

Особливості термомагнітної поведінки високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi

М.П. Семенько*, Ю.П. Мазур, Р.В. Остапенко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 15.06.2016, опубліковано online 03.10.2016)

Досліджено температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ в температурному інтервалі 300-900 К високоентропійного сплаву (ВЕСу) CrMnFeCoNi з різною термічною передісторією: після вирізування зі злитків зразків (as-cast стан) та після відпалів при температурах $T_h = 800$ та 950 °С. Показано, що досліджені сплави характеризуються додатним значенням χ , величина якого зростає з ростом температури відпалу. Сама ж температурна залежність $\chi(T)$ є спадною з ростом T і характеризується необоротністю в циклі нагрівання та охолодження. Залежності $\chi(T)$ у нижньому температурному інтервалі досліджень проаналізовано з точки зору наявності суперпарамагнітних частинок (комплексів), утворених певним типом атомів, що розміщені в немагнітній або парамагнітній матриці з низькою температурою Кюрі та малим ефективним локалізованим магнітним моментом. Розглянуто модель, що пов'язує утворення таких суперпарамагнітних частинок з особливостями структури п'ятикомпонентного ГЦК ВЕСу.

Ключові слова: Високоентропійний сплав, Магнітна сприйнятливість, Локалізований магнітний момент, Структура, Відпал.

DOI: [10.21272/jnep.8\(3\).03029](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03029)

PACS numbers: 75.50. – y, 75.47.Np

ВСТУП

Відриті зовсім недавно [1], високоентропійні сплави (ВЕСи) є предметом інтенсивних досліджень завдяки унікальному комплексу механічних та фізичних властивостей [2-4]. Особливістю цих сплавів є їх склад: вони складаються з п'яти і більше металів (в деяких випадках вважається, що ВЕСами є сплави з чотирма металами), вміст яких досить близький до екваіомного. Саме це відрізняє ВЕСи від традиційних сплавів, основними в яких є один чи два компоненти, а всі інші виступають в ролі легуючих добавок. Незважаючи на такий склад, ВЕСам притаманна досить проста кристалічна структура, що розглядається як проста структура твердого розчину. Вони кристалізуються в більшості випадків в ГЦК або ОЦК ґратки і, як вважається, основним фактором, що стабілізує структуру твердого розчину, є конфігураційна ентропія (ентропія змішування), хоча важлива роль відводиться і іншим критеріям стабілізації однофазного стану ВЕСів [5]. В цьому випадку, окрім конфігураційної ентропії, розглядаються ентальпія змішування, атомні радіуси, електронегативність [6].

Слід відмітити, що серед значної кількості відомих ВЕСів [6, 7], значна увага приділяється сплавам, що містять 3d-перехідні метали. Серед цих сплавів, екваіомний сплав складу CrMnFeCoNi має ГЦК структуру неупорядкованого твердого розчину. В ньому виявляється прекрасна комбінація механічних властивостей, таких як твердість [8,9], межа міцності на розрив [9-11], ковкість [9, 11] і опір утворенню тріщинам при низьких температурах [10]. В [12], на прикладі цього сплаву, продемонстровано досить тонкий баланс між ентропією та ентальпією при стабілізації стану твердого розчину в цьому

сплаві. Автори [12] приготували п'ять сплавів, в кожному з яких один елемент заміщав елемент сплаву CrMnFeCoNi. Таке заміщення було проведено таким чином, що задовольнявся критерій Юм-Розері. Було знайдено, що всі п'ять сплавів, на відміну від CrMnFeCoNi, є багатофазні. Подібний результат був одержаний і при заміщенні Mn на V, або при спробі утворення шестикомпонентного сплаву NiFeCrCoMnV [9]. Результат ясно демонструє, що ентропія не завжди домінує над вільною енергією, коли ентальпійний внесок стає більш суттєвим.

На сьогодні остаточно не встановлено, яка роль ближнього чи дальнього впорядкування у ВЕСах. В більшості робіт не розглядається утворення об'ємних кристалічних або магнітних структур атомами у ВЕСах. В той же час серед них є атоми Fe, Co, Ni, що за природою феромагнетиками, та Cr або Mn – які в чистому вигляді виявляють антиферомагнітні властивості. В [13] було досліджено відносну енергетику змішування антиферомагнетика (Cr) при його розчиненні у феромагнетик (Fe). Було знайдено, що розчинення Cr має енергетичну перевагу до просторового розділення у феромагнітній основі через процес, що названий магнітною фрустрацією. У [14] при вимірюванні рентгенівської спектроскопії з використанням скануючої електронної мікроскопії було продемонстровано, що Cr неоднорідно розподілений по всьому сплаву NiFeCrCo, але роздільна здатність методу не дозволила визначити упорядкування на атомному рівні. Пошуки дальнього упорядкування в такому ж сплаві, проведені в [15] з використанням рентгенівської та нейтронної дифракції, не дозволили встановити його наявність. В той же час, автори [16] передбачають спін-збуджене впорядкування атомів Cr в екваіомному ГЦК ВЕСі NiFeCrCo. Упорядкування атомів Cr збуджується пониженням

* smp@univ.kiev.ua

енергії при оточенні антиферромагнітного Cr феромагнітними Ni, Fe, і Co, що обумовлює формування L1₂ структури. Як було передбачено, структура L1₂ з повністю упорядкованим Cr, має менший магнітний момент, ніж магнітно розупорядкований твердий розчин. Результати обчислень було підтверджено на основі дослідження магнітної сприйнятливості зразків, виготовлених різними способами, а наявність впорядкованих нанодоменів було встановлено за результатами спеціальної обробки зображень, одержаних за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

У загальному ж магнітні дослідження вказують на те, що у ВЕСах навіть при незначній зміні складу може реалізуватися різний магнітний стан. Так NiCoFeCr, NiCoFeTi, CuNiCoFeCr та CuNiCoFeCrTi_{0,5} є парамагнетиками при кімнатній T, а сплав CuNiCoFeCrTi_{1,0} – суперпарамагнетик [17-19]. В той же час відмічається, що CuNiCoFeCrTi_x (x ≤ 1) має T_c нижче 170 К [19]. Термомагнітні дослідження серії сплавів FeCoCr_xNi (x = 0,5-1.15) [20] показали залежність їх магнітних властивостей не тільки від вмісту хрому, але й від механічної обробки (холодне вальцювання). В [20] це пов'язують зі зміною атомного впорядкування або виникненням дефектної структури.

Отже, магнітні властивості досить чутливі не тільки до атомного складу, але й до атомного впорядкування. Відомості ж про магнітні властивості сплаву CrMnFeCoNi практично відсутні, тому в даній роботі проведено термомагнітні дослідження високоентропійного сплаву цього складу з метою встановлення природи магнітного впорядкування у ньому та взаємозв'язку між атомною та магнітною структурою.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

У роботі було досліджено ВЕС складу CrMnFeCoNi, виготовлений з хімічно чистих елементів шляхом плавлення шихти відповідного складу у електричній дузі в атмосфері чистого аргону. Одержаний злиток переплавляли 6-7 раз для гомогенізації складу. Після цього сплав виливався в мідну, що охолоджувалась водою, форму діаметром 10 мм та довжиною 100 мм. З одержаних злитків вирізалися зразки необхідних розмірів. Дослідження температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ проводилось в температурному інтервалі 300-900 К при полі 550 кА/м в аргонівій атмосфері методом магнетометра Фарадея з мікровагами. Точність вимірювання магнітної сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ була краще, ніж 1.5 %, а точність вимірювання температури – $\Delta T \leq 0,5$ К. Швидкість нагрівання в таких вимірюваннях складала 8 К/хв. Для досліджень $\chi(T)$ з вирізаних зі злитку зразків відкушувались кусочки матеріалу масою 15-30 мг. Термічну обробку зразків при 800 °C та 950 °C проводили у вакуумованих ампулах із кварцу (вакуум краще ніж 10⁻³Па). Матеріал для досліджень з цих зразків відкушувався після відпалів.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ ВЕСу CrMnFeCoNi зображені на рис. 1. На рис. 1, а зображена залежність $\chi(T)$ цього сплаву після виплавки та вирізування з нього зразка для досліджень (as-cast стан). На рис. 1, б та в наведено залежності $\chi(T)$ зразків після відпалів протягом 30 хв при температурах T_h = 800 °C та 950 °C, відповідно.

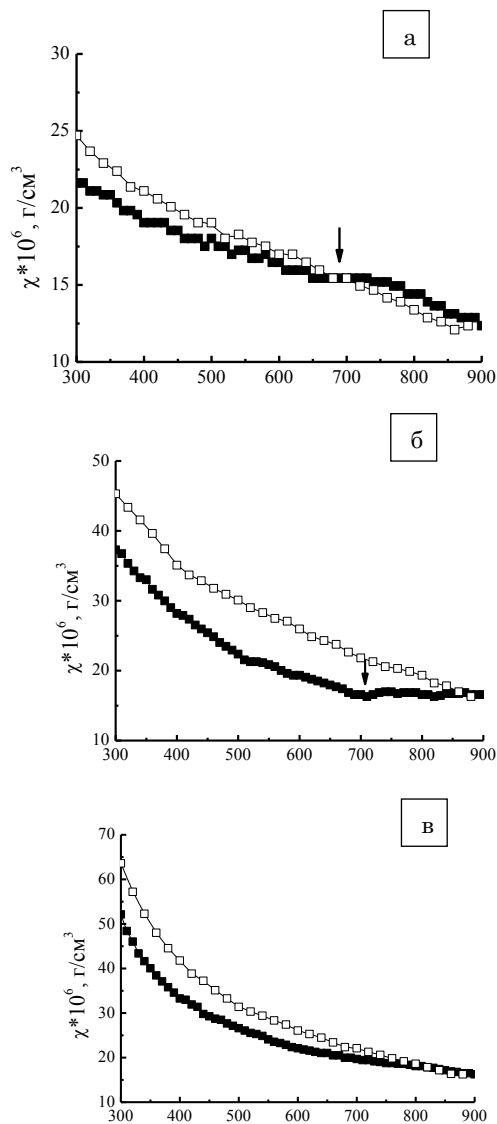


Рис. 1 – Температурні залежності магнітної сприйнятливості в as-cast стані (а), після відпалу у вакуумі 800 °C, 30 хв (б) та після відпалу у вакуумі 950 °C, 30 хв (в) (темні значки – нагрівання, світлі – охолодження)

На цих залежностях можна виділити наступні особливості:

- Наявність необерненості залежності $\chi(T)$ при нагріванні та охолодженні для всіх досліджених зразків. В цьому випадку значення χ_{300} при T = 300 К після нагрівання до максимальної температури вимірювання (900 К) більше за значення χ_{300} у вихідному стані.

- При відпалюванні χ_{300} зростає, причому, зі збі-

льшенням T_h має місце і зростання χ_{300} .

– У *as-cast* стані та після відпалу при $T_h = 800$ °С на залежності $\chi(T)$ при нагріванні спостерігається особливість в околі $T \sim 700$ К, яка відсутня при охолодженні. $\chi(T)$ сплаву, відпаленого при $T_h = 950$ °С, хоча і необоротна при нагріванні та охолодженні, але практично монотонна у всій температурній області вимірювань.

АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Залежності $\chi(T)$ в області температур від 300 до 600-700 К на рис. 1, а та б та практично для всієї області температур на рис. 1, в нагадують за формою температурну залежність магнітної сприйнятливості металів з елементами, що містять локалізовані магнітні моменти. При наявності обмінної взаємодії між цими моментами, температурна залежність $\chi(T)$ описується узагальненим законом Кюрі-Вейса [21]:

$$\chi = \chi_0 + \frac{Nm^2}{3k(T-\theta)} \quad (1)$$

де χ_0 – температурно незалежна складова сприйнятливості, m – ефективний парамагнітний момент на атом сплаву, θ – парамагнітна температура Кюрі, k та N – стала Больцмана та число Авогадро, відповідно.

При відсутності взаємодії між такими локалізованими моментами, $\theta = 0$, і рівняння (1) є не що інше, як залежність Кюрі для невзаємодіючих магнітних моментів, що має вигляд:

$$\chi = \chi_0 + \frac{M_1}{T}, \quad (2)$$

де:

$$M_1 = Nm^2 / (3k). \quad (3)$$

Відмітимо, що (1) може мати асимптоту ($1/T$) у температурному інтервалі, де $\theta \ll T$ (низька температура Кюрі, а відповідно, і мала обмінна взаємодія між атомами).

Аналіз показав, що жодна із залежностей не може бути описана задовільно рівняннями (1) або (2) при розумних значеннях параметрів, що входять в них.

Подальший аналіз було проведено шляхом побудови залежностей χ від $1/T$. Результат такої побудови зображено на рис. 2, а-в (відповідно до кривих з рис. 1, а-в). Як видно, у вихідному зразку та зразку, відпаленому при 800 °С, залежність $\chi(1/T)$ лінійна від кімнатної температури ($T = 300$ К) до температури, при якій на залежностях $\chi(T)$ проявляються особливості (показано стрілками на рис. 1, а та б). Але лінійну область для зразка, відпаленого при $T_h = 950$ °С, можна виділити при високих T (від 400-450 К і вище).

Лінійну залежність в координатах χ від $1/T$ в низькотемпературній області досить легко інтерпретувати з точки зору парамагнетизму Кюрі (в рівнянні (1) $\theta = 0$), або парамагнетизму Кюрі-Вейсса з низькою θ ($\theta \ll 300$ К).

Відхилення від цієї залежності при високих T

може бути пов'язано з процесами структурної перебудови (релаксація, зміна характеру ближнього впорядкування, тощо), що цілком узгоджується з необоротністю залежностей $\chi(T)$ в циклі нагрівання-охолодження.

Однак, наявність лінійної області при високих T для ВЕСу, відпаленого при 950 °С, аж ніяк не може бути пояснено з цієї точки зору. Тому було зроблено припущення, що після такого відпалу система є двофазною: одна з фаз є парамагнітна, $\chi(T)$ якої описується залежністю Кюрі-Вейса, а друга фаза – це парамагнітна фаза, $\chi(T)$ якої описується залежністю Кюрі. В такому випадку рівняння, що задає залежність $\chi(T)$ матиме вигляд:

$$\chi = \chi_0 + \frac{M_1}{T} + \frac{M_2}{(T-\theta)}, \quad (4)$$

У цьому рівнянні постійні M_1 та M_2 залежні не тільки від ефективних парамагнітних моментів m_1 та m_2 , але і від концентрацій цих фаз c_1 та c_2 .

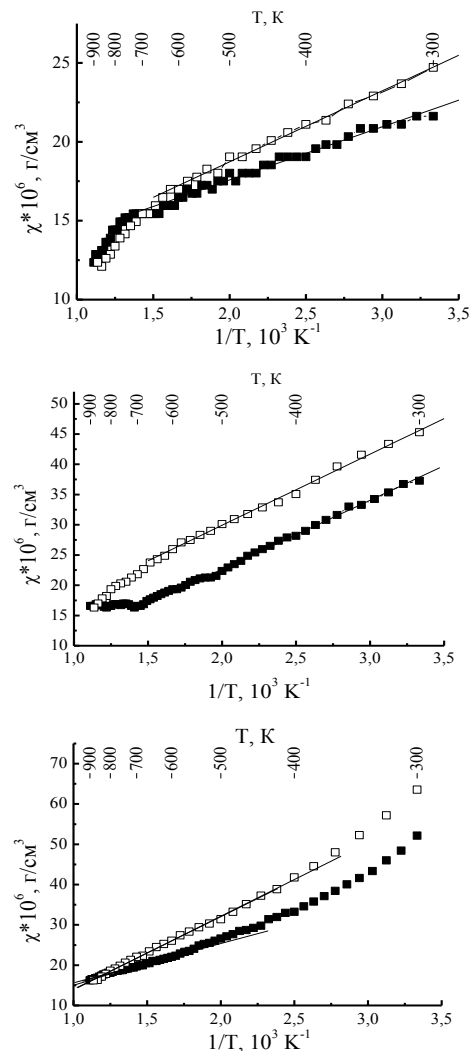


Рис. 2 – Залежність χ від $1/T$ для *as-cast* стану (а), після відпалу при 800 °С, 30 хв (б) та 950 °С, 30 хв (в) (як і на рис.1, темні значки – нагрівання, світлі – охолодження)

Результат апроксимації залежностей, зображених на рис. 1, в, показано на рис. 3 суцільними лініями. Рівняння (4) досить легко може пояснити наявність лінійної високотемпературної області на залежності χ від $1/T$. Дійсно, при $T \gg \theta$, другий доданок має асимптоту $1/T$, тобто в цьому випадку має місце перехід до лінійної залежності χ від $1/T$. Параметри апроксимації $\chi(1/T)$ в лінійній області та апроксимація $\chi(T)$ зразка, відпаленого при 950 °С, рівнянням (4) наведені в таблиці 1. В цій же таблиці приведені значення ефективних магнітних моментів на атом переходного металу m_i , розрахованих за рівнянням (3).

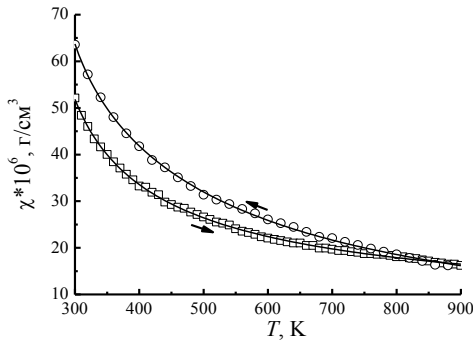


Рис. 3 – Результат апроксимації (суцільні лінії) експериментальних залежностей χ від T (символи) ВЕСу відпаленого при 950 °С, 30 хв (стрілками вказано напрямки вимірювання)

Таблиця 1 – Параметри апроксимації $\chi(1/T)$ в лінійній області (*) («н» – вітка нагрівання, «о» – вітка охолодження) та апроксимація $\chi(T)$ зразка, відпаленого при 950 °С, рівнянням (4) (**)

Зразок	Вітка	$\chi_0 \cdot 10^6$ г/см ³	$M_1 \cdot 10^3$ (К·г)/см ³	$M_2 \cdot 10^3$ (К·г)/см ³	θ , К	m_1 , μ_B	m_2 , μ_B	\bar{S}	S^{Fe}	n_{Fe}	n_{FeCo}
as-cast	н*	10,9	3,37	–	–	6,5	–	2,8	6,8	29	8
	о*	9,7	4,50	–	–	5,7	–	2,4	5,9	22	6
800 °С	н*	-0,2	11,42	–	–	3,5	–	1,3	3,4	8	2
	о*	6,4	11,76	–	–	3,5	–	1,3	3,4	8	2
950 °С	н*	5,3	10,12	–	–	3,8	–	1,4	3,8	9	2
	о*	-4,0	18,03	–	–	2,8	–	0,9	2,7	5	1
	н**	6,3	6,39	2,11	213	4,7	8,3	–	–	–	–
	о**	-2,4	15,44	0,90	238	3,1	12,6	–	–	–	–

В цьому рівнянні c_i – атомна концентрація i -го компоненту, i прийнято, що для всіх $3d$ -перехідних металів $g_i \approx 2$.

Введемо середнє значення спіна \bar{S} за рівнянням:

$$m^2 = 4\mu_B^2 \bar{S}(\bar{S} + 1) . \quad (7)$$

Розрахунок \bar{S} за значеннями апроксимаційного параметру m_1 наведено в табл.1.

Теоретично, у складових ВЕСу CrMnFeCoNi максимальне значення спіну на кожному i -му атомі S_{maxi} , що виникає за рахунок максимальної кількості неспарених електронів на зовнішній $3d$ -оболонці, може набувати значень: 3 – для Cr, 5/2 – для Mn, 2 – для Fe, 3/2 – для Co та 1 – для Ni. Розрахунок за рівняннями (6) та (7) максимальних значень магнітного моменту та середнього спіну дає нам величини $m_{max} = 2.3\mu_B$ та $\bar{S}_{max} \approx 0.7$, відповідно. Як видно, навіть в цьому випадку одержано величини, що є меншими за значення m_1 та \bar{S} , розрахованих з експе-

Детально аналізувати значення χ_0 ми не будемо, відмітимо лише, що його значення в більшості є додатним і має тенденцію до зменшення по мірі зростання температури відпалу. Від’ємні значення χ_0 , що одержані при апроксимації деяких віток залежностей $\chi(T)$ зразків після відпалу при 800 та 950 °С, не значні у порівнянні з самою величиною χ в цій температурній області. З урахуванням експериментальних та апроксимаційних похибок χ_0 вони в цьому випадку можуть бути прийняті за нульові, або невеликі додатні. Проаналізуємо більш детально температурно-залежну частину магнітної сприйнятливості.

У ВЕСі складу CrMnFeCoNi кожен i -й атом може нести локалізований магнітний момент μ_i , тобто мати на зовнішній $3d$ -оболонці некомпенсований спін S_i . Зв’язок між величиною цього спіну та магнітним моментом атому має вигляд:

$$\mu_i^2 = g_i^2 \mu_B^2 S_i(S_i + 1) , \quad (5)$$

де g_i – g -фактор i -го елемента.

Тоді сумарний магнітний момент m (m_1 або m_2) на атом переходного сплаву може бути записаний у вигляді [22]:

$$m^2 = 4\mu_B^2 \sum_i c_i S_i(S_i + 1) . \quad (6)$$

рименту. Крім цього, різні кореляційні ефекти призводять зазвичай до іншого (меншого) значення некомпенсованого спіну на кожному із атомів і навіть до зникнення локалізованих магнітних моментів на атомах [21]. Так, у залізі, кобальті та нікелі у феромагнітному стані локалізований магнітний момент створюють всього лише 2.2, 1.6 та 0.5 неспарених електронів (спіни 1.1, 0.8 та 0.25) [21]. Ці значення спіну відповідатимуть магнітним моментам $\mu_{Fe} \approx 3,04\mu_B$, $\mu_{Co} \approx 2,4\mu_B$ та $\mu_{Ni} \approx 1,7\mu_B$, відповідно. Магнітний момент парамагнітного заліза за даними роботи [23] має значення $\mu_{Fe} \approx 3,18\mu_B$, що є близьким до попереднього (спін рівний 1.2), а Co $\mu_{Co} \approx 3,13\mu_B$ (спін рівний 1.1), що дещо більше за попереднє значення. Тобто, реальна величина середнього спіну буде навіть меншою, ніж розрахована з максимальних значень спінів кожного з елементів, а відповідно і значень, що одержані з експериментальних результатів.

Додатково до сказаного вище, результат розрахунку електронної структури, проведений в [24] для

ВЕСів CuNiCoFeCr, NiCoFeCr і NiCoFeCrTi, показав, що магнітний момент буде відсутній на атомах Cu, Ti та Ni не залежно від розмірів комірки Вігнера-Зейтца. У всіх сплавах атом Fe в околі рівноважного об'єму може нести значний локалізований магнітний момент ($\sim (1.8-2.0)\mu_B$). Атом Co залишається немагнітним у сплавах NiCoFeCr і NiCoFeCrTi, але виявляє малий ($\sim 0,6\mu_B$) магнітний момент у сплаві CuNiCoFeCr. Хоча ці сплави дещо відрізняються за складом від досліджуваного, але, очевидно, це ж має місце і для нього, тобто, у сплаві CrMnFeCoNi деякі з атомів не будуть нести локалізованого магнітного моменту.

Якщо, для прикладу, локалізований магнітний момент у сплаві буде наявним лише на атомі заліза, то у рівнянні (6) буде наявний лише один доданок, що відноситься до цього атому. З урахуванням того, що $c_{Fe} = 0,2$ легко отримати з експериментальних значень m_1 величину спіну S^{Fe} , що має знаходитися на атомі заліза в цьому випадку. Ці значення наведено в табл.1. Як видно, вони перевищують величини не скомпенсованих спінів, що можуть бути наявні на атомі заліза. Легко перевірити, що наявність і на деяких інших атомах, наприклад Co, локалізованого магнітного моменту призведе до значень спіну, що значно перевищують ті, що можуть спостерігатися і в цьому випадку. Як на нашу думку, природа виникнення таких значних моментів обумовлена утворенням у сплаві комплексів (кластерів) з додатною обмінною взаємодією, що призводить до паралельної орієнтації спінів. При значній обмінній взаємодії, слід очікувати, що паралельна орієнтація в таких комплексах не руйнується навіть при високих температурах (принаймні при температурах дослідження $\chi(T)$). Такі кластери можна ототожнювати із суперпарамагнітними частинками. Якщо, наприклад, такі комплекси складаються з n однотипних атомів, кожен з яких має спін S , то сумарний спін такого комплексу вже буде складати величину $S_K = nS$. Розглянемо, настільки є правомірною така модель.

Перш за все, розглянемо, чи буде розумним значення n , якщо прийняти, що такий комплекс складається з атомів заліза. Спробуємо знайти концентрацію таких комплексів, якщо відома концентрація атомів заліза у сплаві. Для цього запишемо склад ВЕСу у вигляді: $CrMn(Fe_n)_{1/n}CoNi$. Тоді концентрація таких комплексів може бути знайдена з рівняння:

$$4x + x/n = 1. \quad (8)$$

З якого маємо: $x = n/(4n + 1)$. Отже, концентрація комплексів з n атомів заліза, c_{nFe} , буде рівною:

$$c_{nFe} = x(1/n) = 1/(4n + 1). \quad (9)$$

Локалізований момент на атом сплаву CrMnFeCoNi у припущенні, що моменти наявні лише на атомах Fe, що утворюють такий комплекс, знайдемо з рівняння:

$$\begin{aligned} m^2 &= 4c_{nFe} [nS_{Fe}(nS_{Fe} + 1)] = \\ &= 4[nS_{Fe}(nS_{Fe} + 1)] / (4n + 1) \end{aligned} \quad (10)$$

Це рівняння є квадратним рівнянням відносно n .

Для його знаходження використаємо експериментальні величини m_1 та значення спіну $S_{Fe} = 1.2$, що одержано у випадку, коли $\mu_{Fe} \approx 3,18\mu_B$ [23]. Розраховані значення n наведено в таблиці 1. Як видно, n змінюється від 29 у вихідному, as-cast, стані до 5 у стані, що досягається після відпаду при 950 °С. Одержані значення n , особливо у вихідному стані, досить великі. Такі значення повинні призвести до суттєвого просторового рознесення таких комплексів та утворення сильно неоднорідної структури, в якій матриця виявиться сильно збіднена залізом.

Тепер розглянемо більш складнішу задачу. Нехай такі комплекси утворені атомами Fe та Co, що можуть нести локалізований магнітний момент. Для спрощення будемо вважати, що комплекс складається з однакової кількості атомів n Fe та Co (n – кількість атомів одного сорту). Оцінимо n в цьому випадку. Для цього запишемо склад у вигляді: $CrMn(Fe_nCo_n)_{1/n}Ni$. Для розрахунку концентрації маємо рівняння: $3x + x/n = 1$, з якого одержуємо: $x = n/(3n + 1)$. Отже $c_{nFeCo} = x(1/n) = 1/(3n + 1)$.

$$\begin{aligned} m^2 &= 4c_{nFeCo} [n(S_{Fe} + S_{Co})(n(S_{Fe} + S_{Co}) + 1)] = \\ &= 4[n(S_{Fe} + S_{Co})(n(S_{Fe} + S_{Co}) + 1)] / (3n + 1) \end{aligned} \quad (11)$$

Для розв'язку цього квадратного рівняння використаємо значення $S_{Fe} = 1.2$ та $S_{Co} = 1.1$. Відповідні значення n_{FeCo} занесені в таблиці 1. Як видно, утворений комплекс у вихідному стані повинен містити по 8 атомів кожного елемента, тобто, всього 16 атомів, що менше ніж у випадку, коли такий комплекс складається лише з атомів Fe. А після відпаду такий комплекс містить лише по 1-2 атоми кожного з елементів.

На перший погляд може скластися враження, що і при такій кількості атомів у комплексі можуть виникати сильні концентраційні неоднорідності у сплаві, а матриця виявиться сильно збіднена Fe та Co, елементами, що утворюють комплекс. Але слід зважити на те, що такого роду комплекс може бути не тільки концентрований навколо деякого центра, що може розглядатися як формування наночастинки в межах матричної структури. Такий комплекс може мати вигляд ланцюжків з атомів Fe або Fe та Co, між якими і виникає значна обмінна взаємодія, що дозволяє ототожнювати їх з суперпарамагнітними частинками. За межами цих ланцюжків обмінна взаємодія між іншими атомами або відсутня, або незначна.

Підставою для вірогідності існування таких комплексів є моделювання атомних структур багатокомпонентних еквіатомних сплавів з точки зору максимуму ентропії [25]. Ці результати показали, що максимум ентропії, умовою якого є відсутність в найближчому оточенні двох однакових елементів, може досягатися досить легко в ОЦК еквіатомних сплавах практично вже починаючи з чотирьох компонентів, але не в ГЦК багатокомпонентних сплавах. В ГЦК сплавах відсутність однакових атомів в найближчому оточенні може бути досягнута лише для семи- і навіть восьмикомпонентних сплавів. Відповідно результатам таких моделювань, для п'ятикомпонентного сплаву, яким є досліджений

сплав CrMnFeCoNi, при умові максимуму ентропії та умові однорідності розподілу елементів 47.3 % атомів в ГЦК структурі такого сплаву будуть мати в найближчому оточенні (на відстані $2^{-1/2}a$, a – параметр ГЦК ґратки) однакові атоми. Оскільки ймовірність однакових сусідів є досить великою, то цілком логічним буде те, що існує ймовірність утворення ланцюжків з трьох і більше однакових атомів.

Нами було проведено власне моделювання структури п'ятикомпонентного сплаву. В цьому випадку ГЦК структура була розглянута як щільнопакована структура, утворена періодичним розміщенням щільно-пакованих рядів у послідовності -А-В-С- (в залежності, який тип лунки займається у шарі А). Для розміщення п'яти компонент в щільнопакованому одному ряді була використана проста програма з використанням генератора випадкових чисел. За цією програмою п'ять компонент розміщувались в щільнопакованій площині (для ГЦК структури це площини сімейства {111}) таким чином, щоб в найближчому оточенні не було однакових компонент. На рис. 4, а показано приклад такої структури розміром 30×30 атомів, в якій для кращого сприйняття темними кружками показано один з прикладів розміщення тільки одного з п'яти елементів. При обчисленнях кількість укладених компонент не нормувалась на еквіатомний склад, але як показує апробація алгоритму, використаного в програмі, відхилення від еквіатомного складу в одному шарі розміром 30×30 не перевищує 1 %, і практично співпадає з еквіатомним при кількості атомів близько 10^4 . Для аналізу нами були використані трьохшарові структури, що були одержані різними можливими комбінаціями трьох різних шарів А, трьох різних шарів В та трьох різних шарів С (всього 21 комбінація). Для полегшення аналізу, в утворених структурах вибиралась область розміром 10×10 . Приклад такої структури зображено на рис. 4, б. Для кращого сприйняття у цій структурі вибраний тип атому позначений зірочкою, а різні шари – різними кольорами: чорний – шар А, сірий – шар В та білий шар – С. Області біля даного типу атому виділені колами або овалами. В такій тришаровій структурі утворюються області з ізолюваними атомами одного сорту, двома та трьома однотипними атомами в найближчому оточенні. Доречно відмітити, що візуально деякі області можуть сприйматися, наприклад, як два атоми в найближчому оточенні (див. верхній правий кут праворуч). Але оскільки такі області утворені чорними та білими зірочками, то вони належать нижньому (шару А) та верхньому (шару С) шарам і є розділені шаром В, тобто є другими сусідами. Це стосується і областей в яких знаходиться більша кількість атомів одного сорту. Так, на рис. 4, б можна знайти область з п'яти зірочок, що візуально знаходяться в найближчому оточенні (область поблизу центру). Насправді це аж три області – дві – з ізолюваними атомами одного сорту, та одна – з трьома атомами. Цілоком логічно, що характер та кількість утворених областей буде змінюватися, якщо один з шарів замінити іншим, або навіть при зміщенні одного шару відносно іншого в іншу лунку такого ж типу.

При аналізі 21 комбінації трьохшарових модель-

них структур було отримано наступні результати: (40 ± 9) % атомів є ізолюваними, (33 ± 10) % атомів утворюють комплекси з двох атомів, (27 ± 9) % утворюють комплекси з трьох атомів. На перший погляд в такій структурі переважають атоми в ізолюваному, від таких же само атомів, стані. Насправді слід зважити на той факт, що повністю ізолюваним в трьохшаровій структурі можуть вважатися лише атоми із шару В. Серед ізолюваних атомів шарів А та С можуть бути атоми, що утворюють комплекси з двох або й трьох атомів з сусідніми шарами С та А, відповідно. Аналіз показує, що з усіх атомів певного типу в шарі В ізолюваним є лише (21 ± 9) %.

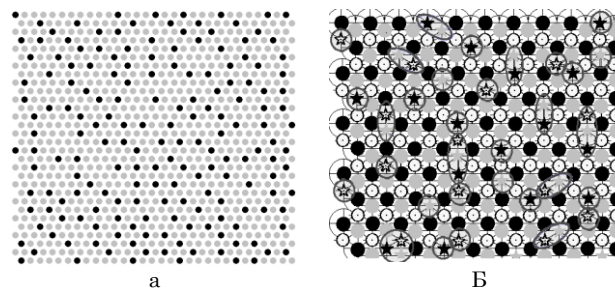


Рис. 4 – Приклад розміщення одного з елементів (чорні кульки) в змодельованому щільно-пакованому ряді розміром 30×30 атомів п'ятикомпонентного ВЕСу (а) та одна з трьох шарових структур з щільним пакуванням А-В-С розміром 10×10 атомів (б). Положення атомів в шарі А показано значками чорного кольору, в шарі В – значками сірого кольору, в шарі С – значками білого кольору. Зірочками відповідного кольору позначено розміщення одного з п'яти атомів. Комплекси з одного, двох та трьох найближчих атомів позначені колами та овалами

По подібній причині при формуванні структури більше ніж з трьох шарів, подвійні комплекси з однотипних атомів можуть розширитися в комплекси з трьох, чотирьох і навіть більше атомів. Це стосується і комплексів з трьох однотипних атомів.

Такий статистичний аналіз є далеко не повний, а утворені щільнопаковані ряди лише наближено відображають реальну атомну структуру, перш за все по тій причині, що в ГЦК структурі можна виділити аж 8 таких щільнопакованих рядів, розміщених у 8 площинах сімейства {111}.

Як було вже відмічено, в [25] кристалічні структури були побудовані з урахуванням максимуму ентропії. Як наслідок, в п'ятиелементному ГЦК сплаві ізолюваними будуть 52.3 % атомів (атоми, що мають найближчих подібних собі сусідів в другій координаційних сферах), що у два рази більше, ніж в нашому аналізі, де умова максимуму ентропії була досягнута лише в одному щільнопакованому ряді. Крім того, в [25] при моделюванні структури намагались досягти і максимальної однорідності у розміщенні атомів. В нашому ж аналізі, хоча в цілому при великій кількості рядів структура є однорідною (вміст елементів наближається до ідеального), але локально, що досить добре видно навіть візуально з рис. 4, а, існують певні концентраційні неоднорідності в розподілі елементів. Таким чином, одержана нами структура знаходиться в нерівноважному стані, що призводить до зменшення кількості відокремлених один від одного однотипних атомів та збіль-

шенні утворених ними комплексів. Цілком зрозумілим є те, що така нерівноважна структура при підвищених температурах буде намагатися досягнути мінімуму енергії. Основними рушійними силами в такому випадку будуть виступати „ентропійні сили” ($\vec{F}(X) = T\vec{\nabla}_X S(X)$), де T – температура, $S(X)$ – ентропія системи для даної конфігурації X [26, 27]) та звичайний градієнт концентрації.

Незважаючи на негативні моменти оцінок, залежності $\chi(T)$ та кількісні значення магнітних моментів досить добре можуть бути пояснені з використанням результатів моделювання та наявності у нерівноважному стані „ентропійних сил” та градієнту концентрації. Дійсно, хоча при виготовленні сплавів і зазнавав гомогенізуючого відпалу, проте для подальших досліджень з нього вирізалася зразки, з яких потім для досліджень магнітної сприйнятливості відкушувались кусочки матеріалу. Термічна дія при розрізуванні матеріалу та механічний вплив при відкушуванні матеріалу для досліджень цілком логічно переводить ВЕС в нерівноважний стан, що не відповідає мінімуму ентропії та однорідному розподілу елементів (тобто призводить до утворення значної кількості суперпарамагнітних комплексів). Під час відпалу при вимірюваннях та після відпалів при температурах 800 °C та 950 °C за рахунок дії „ентропійних сил”, а також градієнту концентрації, система намагається досягнути рівноважного стану (максимуму ентропії та рівномірного розподілу елементів), причому, чим більшою є температура, тим більша така ентропійна сила і тим більше утвориться комплексів, менших за розміром, що й слідує з результатів оцінок.

Цілком логічним є те, що зменшення за розміром цих комплексів повинно відбуватися за рахунок зміщення атомів, що утворюють такий комплекс, в інші положення. Хоча і ВЕСам властива сповільнена дифузія [28], а порівняно малі часи відпалу навіть в ізотермічних умовах (30 хв) можуть викликати недовіру, щодо можливості такого процесу, однак, слід зважити на той факт, що для руйнування комплексу

достатньо змістити атом в найближче сусіднє положення чи то в щільно-пакованому ряді, чи то в сусідній ряд. Оскільки обмінна взаємодія, що відповідає за те, що ми ввели в розгляд такий комплекс, є близькодіюча, то переходу лише одного атому в сусіднє положення є достатньо для руйнування цілісності обмінної взаємодії такого комплексу. Очевидно, цьому буде значно сприяти і дефектність структури в нерівноважному стані.

Отже, як видно з результатів моделювання, проведених в [25], та результатів моделювання структури, виконаних нами, припущення про те, що температурні залежності $\chi(T)$ визначаються суперпарамагнітними кластерами, утвореними атомами, що несуть локалізований магнітний момент, виглядає для сплавів з ГЦК структурою цілком обґрунтованим. Оцінки, розглянуті нами, дали можливість визначити кількість атомів у таких кластерах. Цілком зрозуміло, що такі оцінки є досить грубими, оскільки, як видно з результатів моделювання, проведених нами, в структурі ГЦК ВЕСу кластери з однаковою кількістю атомів практично не утворюються. Можна було б пов'язати такі оцінки з деякою середньою кількістю атомів в таких кластерах. Але для випадку однотипних атомів (атомів заліза), що входять в такий кластер, навіть в цьому випадку отримано оцінки, що навряд чи можуть мати місце в реальній кристалічній структурі, через велику кількість атомів у таких комплексах. Більш реалістично в цьому випадку виглядає картина, коли такі комплекси утворені з двох типів атомів (Fe та Co). Аналіз таких модельних структур нами не проводився, але цілком логічно буде те, що оцінки кількості складових в кластері будуть також досить грубими, і не тільки тому, що не враховується розподіл розміру частинок в такому кластері, але й через те, що такі оцінки виконані в наближенні однакової кількості атомів Fe та Co в кластері. Подає в цьому відношенні надію те, що магнітні моменти цих атомів є досить близькими, а отже, оціночні величини кількості складових в комплексі можуть бути близькими до середніх.

Особенности термомангнитного поведения высокоэнтропийного сплава

М.П. Семенько, Ю.П. Мазур, Р.В. Остапенко

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

Исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ в температурном интервале 300-900 К высокоэнтропийного сплава (ВЕСа) CrMnFeCoNi с разной термической предисторией: после вырезания со слитков образцов (as-cast состояние) и после отжига при температурах $T_h = 800$ та 950 °C. Показано, что исследованные сплавы характеризуются положительным значением χ , величина которого растет с ростом температуры отжига. Сама же температурная зависимость $\chi(T)$ является убывающей с ростом T и характеризуется необратимостью в цикле нагревания и охлаждения. Зависимости $\chi(T)$ в нижнем температурном интервале исследований проанализированы с точки зрения наличия суперпарамагнитных частиц (комплексов), образованных определенным типом атомов, расположенных в немагнитной или парамагнитной матрице с низкой температурой Кюри и малым эффективным локализованным магнитным моментом. Рассмотрена модель, связывающая образование таких суперпарамагнитных частиц с особенностями структуры пятикомпонентного ГЦК ВЕСа.

Ключевые слова: Высокоэнтропийный сплав, Магнитная восприимчивость, Локализованный магнитный момент, Структура, Отжиг.

Features Thermomagnetic Behavior of CrMnFeCoNi High Entropy Alloy

M.P. Semen'ko, Yu.P. Mazur, R.V. Ostapenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, 64/13, Volodymyrska st., 01601 Kyiv, Ukraine

The temperature dependences of magnetic susceptibility $\chi(T)$ in the temperature range 300-900 K of CrMnFeCoNi high entropy alloy (HEA) with different thermal prehistory (after cutting samples from the bars (as-cast condition) and after annealing at $T_h = 800$ and 950 C) were studied. It was shown that the investigated alloys were characterized by a positive value χ , which increases with increasing annealing temperature. The temperature dependences of $\chi(T)$ were decreasing with increasing T and characterized by irreversibility in a cycle of heating and cooling. Dependencies $\chi(T)$ in the lower temperature range were analyzed in terms of the availability super paramagnetic particles (complexes) created a certain type of atoms placed in the non-magnetic or paramagnetic matrix with low Curie temperature and low effective localized magnetic moment. The model that links the formation of super paramagnetic particles with features structure of CrMnFeCoNi high entropy was considered.

Keywords: High entropy alloy, Magnetic susceptibility, Localized magnetic moment, Structure, Annealing.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
- P.K. Huang, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 74 (2004).
- C.J. Tong, M.R. Chen, S.K. Chen, *Metall. Mater. Trans.* **36**, 1263 (2005).
- C.W. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh, C.C. Yang, *J. Alloy. Compd.* **490**, 160 (2010).
- Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, *Prog. Mater. Sci.* **61**, 1 (2014).
- M.G. Poletti, L. Battezzati, *Acta Materialia* **75**, 297 (2014).
- F. Tian, L.K. Varga, N. Chen, J. Shen, L. Vitos, *Intermetallics* **58**, 1 (2015).
- J. Zaddach, C. Niu, C.C. Koch, D.L. Irving, *JOM* **65**, 1780 (2013).
- G. Salishchev, M. Tikhonovsky, D. Shaysultanov, N. Stepanov, A. Kuznetsov, I. Kolodiy, A. Tortika, O. Senkov, *J. Alloy. Compd.* **5**, 591 (2014).
- B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, *Science* **345**, 1153 (2014).
- A. Gali, E. George, *Intermetallics* **39**, 74 (2013).
- F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E. George, *Acta Mater.* **61**, 2628 (2013).
- T. Klaver, R. Drautz, M. Finnis, *Phys. Rev. B.* **74**, 435 (2006).
- Y. Brif, M. Thomas, I. Todd, *Scr. Mater.* **99**, 93 (2015).
- M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger, J.A. Munoz, O.N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, E. Karapetrova, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 251907 (2012).
- C. Niu, A.J. Zaddach, A.A. Oni, X. Sang, J.W. Hurt III, J.M. LeBeau, C.C. Koch, D.L. Irving, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 161906 (2015).
- M.S. Lucas, L. Mauger, J.A. Munoz, Y. Xiao, A.O. Sheets, S.L. Semiatin, J. Horwath, Z. Turgut, *J. Appl. Phys.* **109**, 307 (2011).
- K. Zhang, Z. Fu, *Intermetallics* **28**, 34 (2012).
- X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen, *Intermetallics* **15**, 357 (2007).
- M.S. Lucas, D. Belyea, Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut, S.O. Leontsev, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.E. McHenry, C.W. Miller, *J. Appl. Phys.* **113**, 923 (2013).
- C.B. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971) (S.V. Vonsovskii, *Magnetizm* (Moskva: Nauka: 1971).
- П.П. Кузьменко, Н.И. Захаренко, *Металлы* **6**, 221 (1980) (P.P. Kuz'menko, N.I. Lazarenko, *Metally* **6**, 221 (1980)).
- Г.В. Самсонов, *Физико-химические свойства элементов: справочник* (Київ: Наукова думка, 1965) (H.V. Samsonov, *Fiziko-khimicheskie svoistva elementov: spravochnik* (Kyiv: Naukova dumka, 1965).
- F. Tian, L.K. Varga, N. Chen, L. Delczeg, L. Vitos, *Phys. Rev. B* **87**, 075144 (2012).
- S. Wang, *Entropy* **15**, 5536 (2013).
- E. Verlinde, *J. High Ener. Phys.* **4**, 29 (2011).
- D. Wissner-Gross, C.E. Freer, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 168702 (2013).
- K.Y. Tsai, M.H. Yeh, *Acta Mater.* **61**, 4887 (2013).