

A. G. Borisov, T. G. Tsir

Experimental study fragmentation of dendrite on the formation of nondendritic structure

Summary

The growth and final morphology of different types of fragments formed during disintegration of classical dendrites is shown. The morphological units, received with the model substances, with structures of aluminum alloys are compared.

УДК 669.018.9:620.18:542.65

*Високоентропійні сплави,
структуроутворення та кристалізація*

О. А. Щерецький, доктор технічних наук

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Досліджено особливості плавки та кристалізації двох високоентропійних багатокомпонентних сплавів $Al_{14}Cu_{14}Ti_{14}Zr_{16}Ni_{14}Cr_{14}Y_{14}$ та $Cu_{17}Ti_{17}Zr_{17}Ni_{17}Cr_{17}Y_{15}$ з широким інтервалом кристалізації. Встановлено термофізичні характеристики і особливості фазово-структурного стану сплавів.

Як відомо, вірогідність утворення тієї чи іншої фази в сплаві при постійному тиску і температурі визначається за умов мінімуму вільної енергії системи (утворюються фази, які за даних умов мають мінімальну вільну енергію Гіббса). Процес сплавоутворення зумовлений дією двох факторів – ентальпійного (ДН) і ентропійного (ТДС). Ентальпія це – теплота, яка виділяється чи поглинається при утворенні фаз в результаті взаємодії в системі. Ентропія – термодинамічна функція, що характеризує міру неупорядкованості термодинамічної системи, тобто неоднорідність розташування її складових.

Таким чином можливо розглядати дві групи сплавів:

1. Сплави, для яких визначальним є ентальпійний фактор. Це відомі нам традиційні сплави, які містять основу – 1 – 2 елемента і 4 – 5 легуючих компонентів. Структура таких сплавів складається із кількох фаз – твердих розчинів, інтерметалідів, евтектики. Переважна більшість традиційних сплавів насьогодні достатньо добре досліджена.

2. Сплави, для яких визначальним є ентропійний фактор, вперше були одержані в 2003 р. [1] і характеризуються високою ентропією утворення. Вони не підпорядковуються діаграмам стану та загальновідомим закономірностям для традиційних сплавів. Структура таких сплавів складається

з одного або кількох твердих розчинів заміщення. Інтерметалідні, первинні та кристалізаційні фази відсутні. Високоентропійні сплави характеризуються: високими фізико-механічними характеристиками (значно вищими, ніж в традиційних сплавах); термодинамічною стабільністю всіх властивостей – механічних, фізичних, хімічних; високою жароміцністю.

Насьогодні високоентропійні сплави практично не вивчені та не встановлені закономірності їх утворення, в літературі зустрічаються тільки окремі роботи [1 – 3].

Метою даної роботи було дослідження можливості одержання високоентропійних сплавів та вивчення їх мікроструктури та термофізичних властивостей.

Для дослідження було виплавлено два сплави:

Сплав № 1: $Al_{14}Cu_{14}Ti_{14}Zr_{16}Ni_{14}Cr_{14}Y_{14}$, склад (по масі): Al – 6,1 %; Cu – 14,4 %; Ti – 10,8 %; Zr – 23,6 %; Ni – 13,3 %; Cr – 11,7 %; Y – 20,1 %.

Сплав № 2: $Cu_{17}Ti_{17}Zr_{17}Ni_{17}Cr_{17}Y_{15}$, склад (по масі): Cu – 16,0 %; Ti – 12,1 %; Zr – 23,0 %; Ni – 14,8 %; Cr – 13,0 %; Y – 21,1 %.

Ентропія утворення сплавів, розрахована за рівнянням Л. Больцмана [3], складає для сплаву № 1 – 14,9 Дж/моль · К, для сплаву № 2 – 16,18 Дж/моль · К, що в кілька разів більше, ніж для традиційних сплавів (наприклад, для сплаву АК12 ентропія утворення складає 3,7 Дж/моль · К).

Сплави виплавлено з високочистих компонентів у вакуумній дуговій печі з вольфрамовим електродом в середовищі очищеного аргону на мідній водоохолоджуваній подині в лунці, що мала геометрію півсфери. Швидкість охолодження розплаву складала приблизно 500 °С/с. Для забезпечення гомогенності сплаву його переплавляли шість разів. Зливки мали блискучу поверхню, не різались ножовочним полотном для металу, але були розбиті молотком. Колір зламів однорідний без видимих включень та газових пухирів, що свідчить про гомогенність сплаву.

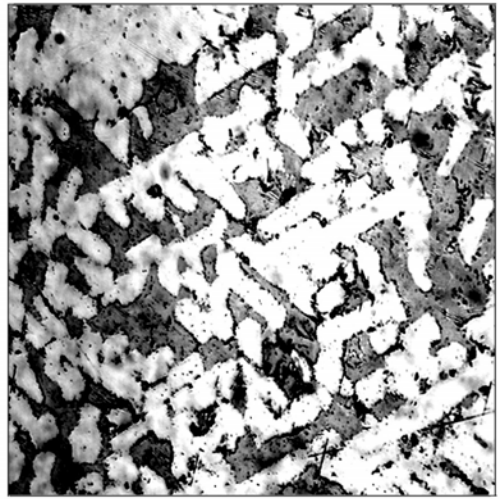
Згідно діаграм стану [4] виплавлені сплави повинні були складатися з різних подвійних та потрійних інтерметалідів, яких відповідно до складу сплавів могло бути більше 10. Металографічні дослідження одержаних сплавів дали зовсім інший результат: структура сплавів складається з двох твердих розчинів, а інтерметалідні, первинні та кристалізаційні фази відсутні.

Мікроструктура сплавів наведена на рис. 1. Сплав № 1 – двофазний, близький за структурою до евтектичного. Світла фаза знаходиться в осях дендритів, дисперсна темна фаза – в міждендритному просторі. Сплав № 2 – двофазний з рівномірним розподіленням фаз. Проведено електронно-мікроскопічні дослідження (SEM, SUPERPROBE-733) одержаних сплавів (рис. 2). Методом мікрозондового аналізу встановлено хімічний склад фаз (табл. 1). Всі фази, як в сплаві № 1, так і в сплаві № 2, містять всі легуючі елементи, тобто ми маємо суміш твердих розчинів з різним співвідношенням компонентів. Світла фаза збагачена міддю та ітрієм, темна – цирконієм, титаном та хромом, що підтверджує розподіл елементів по фазам (рис. 2).

Термофізичні характеристики сплавів досліджували за допомогою термоаналізатора STA 449 F1 фірми NETZSCH (Німеччина). Результати досліджень наведені на рис. 3, 4 та в табл. 2.

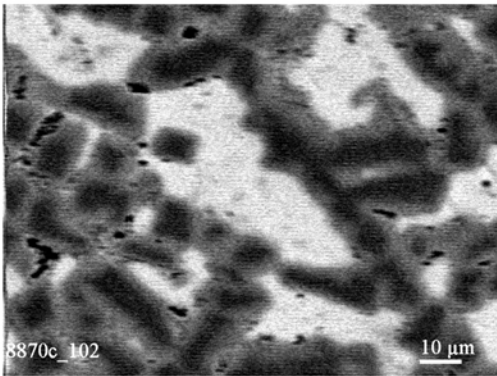


а

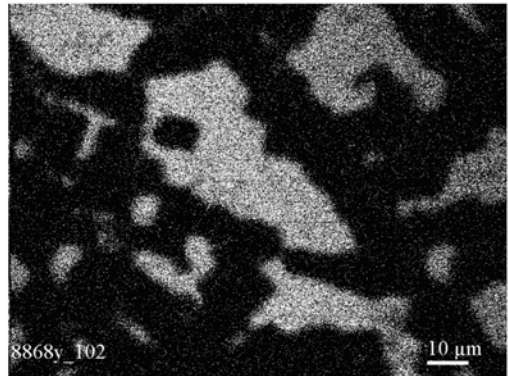


б

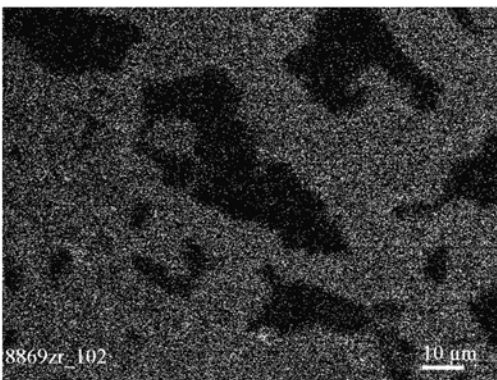
Рис. 1. Мікροструктура одержаних сплавів. а – сплав № 1, б – сплав № 2. x 250.



а



б



в

Рис. 2. Мікροструктура (а, SEM) та розподіл ітрію (б) і цирконію (в) у фазах сплаву № 2 (зображення у відбитих рентгенівських променях).

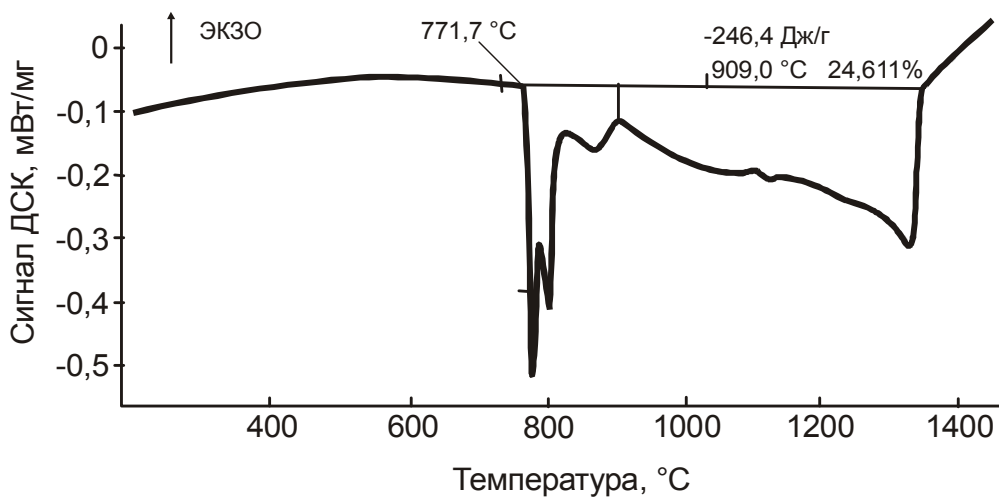
Плавлення обох сплавів відбувається в два етапи: на першому етапі плавиться легкоплавка евтектика, а потім в широкому температурному інтервалі плавиться суміш твердих розчинів.

Плавлення і кристалізація

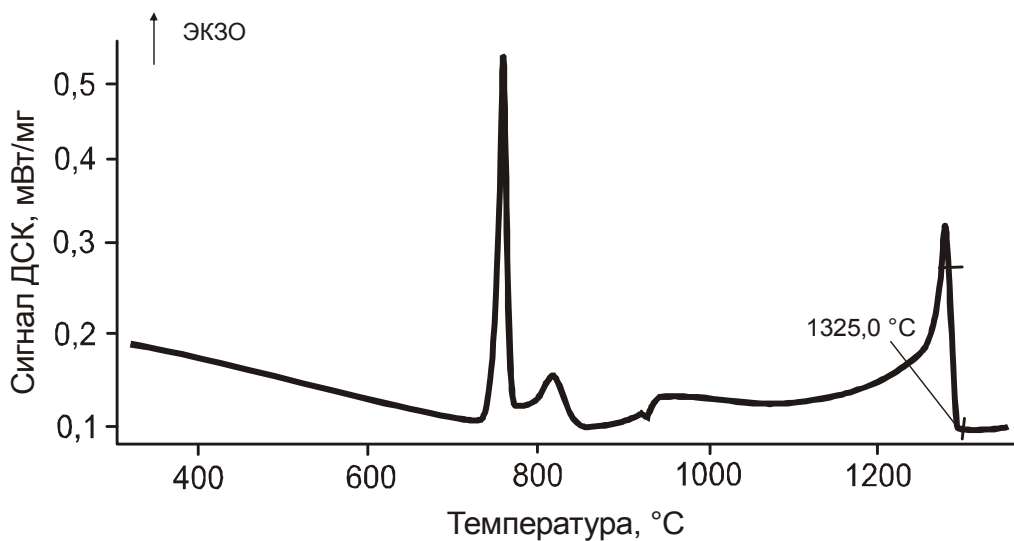
Таблиця 1

Фазовий склад сплавів

Що досліджено		Хімічний склад фаз, % (по масі)						
		Al	Cu	Zr	Ni	Ti	Cr	Y
Сплав № 1	Світла фаза	4,88	21,6	11,8	13,3	4,98	5,4	38,04
	Темна фаза	7,26	7,2	37,64	13,3	16,6	18,0	8,04
Сплав № 2	Світла фаза	-	24,0	20	13,93	4,4	7,1	30,57
	Темна фаза	-	8,0	29,98	15,67	19,8	21,27	5,28



а



б

Рис. 3. ДСК термограми для сплаву № 1. а – плавлення, б – кристалізація.

Плавлення і кристалізація

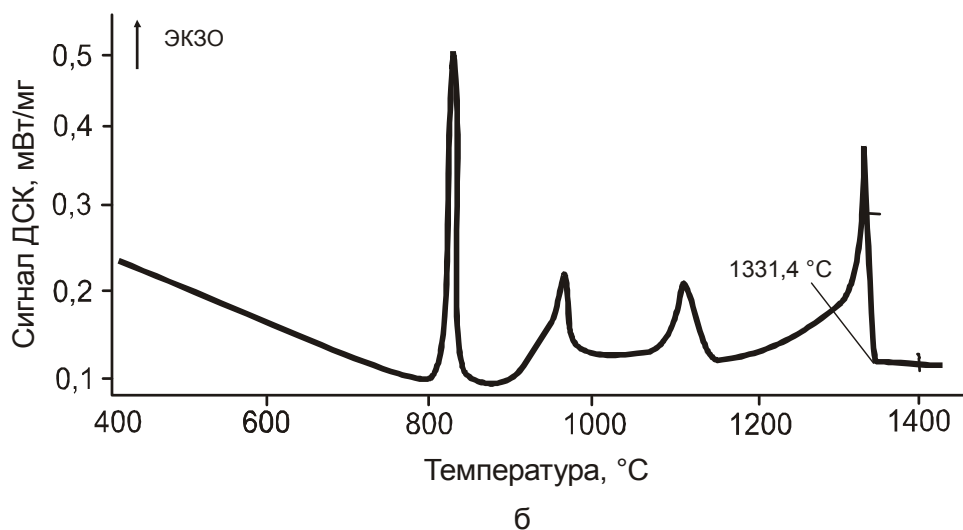
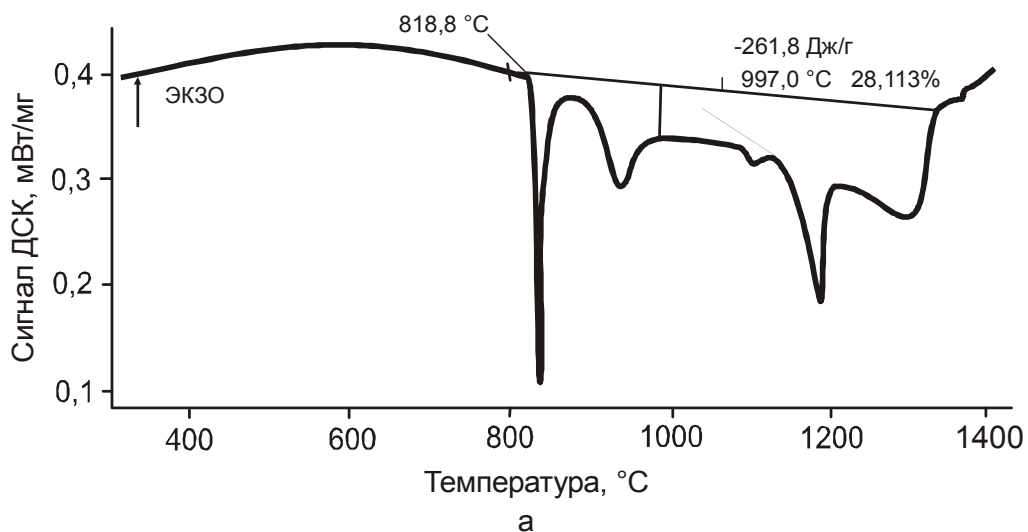


Рис. 4. ДСК термограми для сплаву № 2. а – плавлення, б – кристалізація.

Таблиця 2

Термофізичні характеристики одержаних сплавів

Сплав	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_l, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Вміст евтектики, %
№ 1	771,7	1325	553,3	24,611
№ 2	818,8	1331,4	512,6	28,113

T_l – температура ліквідус, T_c – температура солідус, ΔT – інтервал кристалізації.

Таким чином, одержано два високоентропійних багатокомпонентних сплави: $\text{Al}_{14}\text{Cu}_{14}\text{Ti}_{14}\text{Zr}_{16}\text{Ni}_{14}\text{Cr}_{14}\text{Y}_{14}$ та $\text{Cu}_{17}\text{Ti}_{17}\text{Zr}_{17}\text{Ni}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Y}_{15}$ і досліджено їх структуру та термофізичні властивості. Встановлено, що сплави не підпорядковуються діаграмам стану (інтерметалідних сполук не утворюється).

Структура сплавів складається з суміші твердих розчинів одного хімічного складу, але з різним співвідношенням компонентів. Одержані сплави мають широкий інтервал кристалізації – 553,3 °С, 512,6 °С відповідно для сплавів 1 та 2.

Література

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. // Current Science. – 2003. – 85, No 10. – P. 1404 – 1406.
2. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J. High-entropy alloys – a new era of exploitation. // Mater. Science Forum. – 2007. – 560. – P. 1 – 9.
3. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys. // Ibid. – 2007. – 561 – 565. – P. 1337 – 1339.
4. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Кристаллическая структура металлов и сплавов. – Киев.: Наук. думка, 1986. – 598 с.

Одержано 27.09.12

А. А. Щерецкий

Высокоэнтропийные сплавы, структурообразование и кристаллизация

Резюме

Исследованы особенности плавки и кристаллизации двух высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов $Al_{14}Cu_{14}Ti_{14}Zr_{16}Ni_{14}Cr_{14}Y_{14}$ и $Cu_{17}Ti_{17}Zr_{17}Ni_{17}Cr_{17}Y_{15}$ с широким интервалом кристаллизации. Установлены термофизические характеристики и особенности фазового и структурного состояния сплавов.

O. A. Shcheretskyi

The high entropy alloys, features of structure formation and crystallization process

Summary

Melting and crystallization features of high entropy multicomponent alloys with wide temperature interval of crystallization were investigated. The thermophysical characteristics, phase and structural states were explored.