai Khan Ave., 010008 Astana, Kazakhstan

The thermodynamic parameters of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi alloys were studied using HEAPS (The High-Entropy Alloys Predicting Software). CoCrFeNi and CoCrFeMnNi are medium-entropy and high-entropy alloys, correspondingly, and have stable FCC phases. CoCrFeNi has higher melting temperature and thermal conductivity, while CoCrFeMnNi has higher specific heat capacity. HEAPS calculation shows that the thermodynamic parameters of both alloys are preserved when irradiated by He^{2+} ions with 40 keV energy and fluences up to 5×10^{16} cm^{-2} and 2×10^{17} cm^{-2} due to resistance to segregation. This indicates their high resistance to creep and swelling at elevated radiation doses and half-melting temperatures. The thermodynamic parameters of these alloys and the influence of radiation defects on them during irradiation and heating should be experimentally studied.

Keywords: thermodynamic parameters; high-entropy alloys; radiation resistance; melting temperature; thermal conductivity.

Введение

Конструкционные материалы ядерных реакторов четвертого поколения должны сохранять целостность и механические свойства при повреждающих дозах радиации около 400 сна (смещений-на-атом) и

температурах 500-800°C в течение более 10 лет [1, 2]. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) устойчивы к радиационным повреждениям и высоким температурам и могут конкурировать с традиционными сталями [3].

ВЭС – это сплавы из пяти и более металлов, с равными или близкими атомными концентрациями основных элементов не менее 5-35 ат. % [4]. ВЭСы имеют конфигурационную энтропию $\Delta S_{конф} \geq 1.5R$, а для среднеэнтропийных сплавов (СЭС): $1.0 \leq \Delta S_{конф} \leq 1.5R$ [5].

Радиационные ползучесть и сегрегация [2], пустотное распухание [3] проявляются особенно сильно при прохождении порога в 0.3-0.6 T_m, где T_m – температура плавления сплава. Низкая теплопроводность связана с уязвимостью к адиабатическим сдвигам, хотя ВЭС могут быть пластичны и устойчивы за счет локального упорядочивания [6].

Теплопроводность ВЭС ниже, чем в чистых металлах и обычных сплавах из-за больших искажений решетки и рассеяния электронов на дефектах решетки [5]. Поэтому дислокации и точечные дефекты могут изменить теплопроводность ВЭС. Теплопроводность ВЭС обычно мало изменяется с температурой [5], но теплопроводность ГЦК ВЭС NiCoFeCr, NiCoFeCrMn линейно увеличивалась до 2 раз при нагреве с 300 до 1000 К [7].

Цель данной работы – расчет термодинамических параметров, включая энтропию и энтальпию смешения, температуру плавления, теплопроводность сплавов CoCrFeNi и CoCrFeMnNi. Сравнение термодинамических свойств облученных гелием и исходных образцов сплавов поможет изучить зависимость устойчивости к радиационным сегрегации, повреждениям, образованию вторичных фаз от состава ванадиевых СЭС.

Материалы и методы исследования

Образцы сплавов были изготовлены в Пекинском технологическом институте методом дуговой плавки порошков чистых металлов Ni, Co, Fe, Cr, Mn в атмосфере аргона высокой чистоты. Затем был произведен отжиг полученных слитков при температуре 1150°C в течение 24 ч. Образцы также проходили холодную прокатку для уменьшения толщины слитков до 15%, и прошли отжиг при 1150°C в течение 72 ч.

CoCrFeNi и CoCrFeMnNi облучались на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан) ионами He^{2+} с энергией 40 кэВ с флюенсами 5×10^{16} см$^{-2}$ и 2×10^{17} см$^{-2}$. Состав образцов CoCrFeNi, CoCrFeMnNi и глубинное распределение элементов были анализированы на циклотроне ДЦ-60 методом RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) на пучке ионов $^{14}N^{2+}$ с энергией 14 МэВ. Использовался полупроводниковый поверхностно-барьерный Au-Si детектор с площадью 50 мм^2 с разрешением энергии детектора ≈11 кэВ. Результаты RBS были обработаны в программе RUMP [8]. Относительная погрешность элементных концентраций сплавов равнялась менее 6%.

Расчеты термодинамических параметров проводились в программе The High-Entropy Alloys Predicting Software (HEAPS) [9].

Результаты и их обсуждение

Для минимизации изменения энергии Гиббса и образования стабильных фаз твердых растворов, ВЭС и СЭС должны соответствовать следующим значениям параметров: размерный фактор $\delta_r<6.6\%$, энтропия смешения ΔS_m характерная для ВЭС/СЭС, $\Omega>1.1$, энтальпия смешения $-15<\Delta H_m<-5$ кДж/моль [5].

HEAPS использовались концентрации элементов, полученные ранее с помощью метода Резерфордовского обратного рассеяния (RBS), и показанные в таблице 1. Концентрация Co равна 29.9 ат.% из-за погрешности.

Параметры в таблице 2 указывают, что CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются средне- и высокоэнтропийными сплавами соответственно, и обладают стабильными фазами. Различия в параметрах связаны с отклонениями в концентрациях, но существенная

Таблица 1. Элементный состав исходных и облученных гелием сплавов NiCoFeCr, NiCoFeCrMn полученных методом RBS [10]

Сплав	Концентрация элементов, ат. %				
	Ni	Co	Fe	Cr	Mn
CoCrFeNi (исходный)	17.9	28.9	26.2	26	–
CoCrFeNi (He^{2+}, 5×10^{16} $см^{-2}$)	19.8	27.5	27.7	25	–
CoCrFeNi (He^{2+}, 2×10^{17} $см^{-2}$)	18.5	31	25	25.5	–
CoCrFeMnNi (исходный)	17.9	22.3	17.9	20	21.9
CoCrFeMnNi (He^{2+}, 5×10^{16} $см^{-2}$)	19.6	18.8	18.3	21.3	22
CoCrFeMnNi (He^{2+}, 2×10^{17} $см^{-2}$)	21	19.7	20.6	18.4	20.3

Таблица 2. Размерный фактор δ, энтальпия смешения ΔH_m, энтропия смешения ΔS_m и параметр Ω для CoCrFeNi и CoCrFeMnNi, расчет в HEAPS при T=300 K

Сплав	ΔS_m. Дж/(моль·К)	δ_r, %	ΔH_m, кДж/моль	Ω
CoCrFeNi	11.39	0.31	-3.51	6.10
CoCrFeMnNi	13.34	3.36	-4.16	5.77
CoCrFeNi [11]	11.53	1.06	-3.75	5.71
CoCrFeMnNi [11]	13.38	0.92	-4.16	5.77

разница в энтропии смешения [11] возможно связана со значениями атомных радиусов.

Таблица 3 показывает, что температура плавления, удельная теплоемкость и теплопроводность CoCrFeNi и CoCrFeMnNi не меняются при облучении гелием, чему способствует устойчивость к радиационной сегрегации элементов.

CoCrFeNi является более тугоплавким сплавом, чем CoCrFeMnNi, чистый никель

Таблица 3. Температура плавления T_m, удельная теплоемкость при постоянном давлении C_p, теплопроводность T_{hc} для CoCrFeNi и CoCrFeMnNi до и после облучения гелием, расчет в HEAPS при T=300 K

Сплав	T_m, K	C_p, Дж/(кг·К)	T_{hc}, Вт/(м·К)
CoCrFeNi (исходный)	1879	443.59	91.5
CoCrFeNi (5×10^{16} $см^{-2}$)	1875	444.30	91.1
CoCrFeNi (2×10^{17} $см^{-2}$)	1876	443.76	91.7
CoCrFeMnNi (исходный)	1796	447.68	73.3
CoCrFeMnNi (5×10^{16} $см^{-2}$)	1801	447.68	72.9
CoCrFeMnNi (2×10^{17} $см^{-2}$)	1794	448.40	74.1

[12] и аустенитная сталь 304 [13]. Наибольшую теплоемкость имеет CoCrFeMnNi, хоть и уступает стали 304 [14]. CoCrFeNi также обладает лучшей теплопроводностью чем CoCrFeMnNi, Ni [12] и сталь 304 [14]. Однако расчетные T_{hc} для ВЭС завышены в 5-6 раз по сравнению с измеренной [7].

Высокие значения теплопроводности данных ВЭС, вероятно, связаны с тем, что большинство параметров в HEAPS рассчитывается, используя правило смесей [9], и не учитывает все особенности микроструктуры ВЭС.

Данные сплавы теоретически более устойчивы к смягчению, распуханию, ползучести при высоких температурах и повреждающих дозах облучения, чем чистый никель и сталь 304. Но пластичность и термодинамические свойства при облучении и нагреве требуют изучения экспериментальными методами.

Заключение

CoCrFeNi и CoCrFeMnNi являются средне- и высокоэнтропийными сплавами

со стабильной ГЦК фазой. Термодинамические параметры двух сплавов теоретически устойчивы к облучению гелием. CoCrFeNi имеет более высокую температуру плавления и, соответственно, порог ухудшения механических свойств, а CoCrFeMnNi превосходит его по теплоемкости. Оба сплава перспективны для изучения механических и термодинамических свойств при высоких повреждающих дозах облучения, и температур.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (ИРН AP19579188).

Библиографические ссылки

1. Zhang X., Hattar K., Chen Y., Shao L., Li J., Sun C., et al. Radiation damage in nanostructured materials. *Progress in Materials Science* 2018; 96: 217-321.
2. Zinkle S.J., Tanigawa H., Wirth B.D. Radiation and Thermomechanical Degradation Effects in Reactor Structural Alloys. B: Structural Alloys for Nuclear Energy Applications. Elsevier; 2019. 163-210.
3. Zhang Z., Armstrong D.E.J., Grant P.S. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives. *Progress in Materials Science*. 2022; 123:100807.
4. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv Eng Mater*. 2004; 6(5):299-303.
5. Gao M.C., Yeh J.W., Liaw P.K., Zhang Y., редакторы. High-Entropy Alloys [Интернет]. Cham: Springer International Publishing; 2016. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-27013-5
6. Wang R., Duan D., Tang Y., Lei Z., Li S., Chen R., et al. Evading dynamic strength and ductility trade-off in a high-entropy alloy via local chemical ordering. *Commun Mater.* 2023; 4(1): 25.
7. Jin K., Mu S., An K., Porter W.D., Samolyuk G.D., Stocks G.M., и др. Thermophysical properties of Ni-containing single-phase concentrated solid solution alloys. *Materials & Desig*. 2017; 117: 185-92.
8. Doolittle L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*; 9(3): 344-51.
9. Martin P., Madrid-Cortes C.E., Cáceres C., Araya N., Aguilar C., Cabrera J.M. HEAPS: A user-friendly tool for the design and exploration of high-entropy alloys based on semi-empirical parameters. *Computer Physics Communications* 2022; 278: 108398.
10. Amanzhulov B., Ivanov I., Uglov V., Zlotski S., Ryskulov A., Kurakhmedov A., и др. Composition and Structure of NiCoFeCr and NiCoFeCrMn High-Entropy Alloys Irradiated by Helium Ions. *Materials* 2023; 16(10): 3695.
11. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2012; 132(2-3):233-8.
12. Brandes E.A., Brook G.B., редакторы. Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition). 7-е изд. Oxford, England: Elsevier, Butterworth-Heinemann; 1992.
13. Matsumoto T., Shinoda T., Miyake H., Matsuzaka T., Kanai H. Effect of low-melting-point eutectic on solidification cracking susceptibility of boron-added AISI 304 stainless steel welds. *Welding Journal-Including Welding Research Supplement*. 1995; 74(12):397-S.
14. Valencia J.J., Quested P.N. Thermophysical Properties. B: Viswanathan S., Apelian D., Donahue R.J., DasGupta B., Gywn M., Jorstad J.L., et al. ASM International; 2008. (ASM HANDBOOK). https://doi.org/10.31399/asm.hb.v15.a0005240.