

Фазово-структурний стан високоентропійного $AlCoNiFeCrTi$ сплаву в процесі механічного легування та гомогенізації

В. В. Чернявський, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, vadikv13@gmail.com

Д. В. Гущик, аспірант

О. І. Юркова, доктор технічних наук, професор, yurkova@iff.kpi.ua

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

Представлено результати синтезу високоентропійного $AlCoNiFeCrTi$ сплаву з елементарної порошкової суміші методом короткочасного механічного легування (МЛ) в високоенергетичному планетарному млині та наступного відпалу при температурі 1200 °С протягом 1 години. Методами рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізу досліджено фазові та структурні перетворення під час МЛ та після відпалу сплавів. Синтезовані високоентропійні $AlCoNiFeCrTi$ сплави залежно від часу МЛ складаються з ОЦК та ГЦК твердих розчинів, інтерметалідних сполук $AlTiCo_2$, $Cr_{0,99}Fe_{1,01}$ (σ -фаза) та карбиду титану TiC . Мікротвердість HV сплавів після відпалу становить 9 – 10 ГПа.

Ключові слова: механічне легування, фазовий склад, високоентропійний сплав, мікроструктура, відпал.

Метою роботи було дослідження можливості отримання $AlCoNiFeCrTi$ сплаву методом короткочасного механічного легування (МЛ) із наступною ізотермічною обробкою для гомогенізації хімічного складу в мікрооб'ємах частинок порошку та забезпечення синтезу високоентропійного сплаву (ВЕС).

В якості вихідних матеріалів обрано порошки Al, Co, Cr, Fe, Ni та Ti з середнім розміром частинок 45 мкм та чистотою вище 99,8 %. МЛ суміші порошків проводили в планетарному млині протягом 1 – 3 год в середовищі бензину, після чого проводили відпал в вакуумі при температурі 1200 °С протягом 1 год. Дослідження мікроструктури та хімічного складу порошкових зразків проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу REMMA-101A, оснащеного енергодисперсійним спектрометром. Фазовий склад під час МЛ та після ізотермічного відпалу досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра Ultima IV, Rigaku (Японія) в монохроматичному $CuK\alpha$ -випромінюванні.

На рис. 1 представлено дифракційні спектри суміші порошків системи Al – Ni – Co – Fe – Cr – Ti на різних етапах МЛ. Максимуми вихідних

компонентів зникають уже через 1 год МЛ і в дифракційному спектрі виникає система ліній, що відповідає ОЦК твердому розчину (β -фаза) заміщення на основі Fe та Cr, які мають ОЦК решітку та необмежену взаємну розчинність. Це вказує на початок процесу сплавоутворення. Зі збільшенням часу МЛ до 2-х годин в дифракційному спектрі спостерігається значне зменшення інтенсивності дифракційних максимумів та істотне їх розширення, що свідчить про значне зменшення розміру кристалітів і підвищення мікронапружень внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі МЛ [4], а також викривлень кристалічної решітки через взаємне розчинення компонентів із різними атомними радіусами. Через 3 год МЛ майже всі дифракційні максимуми β -фази зникають і в спектрі залишається лише один чіткий максимум, що відповідає відбиттю від площини $(110)\beta$ та ледве помітний максимум $(211)\beta$, істотне зменшення інтенсивності та розширення яких вказує на формування нанокристалічного ОЦК-твердого розчину.

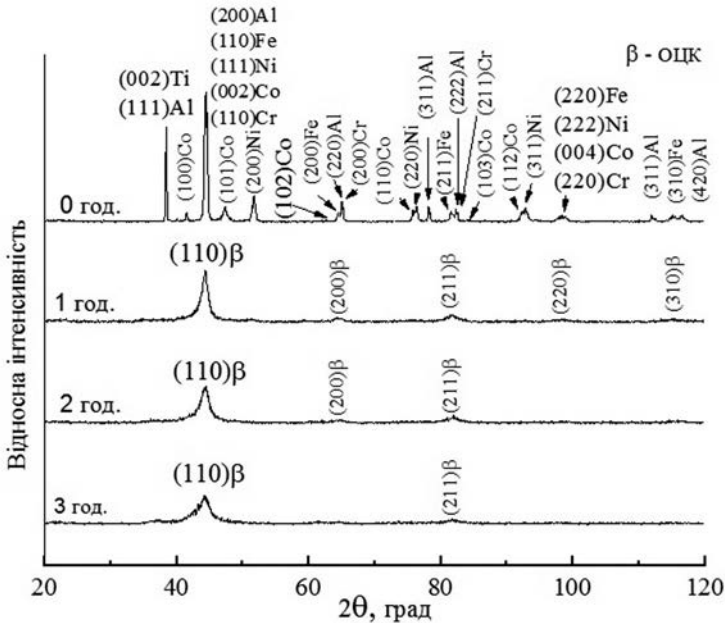


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції суміші вихідних порошків системи Al – Ni – Co – Fe – Cr – Ti та формування сплаву на різних етапах механічного легування.

На рис. 2 наведено зображення порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах МЛ та після гомогенізуючого відпалу. Під час розмелювання відбувається укрупнення частинок (рис. 2 а, б, в) та процес сплавоутворення. Отримані частинки порошку мають однорідну мікроструктуру. Після гомогенізуючого відпалу порошок сплаву має неоднорідну мікроструктуру, яка складається з декількох різних фаз. (рис. 2 г, д, е).

Рентгенівський фазовий аналіз порошку після відпалу (рис. 3) показав, що в процесі відпалу порошку AlCoNiFeCrTi сплаву, отриманого

Фазові перетворення

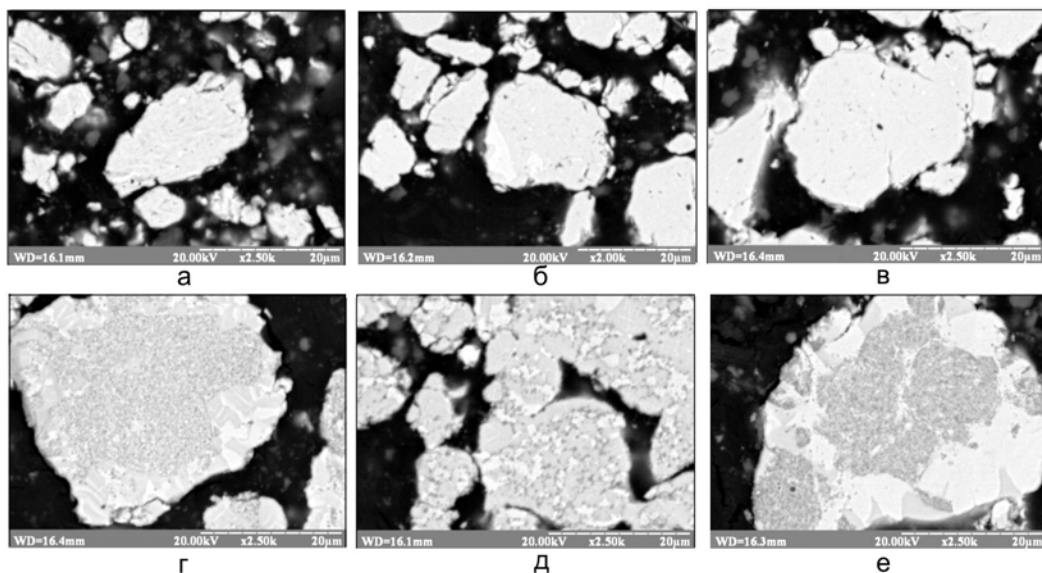


Рис. 2. Зображення порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах МЛ (а, б, в) та після відпалу (г, д, е). а – 1 год, б – 2 год, в – 3 год МЛ; г – 1 год МЛ + відпал; д – 2 год МЛ + відпал; е – 3 год МЛ + відпал.

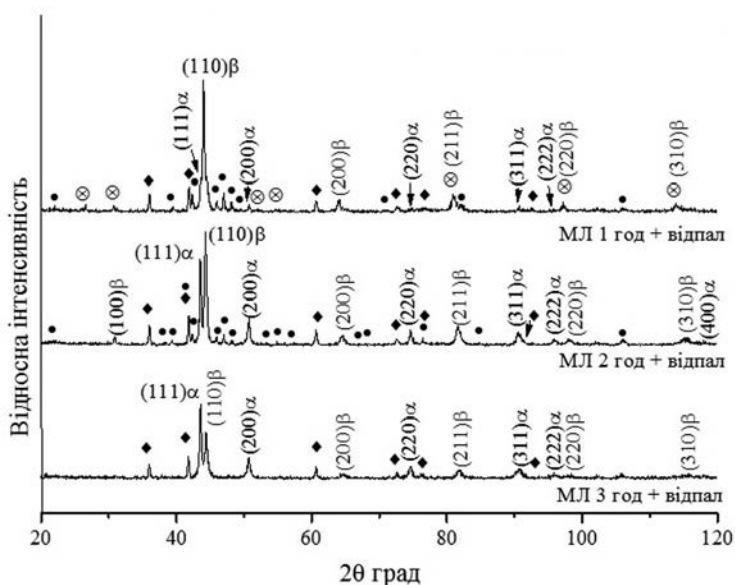


Рис. 3. Спектри рентгенівської дифракції порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву після механічного легування (1, 2 та 3 год) та гомогеніуючого відпалу, 1200 °С, 1 год.

після 1 год МЛ, відбувається формування високоентропійного сплаву на основі 2-х твердих розчинів заміщення з ОЦК (β -фаза) та ГЦК (α -фаза) кристалічними структурами.

Окрім твердих розчинів, після відпалу у сплаві зафіксовано дві інтерметалідні фази: $AlTiCo_2$ з ГЦК-кристалічною структурою та $Cr_{0,99}Fe_{1,01}$

(σ -фаза) з тетрагональною структурою. Утворення інтерметалічних фаз в порошку після відпалу найімовірніше пов'язано з тим, що за короткий час процесу МЛ компоненти порошкової суміші повністю не розчинилися в решітці ОЦК твердого розчину, що почав формуватися, і залишилися в елементарному вигляді, що і викликало виникнення інтерметалічних сполук. Тетрагональна σ -фаза (типу FeCr) присутня в багатьох бінарних системах (Fe – Mo, Fe – Cr, Fe – V, Co – V, Ni – V, Mn – Cr, Cr – Ni і т.д.). Ця фаза часто фіксується і у ВЕС, що містять у своєму складі такі елементи як Cr, Fe, Co, V, Mo [5]. Також в сплаві присутня карбідна фаза TiC з ГЦК-кристалічною структурою, що може бути пов'язано з високою активністю Ti, який не розчинився в твердому розчині під час МЛ, і який реагує з вуглецем, що є складовою бензину, який використовували як захисне середовище для запобігання окисленню сплаву та гальмування процесу холодного зварювання між частинками та приварювання порошку на розмельні тіла та стінки розмельного стакану в процесі МЛ. Інший фазовий склад мають відпалені порошки, отримані механічним легуванням протягом 2-х та 3-х годин. В першому випадку, відсутня інтерметалідна AlTiCo₂ фаза, в той час як відпалений порошок, що був отриманий після 3-х годин МЛ, вже не містить інтерметалідних сполук і складається з 2-х твердих розчинів заміщення з ОЦК та ГЦК кристалічними структурами, а також карбиду титану TiC.

По дифракційних лініях (311) α та (211) β (рис. 3) розраховано періоди кристалічної ґратки ГЦК та ОЦК твердих розчинів після 1, 2 та 3 годин МЛ та наступного гомогенізуючого відпалу. На рис. 4 представлено



Рис. 4. Вплив часу МЛ на період ґратки ГЦК та ОЦК твердих розчинів порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву, отриманого МЛ з наступним відпалом при температурі 1200 °С протягом 1 год.

зміну періодів ґратки ГЦК (α -фаза) та ОЦК (β -фаза) твердих розчинів порошкового AlNiCoFeCrTi сплаву після відпалу залежно від часу МЛ.

Випробування мікротвердості методом Віккерса на приладі ПМТ-3 за стандартною методикою при навантаженні на індентор 1 Н показали, що мікротвердість частинок порошку AlNiCoFeCrTi сплаву (рис. 5) після МЛ складає 7 – 8 ГПа, а мікротвердість відпаленого порошкового сплаву становить 9 – 10 ГПа, що перевищує мікротвердість порошків після механічного легування.

Суттєво більші значення мікротвердості після відпалу пояснюється виділенням інтерметалідних фаз та карбиду титану. Висока мікротвердість сплаву пов'язана з ефектами твердорозчинного та наноструктурного зміцнення після МЛ та твердорозчинного та дисперсійного зміцнення включеннями інтерметалідних та карбідних фаз після відпалу.

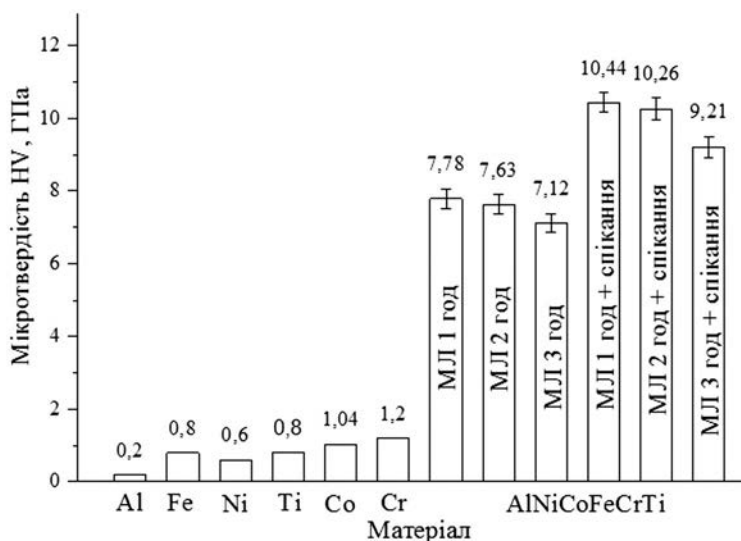


Рис. 5. Мікротвердість вихідних компонентів (Al, Co, Ni, Fe, Cr, Ti) та порошку AlNiCoFeCrTi сплаву на різних етапах отримання.

В процесі короткочасного (1 – 3 години) МЛ та наступного відпалу при температурі 1200 °С протягом 1 години із суміші порошків еквіатомного складу системи Al – Co – Ni – Fe – Cr – Ti синтезовано ВЕС на основі ОЦК та ГЦК твердих розчинів з незначною кількістю інтерметалідних $AlTiCo_2$ і $Cr_{0,99}Fe_{1,01}$ (σ -фаза) фаз та карбіду титану TiC . Встановлено, що після МЛ сплав складається з твердого розчину з ОЦК кристалічною структурою, який зі збільшенням часу МЛ до 3-х годин стає нанокристалічним. Високі значення мікротвердості сплаву забезпечуються твердорозчинним та наноструктурним зміцненням після МЛ та додатково дисперсійним частинками інтерметалідних та карбідних фаз після відпалу.

Література

1. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014. – 218 pp.
2. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z. and et. al Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. – 2014. Vol. 61 – P. 1 – 93.
3. Moravcik I., Cizek J., Zapletal J. and et. al Microstructure and mechanical properties of $Ni_{1,5}Co_{1,5}CrFeTi_{0,5}$ high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // Materials & Design. – 2017. Vol. 119 – P. 141 – 150.
4. Moravcik I., Cizek J., Gavendova P. and et. al Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered $AlCoCrFeNiTi_{0,5}$ high entropy alloy // Mater. Lett. – 2016. Vol. 174 – P. 53 – 56.
5. Tsai M. H., Tsai K. Y., Tsai C. W. and et. al Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys // Materials Research Letters, 2013. – P. 207 – 212.

References

1. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. *High-Entropy Alloys*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, 218 p. [in English].
2. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., *Progress in Materials Science*, 2014, Vol. 6, pp. 1 – 93 [in English].
3. Moravcik I., Cizek J., Zapletal J., *Materials & Design*, 2017, Vol. 119, pp. 141 –150 [in English].
4. Moravcik I., Cizek J., Gavendova P., *Mater. Lett.*, 2016. Vol. 174, pp. 53 – 56 [in English].
5. Tsai M. H., Tsai K. Y., Tsai C. W., *Materials Research Letters*, 2013, pp. 207 – 212 [in English].

Одержано 22.01.19

В. В. Чернявський, Д. В. Гущик, А. И. Юркова

Фазово-структурное состояние высокоэнтропийного AlCoNiFeCrTi сплава в процессе механического легирования и гомогенизации

Резюме

Представлены результаты синтеза высокоэнтропийного AlCoNiFeCrTi сплава из элементарной порошковой смеси методом кратковременного механического легирования (МЛ) в высокоэнергетической планетарной мельнице и последующего отжига при температуре 1200 °С в течение 1 часа. Методами рентгеноструктурного и микроструктурного анализа исследованы фазовые и структурные превращения при МЛ и после отжига сплавов. Синтезированные высокоэнтропийные AlCoNiFeCrTi сплавы в зависимости от времени МЛ состоят из ОЦК и ГЦК твердых растворов, интерметаллидных соединений AlTiCo₂, Cr_{0,99}Fe_{1,01} (σ-фаза) и карбида титана TiC. Микротвердость HV сплавов после отжига составляет 9 – 10 ГПа.

Ключевые слова: механическое легирование, фазовый состав, высокоэнтропийный сплав, микроструктура, отжиг.

V. V. Cherniavskiy, D. V. Hushchuk A. Y. Yurkova

Phase-structural state of the high-entropy of AlCoNiFeCrTi alloy in the process of mechanical alloying and homogenization

Summary

The results of the synthesis high entropy AlCoNiFeCrTi alloy from elemental powder mixture by short-term mechanical alloying (MA) method in high energy planetary mill and subsequent annealing at 1200 °C for 1 hour were shown. Phase and structural transformations were studied by X-ray diffraction and microstructural analysis with MA and after annealing alloys. Synthesized high entropy AlCoNiFeCrTi alloys consist of BCC and FCC solid solutions, intermetallic compounds AlTiCo₂, Cr_{0,99}Fe_{1,01} (σ-phase) and TiC depending on time MA. The microhardness of HV alloys after annealing is 9 – 10 GPa.

Keywords: mechanical alloying, phase composition, high-entropy alloy, microstructure, annealing.