

Структура та фазовий склад високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву, отриманого методом механічного легування

О. І. Юркова, доктор технічних наук, професор
В. В. Чернявський, Ю. М. Романенко

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Методами скануючої електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено особливості формування фазового складу та структури порошкового еквіатомного високоентропійного AlCuNiFeTi сплаву на різних етапах механічного легування в планетарному млині. Встановлено, що протягом 20 годин відбувається формування однофазного нанокристалічного високоентропійного сплаву зі структурою ОЦК твердого розчину.

Розвиток багатьох галузей промисловості потребує нових конструкційних матеріалів з підвищеним рівнем експлуатаційних та споживчих властивостей. У розв'язанні цієї проблеми увагу вчених та інженерів привертають високоентропійні сплави (ВЕС) [1 – 4]. Вони відносяться до класу металевих матеріалів, є багатокомпонентними та містять 5 і більше металевих елементів. При цьому концентрація кожного може змінюватися від 5 до 35 ат. % в залежності від кількості компонентів у сплаві [3 – 7].

Дослідження ВЕС почалось з робіт J. W. Yeh [1, 2], який запропонував нову концепцію створення металевих сплавів, що базується на досягненні високої ентропії змішування різних компонентів з концентрацією, близькою до еквімолярної, для значного зменшення вільної енергії Гіббса та стабілізації твердого розчину з відносно простою кристалічною структурою і сприятливою комбінацією властивостей. Зазвичай ВЕС містять одну або дві фази – це тверді розчини заміщення з ОЦК або ГЦК решіткою (отже, мають однакову кристалічну решітку), або з ОЦК+ГЦК, або ОЦК + гексагональною кристалічною решіткою.

Величина ентропії в ВЕС набагато вища, ніж в традиційних сплавах, що пояснюється залежністю Больцмана: $\Delta S_{mix} = R \cdot \ln(n)$, де R – газова постійна, n – число хімічних елементів в сплаві [1, 8, 9]. Ентропія змішування для твердого розчину збільшується від малої величини в традиційних сплавах до великої ($S_{mix} > 11$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹) у ВЕС.

Проста кристалічна структура зумовлює комбінацію унікальних властивостей, таких як, висока міцність, термостабільність, високий опір зношуванню та корозії, як при кімнатній, так і при високій температурі [4 – 6]. Висока термостабільність ВЕС забезпечується завдяки високій

ентропії змішування, що сприяє гальмуванню процесів само- та гетеродифузії [1, 7]. З них можуть бути виготовлені як об'ємні матеріали, так і покриття, плівки для різних галузей промисловості. ВЕС достатньо просто досліджувати та контролювати, їх можна отримувати тими ж методами, що і традиційні сплави: литтям, швидким гартуванням розплаву, напиленням плівок, електролізом та механічним легуванням [2, 7]. Збільшення однорідності твердих розчинів під час обробки при кімнатній температурі є основною перевагою механічного легування (МЛ) над литтям, особливо багатокомпонентних сплавів зі значними відмінностями в температурах плавлення вихідних компонентів. Крім того МЛ забезпечує формування нанокристалічної структури, що сприяє поліпшенню механічних властивостей цих сплавів.

Метою роботи є дослідження перебігу перетворень фазового складу та структури еквіатомного сплаву системи Al – Cu – Ni – Fe – Ti під час механічного легування порошкової суміші компонентів.

В якості вихідної сировини обрано еквіатомну суміш порошків алюмінію, міді, нікелю, заліза, титану чистотою > 99,5 % та вихідним розміром частинок ≤ 45 мкм. Компоненти сплаву обирали виходячи з умов формування стабільних твердих розчинів у багатокомпонентних сплавах, які полягають в наступному: висока ентропія змішування ($\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), що є домінуючим чинником, контролюючим їх формування; незначна різниця атомних радіусів δ складових елементів ($\delta < 8,5 \%$); ентальпія змішання $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7 \text{ кДж/моль}$ [4, 8].

За розрахунками, які проводили у відповідності з [1, 4, 8] та даними табл. 1, 2, для обраних компонентів сплаву системи Al – Cu – Ni – Fe – Ti встановлено, що ентропія змішування $\Delta S_{\text{mix}} = 1,61R = 13,38 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, що суттєво вище значення ΔS_{mix} для традиційних сплавів; різниця атомних радіусів $\delta = 7,14 \%$ та ентальпія змішування $\Delta H_{\text{mix}} = -17,66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Отримані дані відповідають умовам формування стабільних твердих розчинів ВЕС.

Таблиця 1

Структура та температура плавлення елементів сплаву AlCuNiFeTi [8, 9]

Елемент	Структура	Атомний радіус, нм	Температура плавлення, К
Al	ГЦК	0,1432	933
Cu	ГЦК	0,1278	1356
Ni	ГЦК	0,1246	1726
Fe	ОЦК	0,1241	1811
Ti	ГЦУ	0,146	1933

Механічне легування проводили у високоенергетичному планетарному млині в розмельних стаканах із гартованої сталі зі сталевими кульками марки ШХ6 діаметром 10 мм у середовищі спирту. Співвідношення маси порошку до куль становило 1:10, швидкість обертання – 580 об/хв.

Таблиця 2

Енергія зв'язку різних можливих атомних пар сплаву AlCuNiFeTi (кДж/моль [10])

Елемент	Al	Cu	Ni	Fe	Ti
Cu	-1	–	4	13	-9
Ni	-22	4	–	-2	-35
Al	–	-1	-22	-11	-30
Fe	-11	13	-2	–	-17
Ti	-30	-9	-35	-17	–

Етиловий спирт 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.

Форму та розмір частинок порошків сплаву, а також їх мікроструктуру вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу РЕММА-101А, оснащеного енергодисперсійним детектором для встановлення хімічного складу порошку методом мікрорентгеноспектрального аналізу.

Формування фазового складу та структури порошкової суміші на різних етапах МЛ (2, 5, 7, 10, 15, 20 год) вивчали за допомогою рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV (Японія) в монохроматичному $Cu_{K\alpha}$ випромінюванні. Тип кристалічної решітки твердого розчину, що формується під час МЛ, встановлювали за рядом співвідношень $\sin^2\Theta_i \sin^2\Theta_1$, де Θ_1 – кут дифракції першої лінії, Θ_i – даної лінії. Для визначення періодів кристалічної решітки твердого розчину в якості стандарту використовували порошок кремнію, нанесений на поверхню порошкових пресовок.

На початкових стадіях МЛ відбувається подрібнення порошку з одночасним холодним зварюванням частинок внаслідок інтенсивної пластичної деформації під час дії розмельювальних тіл на порошок. Це призводить до формування більших за розміром частинок у початковий період процесу МЛ (рис. 1 а). Багаторазове повторення процесів подрібнення та холодного зварювання під час МЛ викликає поступове подрібнення порошкових агломератів на малі частинки, що сприяє прискоренню взаємної дифузії металевих елементів і полегшенню проходження процесу легування між різними складовими порошкової суміші. Вже після 5 годин МЛ частинки порошку мають середній розмір приблизно 6 мкм в діаметрі (рис. 1 б), та практично однаковий хімічний склад за всім об'ємом кожної частинки (табл. 3). Зі збільшенням часу розмелу фракційний склад порошку не змінюється. Це свідчить про встановлення рівноваги між процесами подрібнення та агломерації частинок і про наближення завершення процесу механічного легування [10 – 11].

Порівняння мікроструктури поперечного перерізу частинок порошку на різних етапах МЛ наведено на рис. 2. На початковій стадії МЛ подрібнення та повторне холодне зварювання частинок приводить до утворення композиційної шаруватої структури порошку (рис. 2 а) вже після

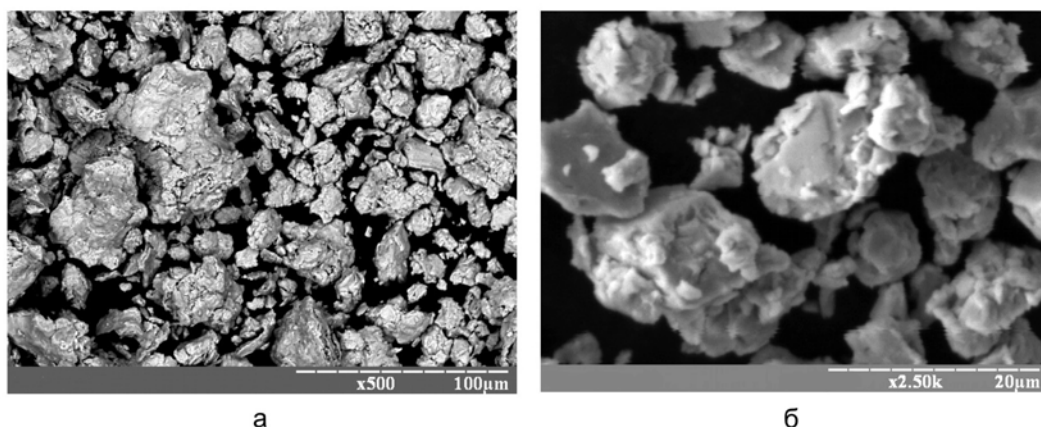


Рис. 1. SEM зображення порошку сплаву AlCuNiFeTi після механічного легування протягом 0,5 год (а) та 5 год (б).

Таблиця 3

Хімічний склад сплаву AlCuNiFeTi (ат. %)

Елемент	Al	Cu	Ni	Fe	Ti
номінальний	20	20	20	20	20
експериментальний	18,85	18,74	21,37	20,43	20,61

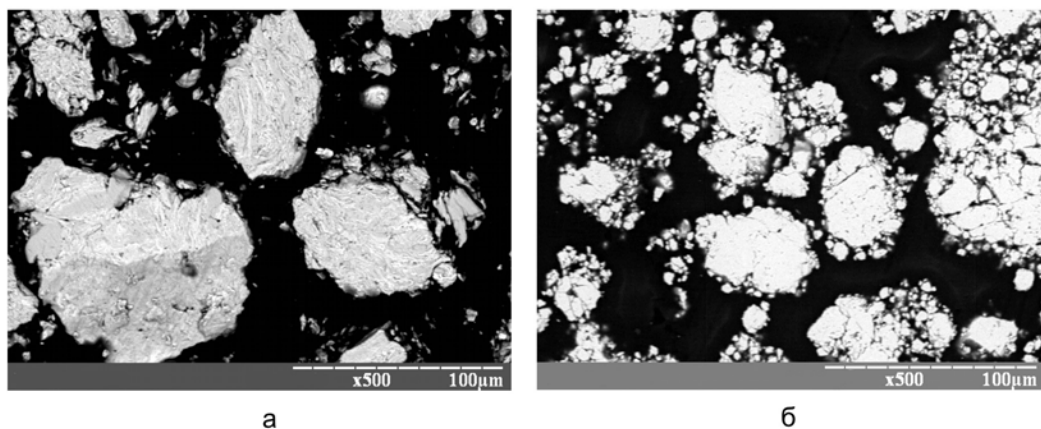


Рис. 2. SEM зображення мікроструктури поперечного перерізу частинок порошку сплаву AlCuNiFeTi після механічного легування протягом 0,5 год (а), 5 год (б).

0,5 годин розмелу. Зі збільшенням часу МЛ до 5 годин формується однорідна структура, яка не має чітко виражених особливостей (рис. 2 б).

Серії перетворень під час механічного легування еквіатомної порошкової суміші Al-Cu-Ni-Fe-Ti на різних етапах розмелювання наведено на рис. 3. Спектр рентгенівської дифракції, що відповідає вихідному стану порошкової суміші, представляє собою накладання дифракційних максимумів вихідних чистих компонентів. Вже на початковій стадії МЛ вихідної суміші порошоків спостерігається значне розширення та зниження інтенсивності

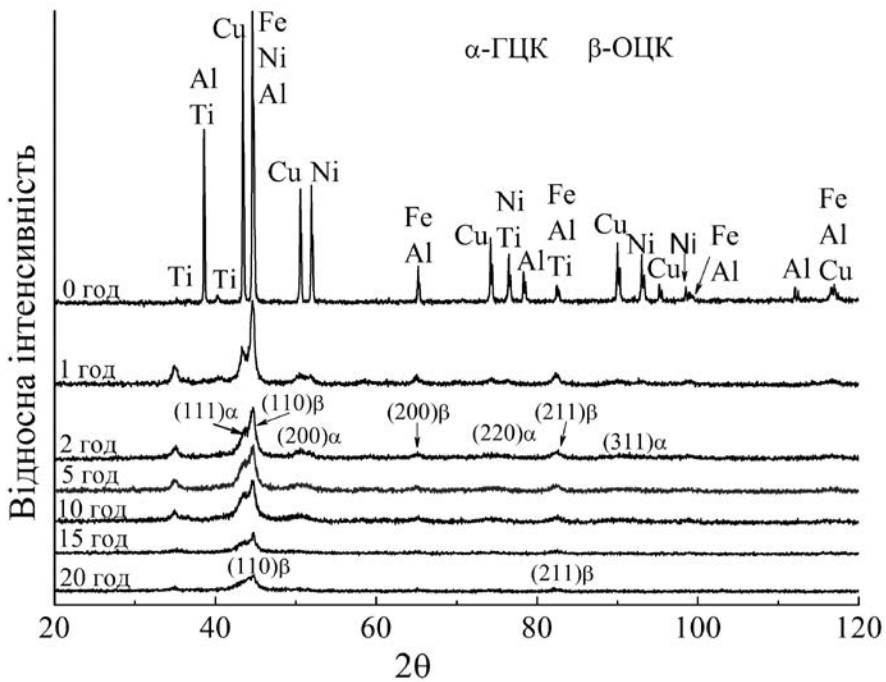


Рис. 3. Спектри рентгенівської дифракції сплаву AlCuNiFeTi на різних етапах МЛ.

дифракційних максимумів і на великих кутах дифракції виявити їх дуже складно. Як видно з наведених даних, дифракційні максимуми, що належать алюмінію, зникають значно швидше у порівнянні з максимумами, що належать іншим елементам. За 1 годину процесу МЛ дифракційні лінії алюмінію повністю зникають, тоді як лінії міді, нікелю, заліза та титану ще присутні. Це пов'язано з тим, що алюміній завдяки низькій температурі плавлення (табл. 2) першим розчиняється в інших елементах, які містяться в суміші. При цьому в дифракційному спектрі рефлекси від інших компонентів настільки сильно розмиті та мало інтенсивні, що на великих кутах дифракції виявити їх неможливо. Крім того перекриваються сусідні рефлекси. Зменшення інтенсивності та значне розширення дифракційних максимумів є невід'ємною ознакою формування нанокристалічної структури з високим рівнем мікронапружень внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі МЛ [12, 13]. Формування нанокристалічного стану є передумовою початку механічного легування в зв'язку зі значним підвищенням коефіцієнтів дифузії компонентів порошкової суміші.

Через 2 години МЛ спостерігається одночасне формування ГЦК та ОЦК твердих розчинів (α та β фази), про що свідчать зміни в дифракційному спектрі, а саме, злиття максимумів міді і нікелю та зсув максимумів заліза в бік менших кутів у зв'язку з розчиненням в ньому компонентів суміші, при цьому максимум, що належить титану, ще присутній. Параметри кристалічної решітки a ГЦК та ОЦК твердих розчинів, розраховані за положенням центрів ваги максимумів $(220)\alpha$ та $(211)\beta$ ліній,

дорівнюють, відповідно, 0,3564 та 0,2883 нм. При продовженні процесу МЛ до 5 – 10 годин фазовий склад сплаву, що формується, не змінюється, але відбувається подальше подрібнення структури, збільшення величини мікронапружень в твердих розчинах та окремих компонентах (титані), про що свідчить поступове зменшення інтенсивності та розширення максимумів дифракції (рис. 3). Після 10 годин МЛ параметри кристалічної решітки α ГЦК та ОЦК твердих розчинів дорівнюють 0,3573 та 0,2905 нм, відповідно.

Збільшення часу МЛ до 15 годин приводить до повного зникнення інтерференцій від титану та ГЦК твердого розчину (α -фази), тобто сплав стає однофазним та має ОЦК кристалічну решітку, параметр якої збільшується у порівнянні з попереднім значенням і становить 0,2914 нм. Це свідчить про розчинення залишкового титану та α -фази в ОЦК твердому розчині (β -фазі) на основі заліза. Після 20 годин МЛ період решітки твердого розчину майже не змінюється, що свідчить про завершення процесу МЛ та повне взаємне розчинення компонентів суміші.

Розрахувати середній розмір кристалітів, що формуються на різних етапах МЛ, за розширенням дифракційних максимумів дуже складно, тому що перші лінії, які належать ГЦК та ОЦК твердим розчинам, не можливо чітко відокремити.

З точки зору кінетики процесу, мідь та нікель, так само як і алюміній, є елементами з нижчою температурою плавлення (табл. 1) в дослідженому сплаві і тому легше розчиняються на ранніх стадіях МЛ. Повільніше зникнення дифракційних максимумів, що відповідають залізу і титану, пов'язане з більш високою енергією зв'язку (найвищою температурою плавлення) в порівнянні з іншими елементами сплаву і отже, найменшою дифузійною рухомістю в процесі МЛ.

З термодинамічної точки зору, мідь та нікель є ГЦК утворювачами з перехідними металами, тоді як алюміній є стійким ОЦК утворювачем з перехідними металами завдяки формуванню спрямованих p - d гібридних орбіталей. Взагалі ОЦК кристалічна структура є більш відкритою з коефіцієнтом заповнення 0,68 на відміну від більш щільноупакованих ГЦК і ГЦУ структур. Отже, ОЦК решітка забезпечує розчинення (розміщення) інших елементів без значного розширення решітки та більш легко порівняно з ГЦК. Тому всі елементи суміші розчиняються в залізі, що має більш відкрити ОЦК кристалічну структуру.

В процесі механічного легування в планетарному млині суміші порошоків еквіатомного складу синтезовано п'ятикомпонентний високоентропійний AlCuNiFeTi сплав. Встановлено, що процес МЛ починається після 2-х годин інтенсивної пластичної деформації порошкових частинок та утворення нанокристалічної структури, що значною мірою активує процес дифузії та розчинення компонентів порошкової суміші в твердій фазі. За 20 годин МЛ формується ОЦК твердий розчин з нанокристалічною структурою та періодом кристалічної решітки 0,2914 нм. Інтерметалідні сполуки в сплаві відсутні.

Література

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes // J. Adv. Eng. Mater. – 2004. – 6, 5. – P. 299 – 303.
2. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. – 2007. – 560. – P. 1 – 9.
3. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // Current Science. – 2003. – 85, 10. – P. 1404 – 1406.
4. Zhang Y., Zhou Y.J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys // Materials science forum. – 2007. – 565. – P. 1337 – 1339.
5. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl_x High Entropy Alloys // Proced. Engineering. – 2012. – 36. – P. 292 – 298.
6. Pi J.H., Pan Y., Zhang L. Microstructure and property of AlTiCrFeNiCu high-entropy alloy // Alloys and Compounds. – 2011. – 18, 509. – P. 5641 – 5645.
7. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. S. Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – 10, 41. – P. 2703 – 2709.
8. Guo S., Liu C.T., Phase stability in heas: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Material Science: Materials International. – 2011. – 21. – P. 433 – 446.
9. Porter D.A., Easterling K.E. Phase Transformations In Metals And Alloys. – London: Chapman & Hall, 1992. – 528 p.
10. F.R. de Boer, Boom R., Mattens W.C.M. Cohesion in Metals. – New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1988. – 482 p.
11. Кузьмич Ю. В., Колесникова И. Г., Серба В. И. Механическое легирование. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
12. Yeh J.W., Chang S.Y., Hong Y.D. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu – Ni – Al – Co – Cr – Fe – Si alloy systems with multi-principal elements // J. Mater. Chem. Phys. – 2007. – 103, 41. – P. 41 – 46.
13. Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.

Одержано 15.04.14

А. И. Юркова, В. В. Чернявский, Ю. Н. Романенко

Структура и фазовый состав высокоэнтропийного AlCuNiFeTi сплава, полученного методом механического легирования

Резюме

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа исследованы особенности формирования фазового состава и структуры порошкового эквиатомного высокоэнтропийного AlCuNiFeTi сплава на разных этапах механического легирования в планетарной мельнице. Установлено, что в течение 20 часов механического легирования формируется однофазный нанокристаллический высокоэнтропийный сплав со структурой ОЦК твердого раствора.

O. I. Yurkova, V. V. Cherniavskiy, Y. N. Romanenko

Structure and phase composition of high-entropy AlCuNiFeTi alloy resulted from mechanical alloying

Summary

Phase transformation and structural evolution at mechanical alloying of powdered equiatomic multicomponent Al – Cu – Ni – Fe – Ti system have been investigated using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. It was justified experimentally that mechanical alloying of AlCuNiFeTi powder mixture during 20 hours resulted in a single-phase nanocrystalline high-entropy alloy with a structure of BCC solid solution.

УДК 669.14.018.29

Локальні фазові рівноваги та кінетика екстектичного перетворення в бінарних сплавах

В. І. Мазур, доктор технічних наук, професор

П. І. Лобода, доктор технічних наук, член-кореспондент НАН України

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

На основі теорії термодинамічних потенціалів Гіббса та термодинаміки незворотних процесів розглянуто термодинамічні стимули, рушійну силу та мікроскопічну кінетику екстектичного перетворення в системах з прямим та ретроградним γ -солідусом. Виявлена особливість локального плавлення при переході до системи з ретроградним солідусом. Вказано на можливість технологічного використання цієї особливості.*

Трифазна рівновага в бінарних сплавах екстектичного типу зустрічається в системах з поліморфізмом одного з компонентів або з проміжною фазою, що плавиться конгруентно. Формально така рівновага описується формулою $\gamma \leftrightarrow \alpha + L$, де L – рідка, а γ та α – кристалічні фази. При екстектичному перетворенні в перебігу зниження температури первинна кристалічна γ -фаза плавиться з утворенням в рідині вторинної кристалічної α -фази: $\gamma \leftrightarrow \alpha + L$. Плавлення кристалічної фази при зменшенні температури є в деякій мірі екзотичним процесом і саме ця обставина, можливо, спонукала Ф. Райнза [1] назвати такий тип перетворення екстектичним (X-tectic).

Прикладом бінарної системи з трифазною рівновагою екстектичного типу може слугувати система Cu – Sn (рис. 1 а), в якій екстектична

*Публікується в порядку обговорення.