

PACSnumbers: 61.72.Hh, 61.72.Mm, 62.20.fg, 62.20.Qp, 81.07.Wx, 81.40.Cd, 83.60.La

Коефіцієнти рівняння Голла–Петча для багатокомпонентних твердих розчинів з ГЦК-кристалічною ґратницею

С. О. Фірстов, Т. Г. Рогуль, В. Ф. Горбань

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна*

Наведено результати порівняльної аналізи коефіцієнтів σ_0 (або H_0) та k_y (або k_h) співвідношення Голла–Петча між межею плинності та розміром зерна для середньо- і високоентропійних стопів (СЕСів і ВЕСів) та чистих металів з ГЦК-кристалічною ґратницею. Показано, що значення вказаних коефіцієнтів для СЕСів і ВЕСів істотно перевищують їхні значення для чистих металів; водночас коефіцієнти σ_0 зростають значно повільніше, ніж k_y . Розглянуто вплив на величини σ_0 та k_y дисторсій кристалічної ґратниці, електронної концентрації, ентальпії парноатомової взаємодії. Визначено чинники, що зумовлюють високі значення σ_0 та k_y для багатокомпонентних твердих розчинів. Показано, що різке зростання коефіцієнта зерномежового зміцнення k_y , окрім властивих для ГЦК-металів механізмів, може бути зумовлено незвичними, притаманними лише багатокомпонентним твердим розчинам явищами зміцнення меж поділу: пониженням енергії меж зерен за рахунок додаткового легування багатокомпонентних стопів так званою «корисною домішкою», яка за взаємодії з атомом елементу багатокомпонентного стопу на межах поділу утворює сильний хемічний зв'язок (атоми мають високу ентальпію парноатомової взаємодії), та у результаті появи на межах зерен сегрегації одного з влас-

Corresponding author: Serhiy Oleksiyovych Firstov
E-mail: sfirstov@ukr.net

*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science. N.A.S. of Ukraine,
3 Omeljana Pritsaka Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. O. Firstov, T. H. Rohul', and V. F. Horban', Coefficients of the Hall–Petch Equation for Multicomponent Solid Solutions with an F.C.C. Crystal Lattice, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 9: 957–972 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.09.0957](https://doi.org/10.15407/mfint.47.09.0957)

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

них елементів багатокомпонентного твердого розчину внаслідок перерозподілу атомів за рахунок пікорівневих зміщень. Проаналізовано деякі моделі твердорозчинного зміцнення багатокомпонентних твердих розчинів, яке зумовлює зростання коефіцієнта σ_0 і визначається усередненим опором руху дислокацій, спричиненим наявністю пікорівневих дисторсій кристалічної ґратниці, що створюються атомами компонентів стопу внаслідок їхньої модульно-розмірної невідповідності.

Ключові слова: середньо- і високоентропійні стопи, межа плинності, твердість, дисторсії кристалічної ґратниці, зерномежове зміцнення.

The results of a comparative analysis of the coefficients σ_0 (or H_0) and k_y (or k_h) of the Hall–Petch relation between the yield strength and the grain size for medium- and high-entropy alloys (MEA and HEA) and pure metals with an f.c.c. crystal lattice are presented. As shown, the values of the indicated coefficients for MEA and HEA exceed significantly their values for pure metals, while the coefficients σ_0 grow much more slowly than k_y . An influence of crystal-lattice distortions, electron concentration, and pair-interatomic-interaction enthalpy on the values of σ_0 and k_y is discussed. The factors determining the high values of σ_0 and k_y for multicomponent solid solutions are determined. As shown, the sharp increase in the grain-boundary-strengthening coefficient k_y , in addition to the mechanisms inherent to f.c.c. metals, can be caused by unusual phenomena of boundary strengthening inherent only to multicomponent solid solutions: a decrease in the energy of grain boundaries due to additional doping of multicomponent alloys with the so-called ‘useful impurity’, which, when interacting with an atom of an element of the multicomponent alloy at the boundary, forms a strong chemical bond (atoms have a high pair-interatomic-interaction enthalpy), and as a result of the appearance of segregation of one of the elements of the multicomponent solid solution at the grain boundaries due to the redistribution of atoms due to peak-level shifts. Some models of solid-solution softening of multicomponent solid solutions are analysed, which causes an increase in the coefficient σ_0 and is determined by the averaged resistance to the movement of dislocations caused by the presence of peak-level distortions of the crystal lattice, which are created by the atoms of the alloy components due to their moduli-size mismatch.

Key words: medium- and high-entropy alloys, yield strength, hardness, crystal-lattice distortions, grain-boundary strengthening.

(Отримано 17 січня 2025 р.; остаточн. варіант — 21 травня 2025 р.)

1. ВСТУП

Співвідношення між межею плинності $\sigma_{0,2}$ та розміром зерна d для полікристалічного матеріалу описується відомим рівнянням Голла–Петча [1–3]:

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (1)$$

де σ_0 і k_y — константи, d — розмір зерна. Константа σ_0 розглядається як напруження, необхідне для переміщення дислокацій всередині зерна, а вираз $k_y d^{-1/2}$ — як напруження, необхідне для приведення в дію зерномежових дислокаційних джерел; коефіцієнт k_y визначає труднощі естафетної передачі ковзання через межі зерна (коефіцієнт зерномежового зміцнення). Для експериментального визначення σ_0 і k_y використовують залежність $\sigma_{0,2} = f(d^{-1/2})$: σ_0 відповідає екстраполяції прямої $\sigma_{0,2} = f(d^{-1/2})$ до значення $d^{-1/2} = 0$ (припускається, що σ_0 — межа плинності монокристалу з такою ж внутрішньозеренною структурою, як і полікристал); параметер k_y визначається нахилом прямої $\sigma_{0,2} = f(d^{-1/2})$.

Вираз (1) також можна записати у вигляді:

$$H = H_0 + k_h d^{-1/2}, \quad (2)$$

де H — твердість, H_0 і k_h — константи. У якості коефіцієнта пропорційності між твердістю H та напруженням плинності $\sigma_{0,2}$ зазвичай використовується Тейборове співвідношення [4]: $\sigma_{0,2} = H/3$.

Співвідношення (1) та (2), як правило, добре узгоджуються з експериментом для полікристалічних матеріалів у достатньо широкому діапазоні розмірів зерен [5]. Експериментальні значення параметрів Голла–Петча для чистих металів наведено в оглядовій роботі [6] на основі аналізу накопичених за останні шість десятиліть результатів дослідження зміцнення за розміром зерна. У роботі [6] також запропоновано вираз для межі плинності у вигляді

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + \beta G b^{1/2} d^{-1/2}, \quad (3)$$

де β — константа, G — модуль зсуву, b — довжина Бюргерсового вектора.

Порівнюючи (1) і (3), k_y можна записати як

$$k_y = \beta G b^{1/2}. \quad (4)$$

Тоді $\beta = k_y / (G b^{1/2})$ і є, по суті, нормованою характеристикою параметра k_y . На підставі проведених розрахунків авторами [6] зроблено цікаве узагальнення щодо значень коефіцієнтів β : для металів з ОЦК-кристалічною ґратницею величина β може змінюватися від 0,2 (для Fe) до 0,7 (для Ta), з ГЦК — від 0,1 (для Cu) до 0,2 (наприклад для Ni), з ГЦП — від 0,3 (для Ti) до 1,5 (для Cd).

У той же час, у зв'язку з численними дослідженнями властивостей високо- та середньоентропійних стопів (ВЕСів та СЕСів) виникає питання стосовно аналізу параметрів рівняння Голла–Петча для таких класів матеріалів. ВЕСи — це стопи, які містять не менше п'ятих основних елементів; водночас атомової концентрація

кожного елементу знаходиться в межах від 5% до 35%; СЕСи ж містять три або чотири елементи в рівних концентраціях. Такі стопи мають високу ентропію змішання, що приводить до мінімізації Гіббсової вільної енергії і, оскільки ентропія твердорозчинної фази вище, а вільна енергія нижче, ніж у інтерметалідів, до утворення однофазних твердих розчинів з ОЦК-, ГЦК- або ГЦП-кристалічною структурою [7, 8]. Характерною особливістю ВЕСів і СЕСів є істотне спотворення їхньої кристалічної ґратниці внаслідок модульно-розмірної невідповідності елементів, які входять до їхнього складу [9–12], що значно утруднює рух дислокацій, спричинюючи аномально високі значення твердорозчинного зміцнення [13], і, відповідно, має приводити до зміни параметрів у співвідношеннях (1) і (2) у порівнянні з чистими металами.

У представленій роботі наведено аналіз параметрів співвідношення Голла–Петча, дисторсій кристалічної ґратниці для середньота високоентропійних ГЦК-стопів і чистих металів, проведено порівняльну аналіз їх. Розглянуто можливі чинники, що впливають на значення вказаних параметрів. Використано як літературні, так і одержані авторами дані.

2. ДЕТАЛІ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ

Зливки стопу CrMnFeCoNi_2 одержано методом вакуумно-дугового топлення в атмосфері аргону в мідному водоохолоджуваному кристалізаторі. В якості сировини використовували компоненти чистотою не менше 99,5% (мас.). Розмір зерна у зразках варіювали за рахунок відпалення за температур до 1073 К.

Мікроіндентування проводили на установці «Мікрон-гамма» [14] під навантаженням від 0,98 Н до 2,94 Н алмазною пірамідою Берковича з кутом заточування у 65 град. в режимі автоматичного навантаження та розвантаження.

Середнє значення розмірної невідповідності багатокомпонентного стопу розраховано як

$$\delta = \sqrt{\sum_i^n c_i ((r_c - r_i)/r_c)^2},$$

де c_i та r_i — концентрація та радіус атома елементу, що входить до складу стопу, відповідно. Середній радіус атома стопу r_c та середній модуль зсуву G_c розраховано за Веґардовим правилом [15]:

$$r_c = \sum_i^n c_i r_i, \quad G_c = \sum_i^n c_i G_i$$

(G_i — модуль зсуву елементу, що входить до складу стопу).

3. КОЕФІЦІЄНТИ РІВНЯННЯ ГОЛЛА–ПЕТЧА В СЕСах І ВЕСах З ГЦК-КРИСТАЛІЧНОЮ ҐРАТНИЦЕЮ

3.1. Вплив дисторсій кристалічної ґратниці та електронної концентрації на σ_0 (H_0) та k_y (k_h)

На рисунку 1 наведено експериментальну залежність твердості від розміру зерна $H(d^{-1/2})$ для високоентропійного стопу з ГЦК-кристалічною ґратницею CrMnFeCoNi_2 та розраховані за даними [16] схематичні залежності $H(d^{-1/2})$ для середньоентропійного ГЦК-стопу FeNiCoCr і чистого Ni . Видно, що значення H_0 і кутів нахилу прямої $H(d^{-1/2})$, а, відповідно, і коефіцієнтів k_h , для стопів CrMnFeCoNi_2 та FeNiCoCr істотно перевищують значення для Ni . Зокрема, якщо для стопу CrMnFeCoNi_2 $H_0 = 142 \text{ HV}$, а $k_h = 246 \text{ HV}/\text{мкм}^{1/2}$, то для Ni $H_0 = 68,6 \text{ HV}$, а $k_h = 34,3 \text{ HV}/\text{мкм}^{1/2}$. Для з'ясування чинників, що приводять до таких результатів, виходячи з структурних особливостей ВЕСів і СЕСів, доцільно розглянути вплив на їхню поведінку таких чинників як дисторсії кристалічної ґратниці, електронна концентрація, ентальпія парноатомової взаємодії.

Найбільш вивченими серед СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею є стоп FeCrMnNiCo (відомий як Канторів стоп [17]), який має хороше поєднання міцнісних і пластичних властивостей, та подвійні, потрійні та четвертинні стопи на його основі.

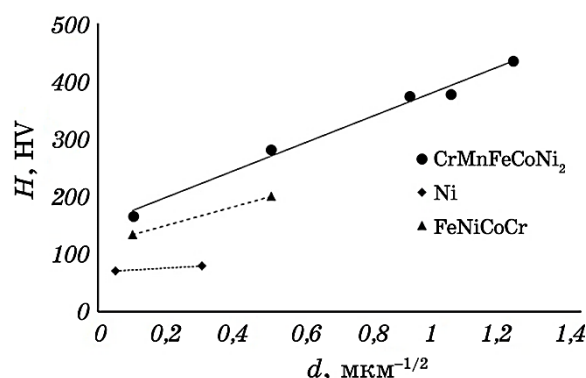


Рис. 1. Експериментальна залежність твердості H від розміру зерна d для високоентропійного стопу з ГЦК-кристалічною ґратницею CrMnFeCoNi_2 та розраховані за даними [16] схематичні залежності $H(d^{-1/2})$ для середньоентропійного ГЦК-стопу FeNiCoCr і чистого Ni .

Fig. 1. Experimental dependence of hardness H on grain size d for a high-entropy alloy with an f.c.c. crystal lattice CrMnFeCoNi_2 and schematic dependences $H(d^{-1/2})$ calculated according to data [16] for a medium-entropy f.c.c. alloy FeNiCoCr and pure Ni .

Показано, що залежність $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$ для таких стопів підпорядковується співвідношенню Голла–Петча в широкому інтервалі розмірів зерен [16–25]. Зокрема, у [18] відмічається, що для стопу FeCrMnNiCo співвідношення Голла–Петча справджується в діапазоні розмірів зерен $503 \text{ нм} < d < 88,9 \text{ мкм}$.

Оскільки для аналізу коефіцієнтів рівняння Голла–Петча використано представлені в літературі оригінальні результати дослі-

ТАБЛИЦЯ 1. Значення параметрів H_0 і k_h , модулів зсуву G і розмірної невідповідності δ для Ni та деяких багатокомпонентних стопів з ГЦК-кристалічною ґратницею.

TABLE 1. Values of parameters H_0 and k_h , shear moduli G and dimensional mismatch δ for Ni and some multicomponent alloys with an f.c.c. crystal lattice.

Матеріал	H_0, HV	$k_h, HV/\text{мкм}^{1/2}$	$G, \text{ГПа}$	Джерело	$\delta, \%$
Ni	68,6	34,3	76	[16]	
CrMnFeCoNi ₂	142,5	246	84		1,19
FeNiCoCr	118	165,6	84	[16]	1,18
FeNiCo	97,3	131,1	60	[16]	0,65
NiCoCr	146,5	197,3	87	[16]	1,35
FeNi	104,7	113,4	62	[16]	0,8
NiCo	62,2	167,1	84	[16]	0,4

ТАБЛИЦЯ 2. Значення параметрів σ_0 і k_y , розрахованих середніх значень модулів зсуву G_c і розмірної невідповідності δ для Ni та деяких багатокомпонентних стопів з ГЦК-кристалічною ґратницею.

TABLE 2. Values of parameters σ_0 and k_y , calculated average values of shear moduli G_c and dimensional mismatch δ for Ni and some multicomponent alloys with an f.c.c. crystal lattice.

Матеріал	$\sigma_0, \text{МПа}$	$k_y, \text{МПа}/\text{мкм}^{1/2}$	$G_c, \text{ГПа}$	Джерело	$\delta, \%$
Ni	14,2	180		[24]	
CoCrFeMnNi	125	494	85,8	[20]	1,12
CrCoNi	143	653	88,7	[21]	1,35
VCoNi	383	864	66	[22]	3,5
MnFeNi	97	660	79,7	[23]	0,99
(CoCrMnNi) ₈₀ Fe ₂₀	194	490	85,8	[25]	1,12
(CoCrMnNi) ₆₀ Fe ₄₀	169	302	84,9	[25]	0,97
(CoCrMnNi) ₅₀ Fe ₅₀	159	267	84,4	[25]	0,89
(CoCrMnNi) ₄₀ Fe ₆₀	149	208	83,9	[25]	0,79
CoCrFeNi	132	506	87	[26]	1,18
CoFeNi	157	541	77,7	[27]	0,65

джень $H(d^{-1/2})$ та $\sigma_{0,2}(d^{-1/2})$, то значення коефіцієнтів H_0 і k_h для деяких бінарних і багатокомпонентних ГЦК-стопів у порівнянні з чистим Ni наведено у табл. 1, а значення σ_0 і k_y — у табл. 2. У таблицях також наведено значення експериментальних (G) і розрахованих середніх (G_c) модулів зсуву та розмірної невідповідності δ для тих стопів. Для розрахунку G_c і δ використано дані з табл. 3.

На представлених на рис. 2 залежностях коефіцієнтів H_0 і k_h та σ_0 і k_y від дисторсії кристалічної ґратниці δ для ряду багатокомпонентних стопів з ГЦК-кристалічною ґратницею (табл. 1, 2) чітко просліджується тенденція до лінійного зростання вказаних параметрів зі збільшенням δ .

Зауважимо, що з табл. 1, табл. 2 та рис. 2 також виходить, що максимальні дисторсії кристалічної ґратниці δ можуть виникати не лише у ВЕСах, де велика кількість різнорозмірних і різномодульних атомів може компенсувати спотворення, що вноситься сусідніми атомами, а й у деяких СЕСах. Наприклад, якщо для стопу CrCoNi $\delta = 1,35\%$, то для CoCrFeMnNi $\delta = 1,12\%$.

У той же час, як відомо [29], під час аналізу механічних характеристик твердих розчинів необхідно враховувати не тільки відмінність у розмірах атомів розчинника та домішки, а й відмінність їхніх пружних постійних, тобто силу міжатомової взаємодії, що безпосередньо пов'язана з ентальпією кристалічної ґратниці.

У роботі [30] вказується, що ентальпія змішання ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею зростає зі збільшенням усередненої електронної концентрації стопу. Це значить, що зі збільшенням усередненої електронної концентрації стопу має місце послаблення сил міжатомової взаємодії і, як наслідок, зменшення твердості, модуля пружності.

Залежність коефіцієнтів H_0 і k_h від усередненої електронної концентрації представлених у табл. 1 ГЦК-ВЕСів і СЕСів наведено на рис. 3. Видно, що зі збільшенням електронної концентрації обидва коефіцієнта мають тенденцію до пониження, що відповідає зробленому у роботі [30] припущенню.

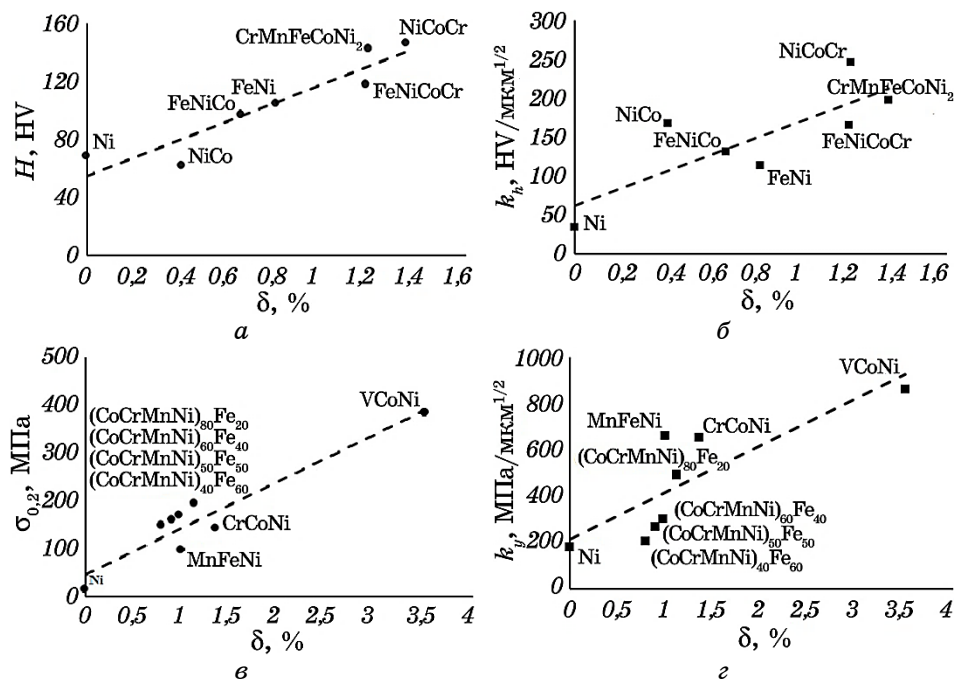
3.2. Аналіз механізмів, що відповідальні за високі значення σ_0 (H_0) та k_y (k_h) у СЕСах і ВЕСах з ГЦК-кристалічною ґратницею

а) Константа σ_0

Як відомо, високе значення необхідного для переміщення дислокацій всередині зерна напруження σ_0 для ВЕСів і СЕСів зумовлено твердорозчинним зміцненням і визначається усередненим опором руху дислокацій, спричиненим наявністю пікорівневих дисторсій кристалічної ґратниці, що створюються атомами компонентів стопу внаслідок їхньої модульно-розмірної невідповідності.

ТАБЛИЦЯ 3. Атомові радіуси r і модулі зсуву G елементів, що входять до багатокомпонентних ГЦК-стопів [28].**TABLE 3.** Atomic radii r and shear moduli G of elements included in multi-component f.c.c. alloys [28].

Елемент	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
r , пм	125	128	126	127	124
G , ГПа	75	115	82	76	81

**Рис. 2.** Залежності параметрів H_0 і k_h та σ_0 і k_y від значень розмірної невідповідності δ для СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею (за даними [16, 20–27] та авторів).**Fig. 2.** Dependences of parameters H_0 and k_h as well as σ_0 and k_y on the values of dimensional mismatch δ for MEA and HEA with an f.c.c. crystal lattice (according to Refs. [16, 20–27] and the authors).

На сьогоднішній день у переважній більшості робіт для обчислення твердорозчинного зміцнення ВЕСів пропонуються підходи, що ґрунтуються на використанні Лабушового моделю для бінарних твердих розчинів, але з різними варіантами розрахунку розмірної та пружної невідповідностей атомів ([31–33] та ін.). Наприклад,

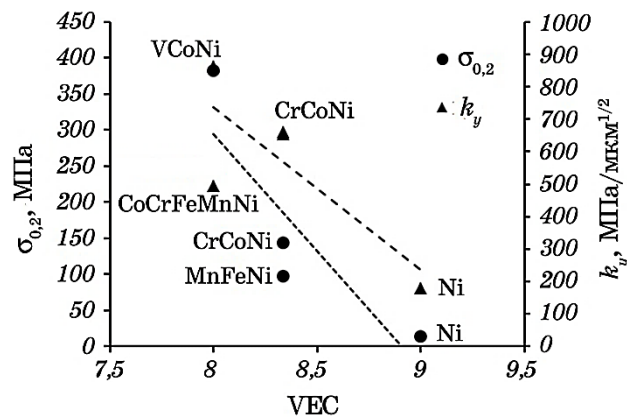


Рис. 3. Залежність параметрів H_0 і k_h від усередненої електронної концентрації ступу VEC для СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею (за даними [16] та авторів).

Fig. 3. Dependence of parameters H_0 and k_h on the averaged electron concentration VEC of the alloy for MEA and HEA with an f.c.c. crystal lattice (according to Ref. [16] and authors).

використовуючи модифікований Лабушів модель (так званий Лабушів модель середнього поля) у роботі [34] для ступу $\text{Co}_{20}(\text{CrNi})_{80}$ розраховано значення напруження σ_0 , яке добре збігається з експериментальним ($\sigma_0 = 280$ МПа).

У той же час, як вказується у роботі [35], оскільки в Лабушовому моделю припускається взаємодія дислокації з групою близько розташованих атомів (кластерів) і твердорозчинне зміцнення $\Delta\sigma(c) \propto c^{2/3}$ [36, 37], а концентрація кожного з елементів, що входять до ВЕСів, за визначенням не може бути менше 5%, то твердорозчинне зміцнення ВЕСів скорше подібне до поведінки в концентрованих твердих розчинах (Моттів модель [37, 38]) і $\Delta\sigma(c) \propto c$. Це підтверджується одержаними в роботах [39, 40] експериментальними результатами. Зокрема, у роботі [39] показано, що мікротвердість одержаних методом дугового топлення ВЕСів $(\text{TiZrNbTa})_{100-x}\text{Mo}_x$ ($0 \leq x \leq 20$) лінійно збільшується з концентрацією Мо, що подібне до випадку концентрованого бінарного твердого розчину. У роботі [40] встановлено, що напруження плинності σ ступу $\text{Al}_x\text{HfNbTaTiZr}$ також лінійно зростає зі збільшенням концентрації Алюмінію та може бути описано виразом $\sigma = 1031 + 26,1c$.

У роботах [41, 42] аномально високе атермічне твердорозчинне зміцнення ΔH ($\Delta\sigma$) для багатокомпонентних твердих розчинів пов'язується зі зміною Бюргерсового вектора $\mathbf{b}$ вздовж дислокаційної лінії як за довжиною, так і за напрямом внаслідок появи складової $\Delta\mathbf{b}$, яка є перпендикулярною площині ковзання. Водночас

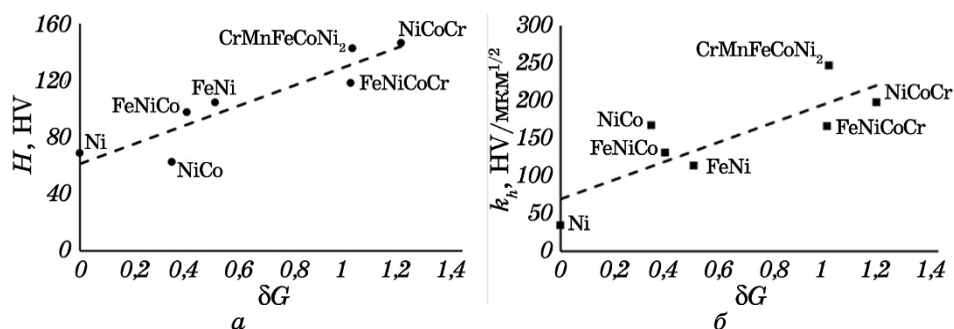


Рис. 4. Залежність параметрів H_0 і k_h від значень δG для СЕСів і ВЕСів з ГЦК-кристалічною ґратницею (за даними [16] та авторів).

Fig. 4. Dependence of parameters H_0 and k_h on the values of δG for MEA and HEA with an f.c.c. crystal lattice (according to Ref. [16] and authors).

значення ΔH пропорційне параметру $(\Delta a/a)G_c$ (де

$$a_c = \sum_i^n c_i a_i, \quad \frac{\Delta a}{a} = \sum_i^n \frac{c_i (a_i - a_c)}{a_c},$$

c_i і a_i — концентрація та параметр кристалічної ґратниці елементу, що входить до стопу, відповідно) і може бути розраховане, як

$$\Delta H = k_h \frac{\Delta a}{a} G_c, \quad (5)$$

де коефіцієнт $k_h \cong 1,5-1,6$.

Оскільки, згідно з [43], перехід від усередненої відносної зміни параметра кристалічної ґратниці $(\Delta a/a)$ до наведеного в табл. 1 середньоквадратичного зміщення атомів із стартових положень δ можливий з коефіцієнтом в 1,25 ($\sqrt{\pi/2}$), то для стопів з табл. 1 проведено аналізу залежності параметрів H_0 і k_h від δG_c . Наведені на рис. 4 залежності свідчать, що, як і у випадку збільшення δ , коефіцієнти H_0 і k_h зі збільшенням δG_c мають тенденцію до зростання. Тобто аномально високе зміцнення СЕСів і ВЕСів на пряму залежить від розмірно-модульної невідповідності елементів, що входять до багатокомпонентного твердого розчину.

б) Коефіцієнт k_y (k_h)

У той же час, якщо у порівнянні з чистими металами для багатокомпонентних твердих розчинів поява високих значень зміцнення всередині зерна σ_0 (H_0) може бути пояснена механізмами твердо-розчинного зміцнення, то різке зростання коефіцієнта k_y (k_h) пояс-

нити складніше. Як видно з рис. 2 і рис. 4, k_y і k_h , як і σ_0 і H_0 , зі збільшенням δ і δG мають тенденцію до зростання, але водночас параметри H_0 і σ_0 зростають значно повільніше, ніж k_y і k_h . Наприклад, за зміни δG від 0 (для Ni) до 1,2 (для NiCoCr) H_0 зростає від 68,6 HV до 146,5 HV (в 2,1 рази), а k_h — від 34,3 HV/мкм^{1/2} до 197,3 HV/мкм^{1/2} (в 5,8 разів). Такий ефект свідчить про те, що перешкоди для переміщення дислокацій всередині зерна є менш ефективні, ніж на межі зерен.

Відповідно до класичного моделю нагромадження дислокацій за Голлом [1] і Армстронгом [44], у випадку, коли концентрація напружень внаслідок накопичення дислокацій на межі зерна більша за критичну, джерело дислокацій Франка–Ріда активується в сусіднє зерно та відбувається початкова пластична деформація. Як випливає з робіт [6, 44], напруження, необхідне для приведення в дію зерномежових дислокаційних джерел, а, відповідно, і величина коефіцієнта k_y , визначаються напруженням старту джерела дислокацій в околі меж зерен, енергією дефекту пакування та модулем зсуву.

Так, у роботі [45] припускається, що активація джерел Франка–Ріда пов'язана з поперечним ковзанням дислокацій, а збільшення напруження тертя ґратниці σ_0 і пониження енергії дефектів пакування можуть послабити здатність дислокацій до поперечного ковзання і, як наслідок, до гальмування зародження дислокацій. У той же час, у роботі [25] для стопів системи (CoCrMnNi)_{100-x}Fe_x ($x = 20, 40, 50$ і 60) лінійного зв'язку між енергією дефекту пакування та коефіцієнтом Голла–Петча не виявлено. Як видно з рис. 2, збільшення вмісту Fe приводить до зменшення дисторсій кристалічної ґратниці і, відповідно, до зменшення σ_{0i} і k_y . Окрім того, у роботі вказується, що зменшення k_y може бути пов'язане з нестабільною енергією дефекту пакування (γ_{USFE}): збільшення вмісту Fe в стопі системи (CoCrMnNi)_{100-x}Fe_x приводить до збільшення γ_{USFE} , що, у свою чергу, послаблює межі зерен.

Вплив модуля зсуву G на параметер k_y проілюстровано у наведеному вище виразі (4) з роботи [6]. Цікаво відзначити, що розраховані за виразом (4) значення коефіцієнта β , який, як було відзначено вище, являє собою нормовану характеристику параметра k_y , для багатокомпонентних ГЦК-твердих розчинів значно вищі, ніж для ГЦК-металів і подібні до значень для ОЦК-металів, а іноді і перевищують їх (табл. 4).

Можна зробити висновок, що у порівнянні з перерахованими вище чинниками, які сприяють зміцненню меж зерен у чистих ГЦК-металах, у випадку багатокомпонентних твердих розчинів задіяно додаткові, притаманні лише їм механізми. Аналіза одержаних результатів свідчить, що такими механізмами можуть бути: 1) додаткове легування багатокомпонентних стопів так званою «ко-

ТАБЛИЦЯ 4. Значення коефіцієнта β для багатокомпонентних ГЦК-твердих розчинів і для деяких ГЦК- і ОЦК-металів.**TABLE 4.** Values of coefficient β for f.c.c. multicomponent solid solutions and for some f.c.c. and b.c.c. metals.

Матеріал	b (Å)	$\beta = k_b/(Gb^{1/2})$
Ni ГЦК		0,2 [6]
Cu ГЦК		0,1 [6]
Ta ОЦК		0,7 [6]
V ОЦК		0,5 [6]
FeNiCoCr	2,525 [32]	0,78
FeNiCo	2,524 [32]	0,87
NiCoCr	2,517 [32]	0,9
FeNi	2,533 [32]	0,72
NiCo	2,499 [32]	0,8

рисною домішкою», яка за взаємодії з атомом елементу багатокомпонентного стопу на межах поділу утворює сильний хемічний зв'язок (атоми мають високу ентальпію парноатомової взаємодії); 2) утворення на межах зерен сегрегації одного з власних елементів багатокомпонентного твердого розчину внаслідок перерозподілу атомів за рахунок пікорівневих зміщень.

Щодо першого механізму, то у роботі [27] різке зміцнення меж зерен у стопах $Al_{0,3}CoFeNi$ і $Al_{0,3}CoCrFeNi$ у порівнянні зі стопами $CoFeNi$, $CoCrFeNi$ пов'язується з високою щільністю багатих Ni–Al нанокластерів розміром близько 30 нм, які виникають на основі сильної хемічної взаємодії між цими елементами. Якщо k_y для стопів $CoFeNi$ і $CoCrFeNi$ становить 541 і 684 МПа/мкм^{1/2} відповідно, то для стопів $Al_{0,3}CoFeNi$ і $Al_{0,3}CoCrFeNi$ — 1244 і 1014 МПа/мкм^{1/2}. Зростання k_y пояснюється додатковим напруженням, необхідним для подолання полів когерентних деформацій, що виникають через вказані нанокластери. Водночас спостерігається навіть невелике пониження коефіцієнта σ_0 (157 і 156 МПа для $CoFeNi$ і $CoCrFeNi$ відповідно та 151 і 149 МПа для $Al_{0,3}CoFeNi$ і $Al_{0,3}CoCrFeNi$ відповідно), що свідчить, на нашу думку, скорше про сегрегаційне закріплення дислокаційних джерел, оскільки нанокластери мали б ще підвищувати σ_0 , але таке не спостерігається.

Слід відмітити, що в малолегованих стопах, згідно з концепцією «корисних» домішок [46], стан меж зерен визначається легувальним елементом, який втілюється в межу зерна. «Корисною» є домішка, яка має сильніший хемічний зв'язок з атомами основного елементу малолегованого стопу у порівнянні з хемічним зв'язком між самими його атомами, а «шкідливою» — та, у якої хемічний зв'язок з атомами основного елементу слабкіший порівняно з хемі-

чним зв'язком між його атомами. Залежно від того, та чи інша домішка є «корисною» або «шкідливою», може відбуватись або збільшення когезії зерен за рахунок часткової ліквідації («заліковування») слабких, розрихлених, несупільних ділянок у межах зерен, або, навпаки, її послаблення. Водночас параметри k_y (k_h) зазнають відповідних змін.

Аналогічно ситуації з малолегованими стопами, «корисною домішкою» для багатокомпонентних твердих розчинів CoFeNi і CoCrFeNi є Al, у результаті легування якою на межах поділу виникає контакт атомів з високою ентальпією парноатомової взаємодії Ni–Al, підвищується міжзеренна міцність і, відповідно, різко зростає k_y .

Другий специфічний і властивий саме багатокомпонентним твердим розчинам механізм зміцнення меж поділу, який пов'язаний з перерозподілом атомів власних елементів, описано у роботі [47]. Навіть за відсутності переважного збагачення меж зерен будь-яким елементом можуть мати місце пікорівневі зміщення атомів різних розмірів, що утворюють межі зерен. Характер і сила міжатомових хемічних зв'язків безпосередньо пов'язані з ентальпією кристалічних ґратниць. Такий процес супроводжуються, наприклад, зміщенням атомів менших розмірів у стислі області, а більших — у розтягнуті. Водночас щільність меж зерен вирівнюється, їхня енергія знижується (відповідно, зростає міжзеренна міцність), ковзання через такі межі зерен істотно утруднюється і, відповідно, зростає параметр k_y .

На користь дії даного механізму зміцнення меж зерен свідчить значно швидше зростання параметра k_y (k_h) у порівнянні з параметром σ_0 (H_0) зі збільшенням дисторсій кристалічної ґратниці у нелегованих багатокомпонентних твердих розчинах (рис. 2, рис. 4). Також підтвердження наявності такого механізму є наведені у роботі [26] результати досліджень стопів системи CoCrFeNiMo. Показано, що зі збільшенням концентрації Mo параметр k_y зростає від 588 до 1100 МПа/мкм^{1/2}. Такий ефект, разом з підвищеним зміцненням твердого розчину, автори пов'язують зі створенням сегреґації Mo на межі зерен. Тобто маємо ефект зміцнення меж зерен, який зумовлено перерозподілом атомів власних елементів багатокомпонентного твердого розчину.

4. ВИСНОВКИ

1. Аналіза власних і літературних даних свідчить, що у багатокомпонентних (високо- й середньоентропійних) стопах з ГЦК-ґратницею не тільки можливе вже добре відоме аномально високе твердорозчинне зміцнення, яке уможливорює істотно підвищувати значення першого доданку в рівнянні Голла–Петча σ_0 (H_0), але спостерігаються й аномально високі значення другого коефіцієнта рівняння k_y (k_h),

який характеризує спротив меж зерен пластичній деформації.

2. Збільшення усередненої електронної концентрації багатокомпонентного твердого розчину приводить до послаблення сил міжатомової взаємодії і, як наслідок, зменшення коефіцієнтів рівняння Голла–Петча. Наприклад, зі збільшенням електронної концентрації від 8,33 (CrCoNi) до 9 (NiCoCr) параметер H_0 зменшується від 147 до 97 HV, а параметер k_h — від 197 до 131 HV/мкм^{1/2}.

3. Коефіцієнт β (з виразу $k_y = \beta G b^{1/2}$), який, по суті, є нормованою характеристикою k_y , для багатокомпонентних ГЦК-твердих розчинів сягає значень 0,7–0,9, що значно вище, ніж для ГЦК-металів (від 0,1 до 0,2), і подібне (а іноді, й вище) до значень для ОЦК-металів (від 0,2 до 0,7), що свідчить про наявність додаткових механізмів міжзеренного зміцнення багатокомпонентних твердих розчинів у порівнянні з чистими металами.

4. Окрім напруження старту джерела дислокацій в околі меж зерен, енергії дефекту пакування та модуля зсуву матеріалу, що впливають на величину коефіцієнта k_y для чистих ГЦК-металів, чинниками, які сприяють підвищеному зміцненню меж зерен у полікристалічному твердому розчині є:

- сегрегація на межах зерен так званої додаткової «корисної домішки», у результаті чого виникає контакт атомів з високою ентальпією парноатомової взаємодії та підвищується міжзеренна міцність (особливо цікавими у цьому відношенні є дані роботи [27], де додаткове легування стопів CoFeNi і CoCrFeNi Алумінієм практично не зміцнює твердий розчин, але викликає сильне зерномежеве зміцнення: так, якщо k_y становить 541 і 684 МПа/мкм^{1/2} для стопів CoFeNi і CoCrFeNi відповідно, то для стопів Al_{0,3}CoFeNi і Al_{0,3}CoCrFeNi зростає до 1244 і 1014 МПа/мкм^{1/2} відповідно; той факт, що водночас спостерігається навіть невелике пониження параметра σ_0 , свідчить, на нашу думку, скорше про сегрегаційне закріплення дислокаційних джерел);

- утворення сегрегації одного з власних елементів багатокомпонентного твердого розчину на межах зерен; навіть за відсутності переважного збагачення меж зерен будь-яким додатковим елементом («корисною домішкою») у багатокомпонентному твердому розчині можуть мати місце пікорівневі зміщення атомів, що утворюють межі зерен, а такий процес супроводжується, наприклад, зміщенням атомів менших розмірів у стислі області, а більших — у розтягнуті; водночас щільність меж зерен вирівнюється, їхня енергія понижується, зростає міжзеренна міцність, ковзання через такі межі істотно утруднюється і, відповідно, зростає коефіцієнт k_y .

Характер і сила міжатомових хемічних зв'язків безпосередньо пов'язані з ентальпією парноатомової взаємодії. Так, у роботі [26] зростання коефіцієнта k_y від 588 до 1100 МПа/мкм^{1/2} для стопів системи CoCrFeNiMo зі збільшенням концентрації Mo пов'язується з

утворенням сегрегації Мо на межі зерен.

У цілому, проблема зміцнення меж зерен у багатокомпонентних твердих розчинах заслуговує на подальше більш детальне дослідження, оскільки можна розраховувати на одержання особливо міцних (майже до рівня «теоретичної міцності» або «теоретичної твердості») наноструктурованих станів, наприклад у покриттях і тонких плівках.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. O. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, **64**, No. 9: 747 (1951).
2. N. J. Petch, *J. Iron and Steel Inst.*, **173**: 25 (1953).
3. J. R. Low, *Properties & Microstructure*, **1**: 163 (1954).
4. D. Tabor, *The Hardness of Metals* (Oxford, UK: Clarendon Press: 1951).
5. S. O. Firstov, T. G. Rogul, and O. A. Shut, *Deformatsiya i Razrushenie Materialov*, **1**: 2 (2015) (in Russian).
6. Z. C. Cordero, B. E. Knight, and C. A. Schuh, *Int. Mater. Rev.*, **61**:495 (2016).
7. S. Ranganathan, *Curr. Sci.*, **85**, No. 5: 1404 (2003).
8. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
9. Q. He and Y. Yang, *Front. Mater.*, **5**: 1 (2018).
10. L. R. Owen and N. G. Jones, *J. Mater. Res.*, **33**: 2954 (2018).
11. N. L. Okamoto, K. Yuge, K. Tanaka, H. Inui, and E. P. George, *AIP Advances*, **6**: 125008 (2016).
12. S. S. Sohn, A. K. Silva, Y. Ikeda, F. Körmann, W. Lu, W. S. Choi, B. Gault, D. Ponge, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Adv. Mater.*, **31**: 1807142 (2019).
13. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, *Intermetallics*, **18**: 1758 (2010).
14. E. Aznakayev, Micron - Gamma for Estimation of the Physico-Mechanical Properties of Micro-Materials. *Proceedings of the International Conference 'Small Talk-2003' (San Diego, California, USA)*, p. 8.
15. L. Vegard, *Zeitschrift für Physik*, **5**, No. 1: 17 (1921).
16. Z. Wu, *Temperature and Alloying Effects on the Mechanical Properties of Equiatomic FCC Solid Solution Alloys* (Thesis of Disser. for PhD) (University of Tennessee, USA: 2014).
17. B. Cantor, I. Chang, P. Knight, and A. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375**: 213 (2004).
18. S. J. Sun, Y. Z. Tian, H. R. Lin, X. G. Dong, Y. H. Wang, Z. J. Zhang, and Z. F. Zhang, *Mater. Des.*, **133**: 122 (2017).
19. W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, T. G. Niehband, and Z. P. Lua, *Scr. Mater.*, **68**: 526 (2013).
20. F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E. P. George, *Acta Mater.*, **61**: 5743 (2013).
21. W. Lu, X. Luo, Y. Yang, and B. Huang, *Mater. Chem. Phys.*, **251**: 123073 (2020).
22. S. S. Sohn, A. K. Silva, Y. Ikeda, F. Kormann, W. Lu, W. S. Choi, B. Gault, D. Ponge, J. Neugebauer, and D. Raabe, *Adv. Mater.*, **31**: 1 (2019).
23. M. Schneider, F. Werner, D. Langenkämper, C. Reinhart, and G. Laplanche,

- Metals*, **9**: 84 (2019).
24. S. Yoshida, T. Bhattacharjee, Yu Bai, and N. Tsuji, *Scr. Mater.*, **134**: 33 (2017).
 25. I. Ondicho, B. Alunda, and N. Park, *Intermetallics*, **136**: 2 (2021).
 26. J. Li, K. Yamanaka, Y. Zhang, T. Furuhashi, G. Cao, J. Hu, and A. Chiba, *Mater. Res. Lett.*, **12**, No. 6: 399 (2024).
 27. A. Jagetiaa, M. S. K. K. Y. Nartua, S. Dasaria, A. Sharmaa, B. Gwalania, and R. Banerjee, *Mater. Res. Lett.*, **9**, No. 5: 213 (2021).
 28. http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements;
http://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_properties_of_the_elements
 29. R. L. Fleischer and W. R. Hibbard, *Conference on Relation of Structure to Mechanical Properties of Metals* (Teddington: National Physical Laboratories: 1964), p. 262.
 30. V. F. Gorban, N. A. Krapivka, S. A. Firstov, and D. V. Kurilenko, *Electron Microscopy and Strength of Materials*, **25**: 8 (2019) (in Russian).
 31. Z. G. Wu, Y. F. Gao, and H. B. Bei, *Acta Mater.*, **120**: 108 (2016).
 32. I. Toda-Caraballo and P. E. Rivera-Díaz-del-Castillo, *Acta Mater.*, **85**: 14 (2015).
 33. C. Varvenne, A. Luque, and W. A. Curtin, *Acta Mater.*, **118**: 164 (2016).
 34. S. Yoshida, T. Ikeuchi, T. Bhattacharjee, Yu Bai, A. Shibata, and N. Tsuji, *Acta Mater.*, **171**: 201 (2019).
 35. S. O. Firstov and T. G. Rogul, *Prog. Phys. Met.*, **25**, No. 3: 545 (2024).
 36. R. A. Labusch, *Phys. Stat. Sol.*, **41**: 659 (1970).
 37. P. Haasen, *Mechanical Properties of Solid Solutions. Physical Metallurgy. Vol. 3 (Fourth, Revised and Enhanced Edition)* (Eds. R. W. Cahn and P. Haasen) (Elsevier: 1996), Ch. 23, p. 2009.
 38. N. F. Mott and F. R. N. Nabarro, *Report of a Conference on the Strength of Solids* (London: The Physical Society: 1948).
 39. S.-P. Wang and J. Xua, *Intermetallics*, **95**: 59 (2018).
 40. C.-M. Lin, C.-C. Juan, C.-H. Chang, C.-W. Tsai, and J.-W. Yeh, *J. Alloys Comd.*, **624**: 100 (2015).
 41. S. A. Firstov, T. G. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev, V. N. Tkach, V. V. Kovylyayev, V. F. Gorban', and M. V. Karpets, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2014**, No. 4: 285 (2014).
 42. S. A. Firstov, T. G. Rogul', N. A. Krapivka, S. S. Ponomarev, V. V. Kovylyayev, N. I. Danilenko, N. D. Bega, V. I. Danilenko, and S. I. Chugunova, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **55**: 225 (2016).
 43. https://studme.org/1258042620681/statistika/srednee_kvadraticheskoe_otklonenie
 44. R. W. Armstrong, *Acta Metall.*, **16**: 347 (1968).
 45. G.-D. Liu, X.-M. Luo, J. P. Zou, and B. Zhang, *Mater. Charact.*, **206**: 113419 (2023).
 46. S. O. Firstov, T. G. Rogul, V. L. Svyetchnikov, and C. M. Dub, *Fiz.-Him. Mekhanika Materialiv (FHMM)*, **42**, No. 1: 113 (2006).
 47. S. O. Firstov, T. G. Rogul, and O. A. Shut, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **3–4**: 161 (2018).