

Високоентропійні $AlCoFeCrVNi$ та $AlCoFeCrVTi$ сплави, отримані механічним легуванням і наступним спіканням

В. В. Чернявський, кандидат технічних наук

О. І. Юркова, доктор технічних наук, професор

В. В. Кушнір

О. В. Степанов, кандидат технічних наук, доцент

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, Київ

Методом механічного легування і наступного спікання отримані високоентропійні $AlCoFeCrVNi$ і $AlCoFeCrVTi$ сплави, які знаходяться в наноструктурному стані і складаються з ОЦК твердого розчину і незначної кількості ГЦК твердого розчину. Після спікання у вакуумі сплави містять ГЦК твердий розчин і виділення інтерметалідних і карбідних фаз. Після спікання під високим тиском сплави складаються з ОЦК і ГЦК твердих розчинів, проте переважаючою фазою в обох сплавах є ГЦК твердий розчин. Спікання під високим тиском сприяє збереженню наноструктурного стану $AlCoFeCrVNi$ і $AlCoFeCrVTi$ сплавів, сформованого в процесі механічного легування, та їх високої мікротвердості

З початку 20-го століття швидкий розвиток металургії був викликаний необхідністю нових матеріалів з вищими фізико-механічними та технологічними характеристиками. У зв'язку з цим створювались нові матеріали та проводилась розробка нових технологій їх отримання. Кількість розроблених та застосовуваних сплавів увесь час стрімко зростає. Разом з цим в сплавах збільшується як кількість легуючих компонентів так і кількість елементів, які формують основу матеріалу. Наприклад, деякі сплави (переважно зі специфічними властивостями: високоміцні, жаростійкі, корозійностійкі тощо) містили вже до 4 – 5 легуючих елементів загальною масою до 30 – 40 % [1]. У свою чергу це привело до створення сплавів, які в своєму складі містили інтерметалідні складові, за рахунок чого підвищувались механічні властивості матеріалу. На початку 21-го століття було створено металеві матеріали нового класу – високоентропійні сплави (ВЕС), які містять в своєму складі 5 або більше елементів з концентрацією кожного 5 – 35 ат. % [1 – 3]. Такі сплави мають значно кращий комплекс властивостей порівняно зі звичайними, а саме: високу твердість, міцність на стиск та розтяг, пластичність, високу стійкість до зношування та твердість і т.д. Такі властивості ВЕС пов'язані з такими ефектами (явищами), як: висока ентропія, викривлення кристалічної ґратки, сповільнення дифузійних процесів та присутність багатьох компонентів в значній кількості (ефект коктейлю) [1, 4].

ВЕС отримують тими ж методами, що й звичайні сплави: литтям розплавів, механічним легуванням (МЛ), осадженням плівок та наплавленням покриттів [1 – 4] та ін. Кожен з цих методів має свої переваги та недоліки. Наприклад, метод МЛ дозволяє отримувати ВЕС в твердому стані при температурах близьких до кімнатних, навіть з матеріалів, які мають значну різницю температур плавлення, що проблематично здійснити методом лиття. Також ВЕС, отримані методом МЛ, мають високу однорідність розподілу елементів в об'ємі. Метод МЛ дозволяє отримувати порошкові сплави в наноструктурному стані, оскільки в його основі лежать процеси розмелу та інтенсивної пластичної деформації частинок порошку. В результаті постійного механічного подрібнення і холодного зварювання відбувається значне пришвидшення дифузійних процесів, підвищення швидкості розчинення та розширення границь взаємного розчинення компонентів у твердому стані, навіть таких елементів, які не мають розчинності в рівноважних умовах [4]. Для практичного використання ВЕС, отриманих МЛ, важливим є процес наступної консолідації зі збереженням фазового складу та структурного стану. Тому метою даної роботи є вивчення формування структури та фазового складу $AlCoFeCrVNi$ та $AlCoFeCrVTi$ сплавів під час МЛ і їх зміни після спікання під тиском та у вакуумі.

В якості вихідних матеріалів використовували порошки Al , Co , Fe , Cr , V , Ni , Ti з чистою $> 99\%$ та розміром ≤ 45 мкм в еквіатомному співвідношенні (по 16,67 ат. %). Компоненти сплавів обирали з врахуванням вимог [5, 6] щодо утворення твердих розчинів у багатокомпонентних сплавах, а саме: ентропія ΔS_{mix} має бути більше 12 Дж/К·моль, різниця атомних радіусів δ повинна бути менше $\leq 6,4\%$, ентальпія ΔH_{mix} – в межах -20 КДж/моль $\leq \Delta H_{mix} \leq 5$ КДж/моль. За розрахунками, проведеними відповідно до [5, 6], встановлено, що для обраних $AlCoFeCrVNi$ та $AlCoFeCrVTi$ сплавів ентропія змішування $\Delta S_{mix} = 14,89$ Дж/К·моль (для обох сплавів), різниця атомних радіусів $\delta = 5,33$ та $6,79\%$, ентальпія змішування $\Delta H_{mix} = -14,89$ та $-18,89$ КДж/моль, відповідно.

Механічне легування суміші порошків проводили в планетарному млині. В якості, середовища для розмелу використовували бензин. Розмельні камери та кулі виконані з твердого сплаву марки ВК6М. Сплави, отримані в процесі МЛ, спікали під тиском 5 ГПа при температурі 800 °С протягом 30 хвилин в комірках високого тиску для синтезу надтвердих матеріалів АВД Д0044 на гідравлічному пресі та у вакуумній печі при температурі 1200 °С протягом 1 години.

Структуру та фазовий склад порошкової суміші на різних етапах МЛ (0,5, 1, 2, 5, 10 год.) і після спікання у вакуумі та під тиском $AlCoFeCrVNi$ та $AlCoFeCrVTi$ сплавів досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku (Японія) в монохроматичному $Cu K_{\alpha}$ випромінюванні та скануючого електронного мікроскопа з мікроаналізатором РЕММА-101А. Мікротвердість сплавів за Вікерсом визначали при навантаженні на індентор $F = 1,5$ Н на приладі ПМТ-3.

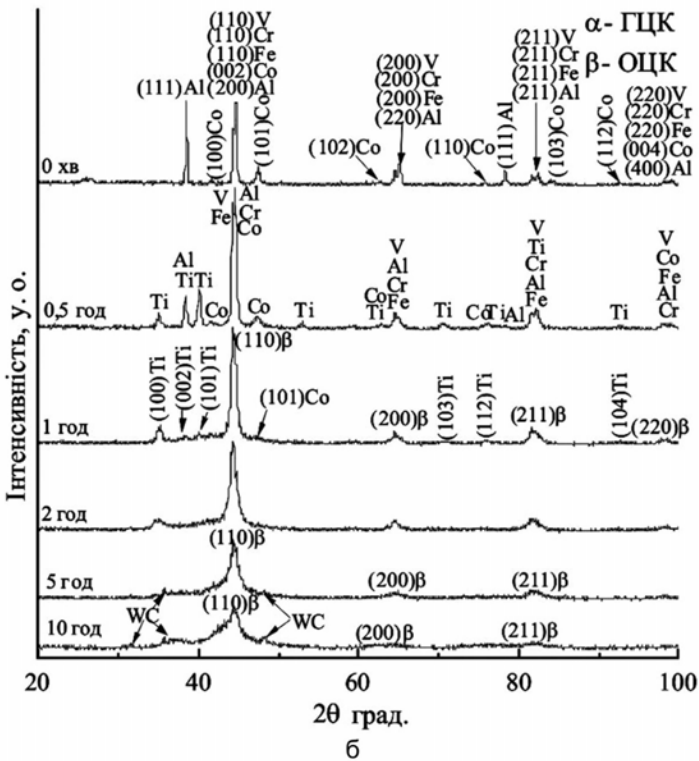
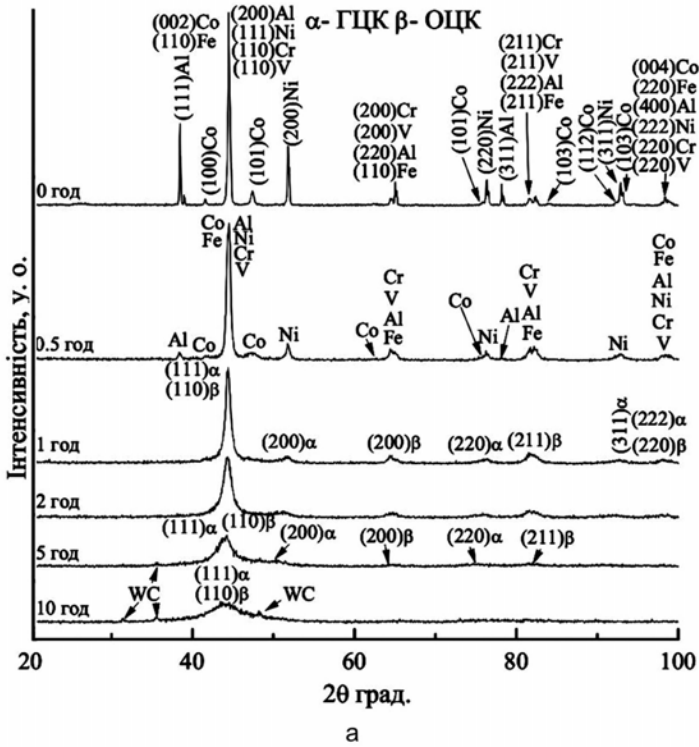


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції вихідної суміші порошків та високоцентрорійних AlCoFeCrVNi (а) та AlCoFeCrVTi (б) сплавів, отриманих механічним легуванням (МЛ).

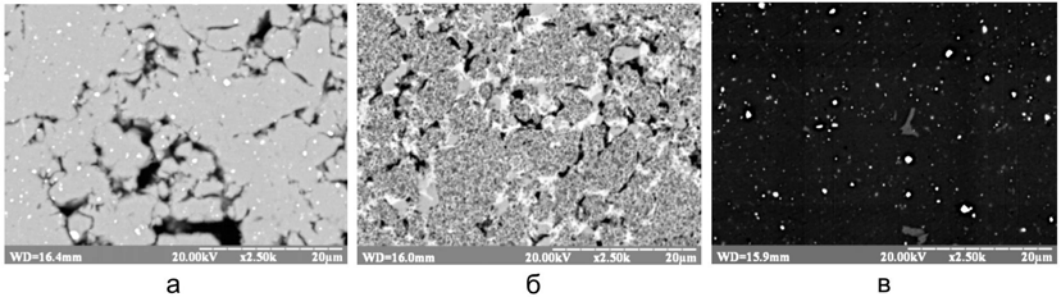


Рис. 2. Мікроструктура AlCoFeCrVNi сплаву, отриманого МЛ та наступним спіканням: а – після 10 год. МЛ, б – після спікання у вакуумі, в – після спікання під тиском 5 ГПа.

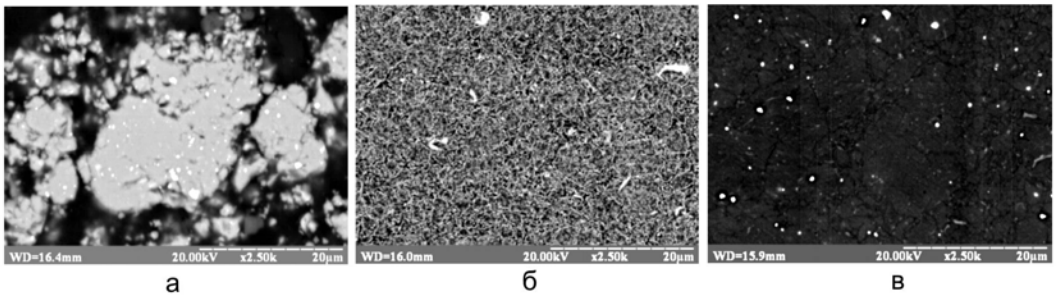


Рис. 3. Мкроструктура AlCoFeCrVTi сплаву, отриманого МЛ та наступним спіканням: а – після 10 год. МЛ, б – після спікання у вакуумі, в – після спікання під тиском 5 ГПа.

Процес сплавоутворення між різними компонентами вихідної порошкової суміші починається з подрібненням кристалітів, про що свідчать значні зміни в їх дифракційних картинах (рис. 1), і протікає неоднорідно, що пов'язано з різними температурами плавлення компонентів, а отже із різними енергіями зв'язку між атомами та їх різною дифузійною активністю.

Під час МЛ порошкових Al – Co – Fe – Cr – V – Ni та Al – Co – Fe – Cr – V – Ti сумішей відбувається поступове взаємне розчинення компонентів, яке починається при подрібненні кристалітів до нанорозмірного рівня, на що вказує значне зменшення інтенсивності та розширення дифракційних максимумів (рис. 1). За 5 годин МЛ формуються сплави, які знаходяться в наноструктурному стані та складаються з пересичених твердих розчинів заміщення з ГЦК (α -фаза) та ОЦК (β -фаза) кристалічними структурами. Зі збільшенням часу МЛ до 10 годин, фазовий склад сплавів залишається незмінним, відбувається остаточне розчинення всіх компонентів, а структура стає абсолютно однорідною (рис. 2 а та 3 а), що свідчить про завершеність процесу сплавоутворення. При цьому у сплавах присутні у незначній кількості включення з розміром 0,2 – 1,0 мкм карбиду вольфраму (WC), що вносяться у сплав під час МЛ (намел).

Як видно з рис. 1 а після 10 год. МЛ, AlCoFeCrVNi сплав складається з ОЦК та ГЦК твердих розчинів, які знаходяться в наноструктурному стані з розміром кристалітів приблизно 20 нм, що встановлено за розширенням дифракційних максимумів. Параметр ОЦК кристалічної ґратки сплаву становить 0,2898 нм, період ГЦК кристалічної ґратки встановити не вдалося в зв'язку з малою інтенсивністю та сильним розмиттям дифракційних

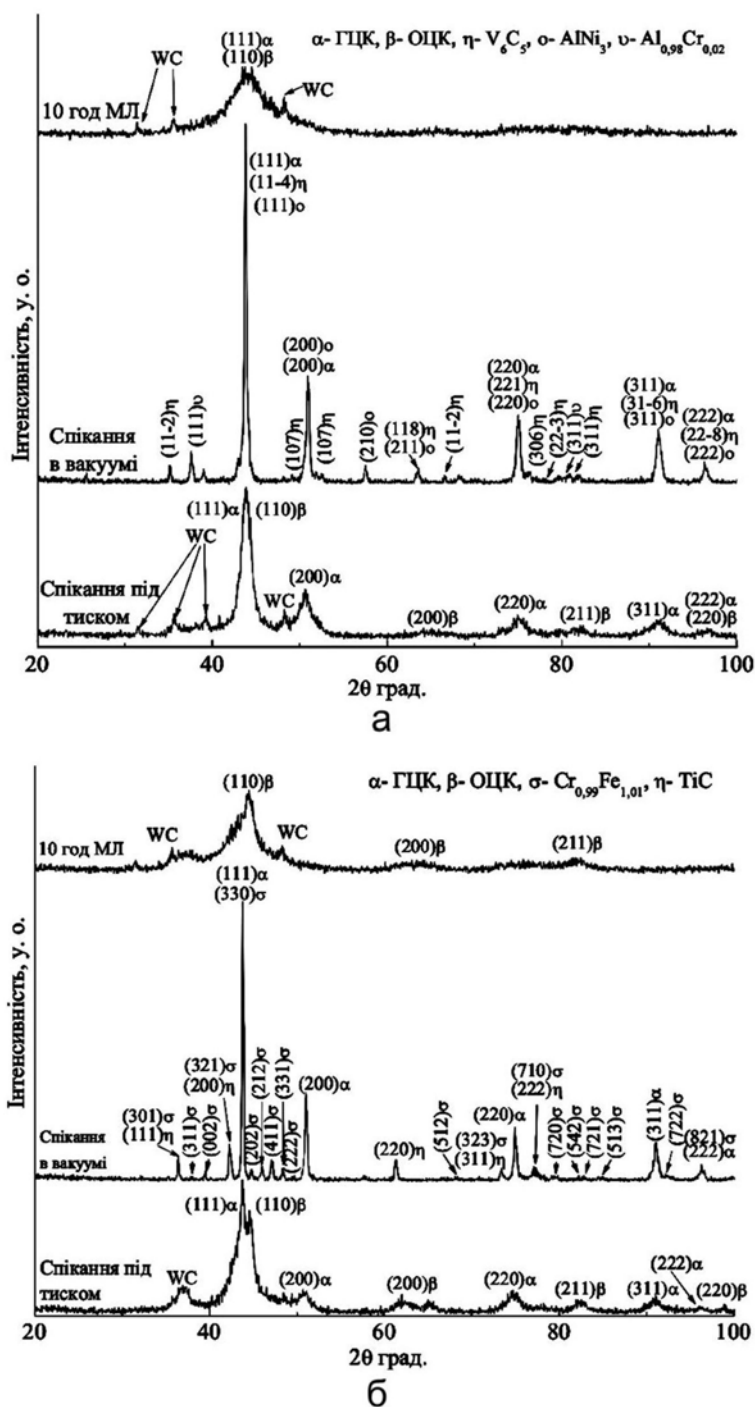


Рис. 4. Спектри рентгенівської дифракції високоентропійних AlCoFeCrVNi (а) та AlCoFeCrVTi (б) сплавів, отриманих механічним легуванням (МЛ) і наступним спіканням у вакуумі та під тиском.

максимумів. Після 10 год. МЛ AlCoFeCrVTi сплав (рис. 1 б) складається лише з ОЦК твердого розчину з параметром кристалічної ґратки 0,2904 нм та розміром кристалітів приблизно 15 нм.

Після спікання у вакуумі в обох сплавах (рис. 4) відбуваються фазові перетворення, збільшується кількість фаз та в структурі спостерігаються відносно великі пори (рис. 2 б і 3 б). Включення карбіду вольфраму в сплавах відсутні, це вказує на його розпад з наступним розчиненням в твердому розчині ВЕС за рахунок високої ентропії і наступною взаємодією вуглецю з більш активними компонентами сплавів (V, Ti), і як наслідок, утворенням карбідних фаз. Так, AlCoFeCrVNі сплав після спікання (рис. 4 а) складається з ГЦК твердого розчину та інтерметалідних AlNi₃ і Al_{0,98}Cr_{0,02} фаз, які мають наступні періоди ґратки: 0,3584 нм, 0,3586 нм та 0,2709 нм, відповідно, та карбідної фази V₆C₅. Після спікання у вакуумі ВЕС AlCoFeCrVTi з ОЦК кристалічною структурою та включеннями WC, перетворюється у трьохкомпонентний сплав на основі твердого розчину заміщення з ГЦК структурою, інтерметалідом Cr_{0,99}Fe_{1,01} (σ-фаза) і карбідом титану (TiC). Періоди кристалічної ґратки ГЦК твердого розчину заміщення та σ-фази становлять 0,3583 і 0,4283 нм, відповідно.

Процес спікання під тиском при температурі 800 °С сприяє збереженню фаз на основі твердих розчинів заміщення і наноструктурного стану ВЕС (рис. 4). Після спікання під тиском розмір кристалітів у сплавах становить близько 50 нм, а метастабільні пересичені тверді розчини, сформовані під час МЛ, в процесі спікання переходять в більш стабільні тверді розчини заміщення без формування інтерметалідних і карбідних фаз та розпаду включень WC, як зазначалось у випадку ізотермічного спікання у вакуумі. Спечені під тиском зразки AlCoFeCrVNі та AlCoFeCrVTi сплавів складаються з двох твердих розчинів з ГЦК та ОЦК кристалічною структурою. ГЦК твердий розчин є основною фазою і виступає у ролі матриці темно-сірого кольору, а фаза з ОЦК структурою, вміст якої є значно меншим, знаходиться у вигляді включень сірого кольору (рис. 2 в, 3 в). Періоди ґраток ГЦК та ОЦК твердих розчинів AlCoFeCrVNі сплаву становлять 0,3588 нм та 0,2905 нм, а AlCoFeCrVTi сплаву – 0,3584 нм та 0,2896 нм, відповідно. Також після спікання під тиском у компактних зразках AlCoFeCrVNі та AlCoFeCrVTi сплавів зберігаються включення домішкової фази WC світло-сірого кольору (рис. 2 в, 3 в).

Компактні AlCoFeCrVNі та AlCoFeCrVTi сплави після спікання під тиском мають високу мікротвердість, а саме, HV=11,7±1 ГПа та HV=13,7±1,1 ГПа, відповідно, що пояснюється їх наноструктурним станом та твердорозчинним зміцненням зі значним спотворенням кристалічної решітки твердих розчинів через різницю атомних радіусів елементів заміщення і присутністю частинок карбіду WC, які можуть виступати дисперснозміцнюючою фазою.

Не дивлячись на те, що після спікання у вакуумі в складі сплавів присутні інтерметалідні та карбідні фази, вони мають меншу мікротвердість, ніж сплави, компактовані методом спікання під тиском, а саме, мікротвердість AlCoFeCrVNі сплаву HV = 4 ГПа, а AlCoFeCrVTi сплаву HV = 4,5 ГПа. Низька мікротвердість спечених у вакуумі сплавів є наслідком наявності в зразках значної пористості (рис. 2 б та 3 б). Крім цього, через високу температуру спікання в сплавах не зберігається наноструктурний

стан та фазовий склад – відбувається ріст кристалітів, а ОЦК твердий розчин (β -фаза) повністю перетворюється на менш міцний та більш пластичний твердий розчин з ГЦК граткою (α -фаза), що також впливає на механічні властивості сплавів.

Висновки Під час механічного легування сумішей порошків еквіатомного складу систем Al – Co – Fe – Cr – V – Ni(Ti) синтезовано високоентропійні AlCoFeCrVNі та AlCoFeCrVTi сплави, які знаходяться в наноструктурному стані та складаються з метастабільних твердих розчинів заміщення з ГЦК + ОЦК та ОЦК структурами, відповідно. В процесі спікання під тиском 5 ГПа при температурі 800 °С відбуваються фазові перетворення із формуванням більш термодинамічно стабільних твердих розчинів з ГЦК і ОЦК структурами, при цьому вміст ГЦК твердого розчину, порівняно з ОЦК складовою, збільшується. Високий тиск та порівняно низька температура процесу спікання сприяють збереженню наноструктурного стану в компактних зразках, що сприяє їх високій твердості. Після спікання в вакуумі при 1200 °С кількість фаз в сплавах зростає і вони складаються з ГЦК твердих розчинів, інтерметалідних та карбідних фаз. Також ізотермічне спікання у вакуумі не приводить до ущільнення, на що вказує висока пористість зразків.

Література

1. Editors M. C. Gao, Yeh J.-W., Liaw P. K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications. Elsevier, 2015. – 516 p.
2. Yeh J.W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes // J. Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6, No. 5. – P. 299 – 303.
3. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying // Metall. Mater. Trans. A. – 2010. – V 41, No. 10. – P. 2703 – 2709.
4. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. Elsevier, 2014. – 218 p.
5. Sheng GUO, Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. No. 21. – P. 433 – 446.
6. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Both J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Advanced Engineering Materials. – 2004. – V 6, No. 5. – P. 299 – 303.

References

1. Editors M. C. Gao, Yeh J.-W., Liaw P. K., Zhang Y. *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. Elsevier, 2015, 516 p. [in English].
2. Yeh J.W. et al. *J. Adv. Eng. Mater*, 2004, Vol. 6, No. 5, pp. 299 – 303 [in English].
3. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. *Metall. Mater. Trans. A.*, 2010, Vol 41, No. 10, pp. 2703 – 2709 [in English].
4. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. *High-Entropy Alloys*. Elsevier, 2014, 218 p. [in English].

5. Sheng GUO, Liu C.T. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, No. 21, pp. 433 – 446 [in English].
6. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Both J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. *Advanced Engineering Materials*, 2004, Vol. 6, No. 5, pp. 299 – 303 [in English].

Одержано 11.10.18

В. В. Чернявський, О. І. Юркова, В. В. Кушнір, О. В. Степанов

Высокоэнтропийные AlCoFeCrVNi и AlCoFeCrVTi сплавы, полученные механическим легированием с последующим спеканием

Резюме

Методом механического легирования и последующего спекания получены высокоэнтропийные AlCoFeCrVNi и AlCoFeCrVTi сплавы, состоящие из ОЦК твердого раствора и незначительного количества ГЦК твердого раствора, которые находятся в наноструктурном состоянии. После спекания в вакууме сплавы состоят из ГЦК твердого раствора и выделений интерметаллидных и карбидных фаз. После спекания под высоким давлением сплавы состоят из ОЦК и ГЦК твердых растворов, однако преобладающей фазой в обоих сплавах является ГЦК твердый раствор. Спекание под высоким давлением способствует сохранению наноструктурного состояния AlCoFeCrVNi и AlCoFeCrVTi сплавов, сформированного в процессе механического легирования, и их высокой микротвердости.

V. V. Cherniavskiy, O. I. Yurkova, V. V. Kushnir, O. V. Stepanov

High-entropy AlCoFeCrVNi and AlCoFeCrVTi alloys obtained by mechanical alloying and subsequent sintering

Summary

High-entropy AlCoFeCrVNi and AlCoFeCrVTi alloys were obtained by mechanical alloying and sintering, and it was shown that after mechanical alloying alloys consist mainly of BCC solid solution and insignificant amount of FCC solid solution, which are in a nanostructural state. After sintering in a vacuum the alloys consist of FCC solid solutions and precipitates of intermetallic and carbide phases. After sintering under high pressure alloys consist of FCC and BCC solid solutions and the FCC solid solution is a predominant phase in both alloys. Also sintering under high pressure allows keeping nanostructural state in AlCoFeCrVNi and AlCoFeCrVTi alloys and increased microhardness.