

Вплив технологічної схеми виготовлення на структуру та властивості високоентропійних сплавів системи Ti – Cr – Fe – Ni – Cu

М. В. Марич

А. А. Мамонова, кандидат технічних наук

Г. А. Баглюк, доктор технічних наук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Використовуючи методи порошкової металургії за трьома технологічними схемами розроблено високоентропійні сплави еквіатомного складу TiCrFeNiCu. У процесі спікання суміші еквіатомного складу TiCrFeNiCu вплив ентропії змішання зумовив формування твердих розчинів заміщення на базі ґраток ОЦК і ГЦК.

Найбільш повна реалізація ентропії змішування здійснюється за технологією: розмелювання → гаряче штампування. Гаряче штампування розмелених порошків призводить до переважного формування твердого розчину заміщення на базі решітки ГЦК з істотним спотворенням кристалічної решітки: ОКР – 15,3 нм, ($\Delta a/a$) – $20,1 \cdot 10^{-2}$ (ГЦК), щільність дислокацій ρ – $8,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (ГЦК). Отриманий сплав має максимальну твердість.

Багатоелементні високоентропійні еквіатомні сплави (ВЕС) представляють собою новий клас матеріалів [1 – 3]. Розробка цих сплавів заснована на термодинамічному підході отримання нових матеріалів, суть якого полягає у високій ентропії змішування компонентів, в результаті чого знижується вільна енергія Гіббса. Зниження вільної енергії сплаву за рахунок високої ентропії змішування дає можливість отримання простих структур у багатоелементних сплавах і забезпечує високі властивості міцності і стійкості твердого розчину при подальшій термічній обробці. Ці сплави складаються як мінімум з п'яти металевих елементів, концентрація кожного з яких від 5 ат. % до 35 ат. %. Підвищені характеристики міцності при високих температурах досягаються завдяки сильному спотворенню кристалічної ґратки через відмінності атомних радіусів елементів заміщення [4]. Для отримання ВЕСів найбільшого поширення набули різні ливарні технології [1 – 4]. Але останнім часом є ряд публікацій з розробки даних сплавів з використанням методів порошкової металургії [5 – 8].

Оскільки твердорозчинне зміцнення сплавів ВЕС засноване на значному спотворенні кристалічної ґратки ОЦК і ГЦК структур, то дослідження недосконалостей кристалічної структури сформованих фаз методами рентгенографії є актуальним завданням. Крім того, дефектність

кристалічної будови сплавів – один з основних факторів, що визначає процеси структуроутворення в порошкових матеріалах.

Мета роботи – дослідження впливу технологічної схеми одержання на недосконалість кристалічної структури сплавів еквімолярного складу системи Ti – Cr – Fe – Ni – Cu, а також на їх структуру і властивості.

В якості вихідних елементів для отримання еквіатомних сплавів системи Ti – Cr – Fe – Ni – Cu використовували порошки Ti, Cr, Ni, Fe і Cu чистотою 99,5 – 99,9 %. Сплави отримували за трьома технологічними схемами (рис. 1).

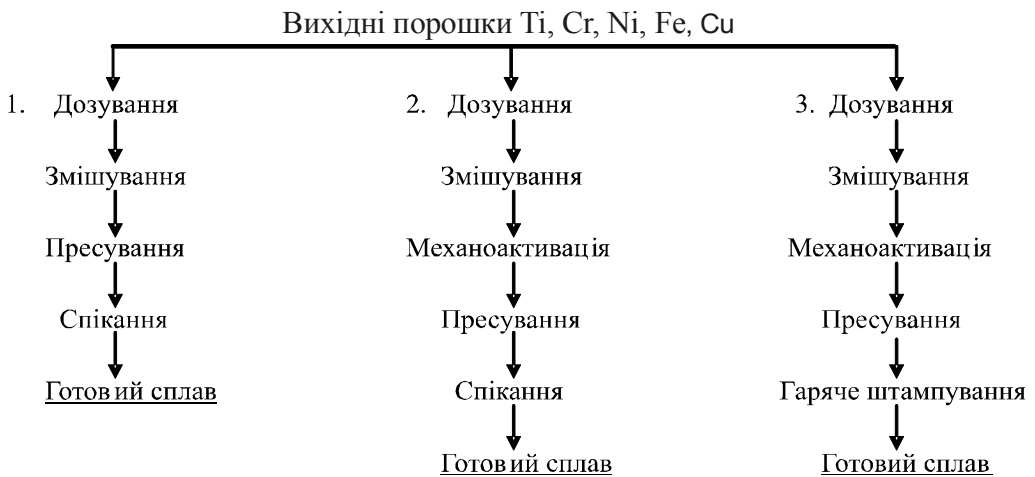


Рис. 1. Технологічні схеми отримання високоентропійних сплавів TiCrFeNiCu.

Шихту еквіатомного складу готували змішуванням порошків у барабанному змішувачі протягом 2-х годин. Механоактивацію суміші порошків проводили в планетарному млині при співвідношенні маси шихти до маси розмельних тіл 1: 8. Швидкість обертання барабанів млина близько 800 об/хв, час розмельювання – 2 години. З метою недопущення окислення і сегрегації частинок порошків процес проводили в середовищі етилового спирту. Барабани періодично охолоджували у воді.

З отриманої суміші пресували циліндричні заготовки діаметром 20 та 40 мм при тиску 700 МПа. Спінання зразків проводили у вакуумній індукційній печі при температурі 1200 °С протягом 2-х годин.

Консолідацію порошкових заготовок методом гарячого штампування за технологією (рис. 1) проводили на дугостаторному пресі ФБ1732 при температурі 1200 °С в середовищі аргону. Щільність і пористість сплавів визначали методом гідростатичного зважування. Твердість вимірювали на твердомірі ТК-14-250 згідно з ГОСТ 9013-75.

З метою виключення геометричного фактору дифрагованих зразків при обчисленні фізичного розширення досліджуваних матеріалів в якості еталону застосовували рівноважні порошки відповідних металів складу суміші TiCrFeNiCu.

Для дослідження фазоутворення і недосконалостей кристалічної структури використовувалися сплави складу TiCrFeNiCu, отримані за вказаними вище технологіями (рис. 1). Для еквіатомних сплавів ентропія змішання ΔS_{mix} визначається за рівнянням Больцмана [1, 2]:

$$\Delta S_{mix} = R \cdot \ln(n), \quad (1)$$

де R – універсальна газова стала, n – кількість елементів у сплаві.

Для сплаву TiCrFeNiCu ентропія змішання становить 13,37 Дж/моль·К, що значно вище ніж у звичайних легованих сплавів. Концентрація валентних електронів сплаву (КВЕ), визначена за формулою (2), склала 7,8 ел/ат, що згідно [3] відповідає утворенню двофазних твердих розчинів на основі ОЦК і ГЦК структур.

$$\text{КВЕ} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (\text{КВЕ})_i, \quad (2)$$

де c_i – атомна частка i -го компоненту, $(\text{КВЕ})_i$ – концентрація валентних електронів i -го компоненту.

Теоретична щільність сплаву, розрахована за формулою адитивності, становить 7,19 г/см³.

Рентгеноструктурні дослідження спечених пресовок складу TiCrFeNiCu без попереднього розмелювання (технологічна схема 1) свідчать про формування гетерофазної структури сплаву. Дифракційна картина представлена фазами ОЦК, ГЦК, ГПУ (Ti) а також рядом інтерметалідів (рис. 2 а).

Аналіз дифрактограми сплаву (рис. 2 а) дозволив виявити наступні особливості. Оцінюючи характер профілів рентгенівських ліній ґраток ОЦК і ГЦК сплаву слід зазначити дещо розмиті профілі, що описують фазу з ГЦК ґраткою, і більш чіткі профілі ґратки ОЦК, що особливо помітно на великих кутах відбиття. Так, для ГЦК ґратки по лініях з індексами атомних площин (311) та (222) можна припустити наявність двох фаз з ґратками ГЦК з близькими параметрами. Це підтверджується розрахунками по лініях (222): $a_1 = 0,36348$ нм і $a_2 = 0,36183$ нм. Відзначимо, що одна з фаз ГЦК, за параметром ґратки близька до значення параметра міді, практично не зазнає суттєвого викривлення на відміну від фази ГЦК з параметром, що перевищує за величиною параметр ґратки міді. За деякої дублетності профілю (220) структури ОЦК можна судити про більш рівноважний стан її кристалічної ґратки з параметром $a_1 = 0,28801$ нм, близьким до параметру ґратки хрому. Виявлено текстуру в напрямку (220). Фіксується розширення ліній, що належать титану з ГПУ ґраткою. Параметри ґратки ГПУ фази: $a = 0,30644$ нм і $c = 0,46551$ нм відрізняються від значень вихідного порошку титану.

Кількісні характеристики елементів тонкої структури підтверджують суттєву недосконалість кристалічної ґратки твердорозчинної ГЦК структури порівняно з фазою ОЦК. Так, величина областей когерентного розсіювання в решітці ОЦК в 2 рази перевищує аналогічний параметр для ГЦК структури і

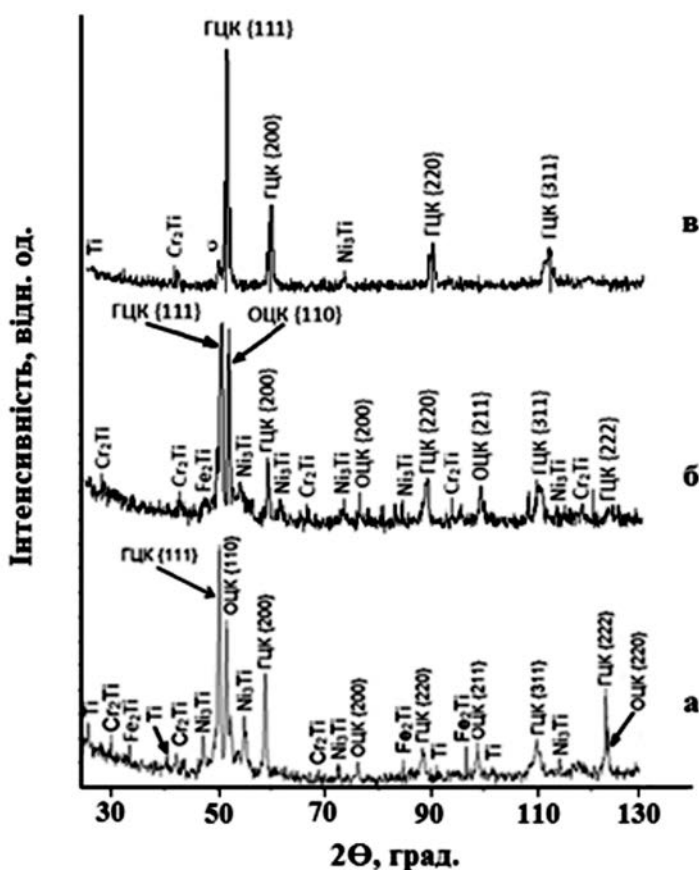


Рис. 2. Дифрактограми сплавів системи Тi – Cr – Fe – Ni – Cu: спечених пресовок без попереднього розмелювання (а), спечених пресовок з попереднім розмелюванням 120 хв (б), гарячештамованих зразків з попереднім розмелюванням шихти 120 хв (в).

становить 63,4 нм. Мікросптворення кристалічної ґратки ГЦК в ~ 3 рази вищі порівняно з ОЦК ґраткою, а щільність дислокацій зросла на порядок (табл. 1).

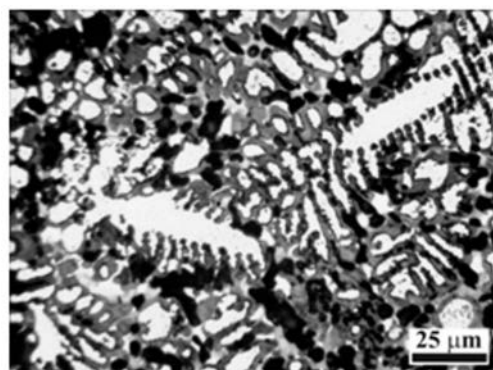
Із зіставлення результатів рентгеноструктурних, металографічних та мікрорентгеноспектральних досліджень, проведених в роботі [8] випливає, що всі сформовані фази еквіатомного сплаву TiCrFeNiCu є твердими розчинами з різними типами кристалічних ґраток (рис. 3).

У сплаві, отриманому за технологічною схемою 1, утворюється дендритна структура (рис. 3 а). Фаза з ОЦК ґраткою, представлена на рис. 3 а світлими дендритами, утворюється на базі взаємної розчинності Cr і Fe з близькими розмірами атомів, а також в результаті складних взаємодій елементів з відмінними атомними радіусами до 15 %. Твердорозчинна фаза з ґраткою ГЦК (сіра і світло-сіра) утворюється за рахунок складної взаємодії всіх елементів, як і ОЦК, але з набагато більшим вмістом Тi, атомний радіус якого істотно відрізняється від всіх вхідних елементів до 17 %, що призводить до сптворення кристалічної решітки і підвищення твердості. У фазовому складі сплаву фіксуються також виразні піки інтерметалідів Cr₂Ti, Fe₂Ti і Ni₃Ti.

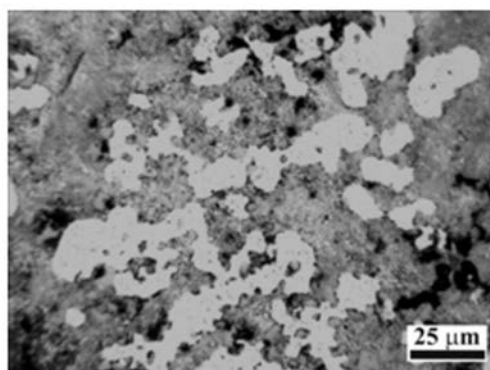
Таблиця 1

Характеристики тонкої кристалічної будови структури ОЦК і ГЦК решіток сплаву TiCrFeNiCu після спікання при 1200 °С (сплав № 1)

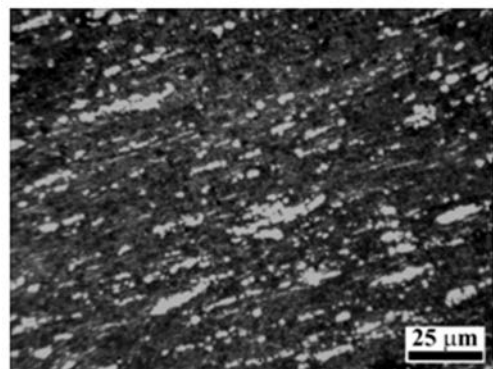
Технологічний режим	Кількісні характеристики елементів тонкої структури						
	$\beta_{110}, \beta_{111},$ мрад	$\beta_{220}, \beta_{311},$ мрад	ОКР, нм	$(\Delta a/a) \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{11},$ см ⁻²	а, нм, експеримент ОЦК ₂₂₀ ГЦК ₃₁₁	а, нм, вихідний стан ОЦК ₂₂₀ ГЦК ₃₁₁
Спікання при 1200 °С без розмелювання, ОЦК	3,46	6,35	63,4	19,3	8,1	0,288	0,2866 _{Fe} 0,2887 _{Cr}
Спікання при 1200 °С без розмелювання, ГЦК	6,90	21,35	28,8	53,4	91,0	0,3608	0,3617 _{Cu} 0,3523 _{Ni}



а



б



в

Рис. 3. Мікроструктури сплавів TiCrFeNiCu після спікання (а), після спікання з попереднім розмелюванням 120 хв (б), після гарячого штампування з попереднім розмелюванням 120 хв (в).

Спіканням пресовок з багатокомпонентної шихти з елементарних порошоків системи Ti – Cr – Fe – Ni – Cu еквіатомного складу отриманий гетерофазний сплав, який має твердість HRC 28 при пористості ~ 3 %

(табл. 2). Використання технології спікання при температурі 1200 °С не дозволяє вичерпно реалізувати переваги ентропії змішання для отримання монофазного ВЕС.

Таблиця 2
Характеристики отриманих сплавів TiCrFeNiCu

Технологічна схема, номер сплаву	Щільність, г/см ³	Пористість, %	Твердість, HRC
1	6,9	3,0	28
2	6,6	10,2	22
3	7,0	2,6	45

Механоактивація системи, яка здійснювалася шляхом розмелювання вихідних порошків в планетарному млині, призвела до істотного спотворення кристалічних ґраток всіх компонентів, яке збільшується з тривалістю розмелювання і проявляється в зниженні інтенсивності ліній і їх розмитості. Після розмелювання (2 год) розширення ліній настільки велике, а інтенсивність настільки знижена, що рефлекси Cu_{311} і Ni_{311} , Cu_{222} ГЦК ґратки практично знаходяться на рівні фону. При цьому найбільша пластична деформація спостерігається для міді. Зважаючи на велику близькість кутів відбиття заліза і хрому їх рефлекси практично нероздільні. Розмиття рентгенівських ліній характерно і для титану зі структурою ГЦУ. Дефектність кристалічної будови буде впливати на структуроутворення при подальшій термообробці сплавів.

Дифрактограма сплаву, отриманого після розмелювання протягом 2-х годин і наступного спікання при 1200 °С протягом 2-х годин (технологічна схема 2), представлена на рис. 2 б.

Аналіз дифрактограми і мікроструктури такого сплаву (рис. 3 б) показав, що в процесі спікання утворюються дві фази твердого розчину зі структурою ОЦК і ГЦК (світла і сіра відповідно). Наявність інтерметалідів Cr_2Ti , Fe_2Ti і Ni_3Ti свідчить про неповну реалізацію можливості ентропії змішування для утворення високоентропійних твердорозчинних монофаз. Оцінюючи характер профілів рентгенівських ліній ґраток ОЦК і ГЦК сплаву слід зазначити дещо розмиті профілі, що описують фазу з ГЦК ґраткою, і більш чіткі профілі ґратки ОЦК, що особливо помітно на великих кутах відбиття (рис. 2 б). Фізичне розширення, розраховане для ліній 1-го і 2-го порядків для ГЦК структури вище, ніж для ОЦК структури. Мікроспотворення ґратки ГЦК становлять $22,45 \cdot 10^{-2}$ нм, щільність дислокацій $55,0 \cdot 10^{11}$ см⁻². Незважаючи на високу пористість (~ 10 %) твердість сплаву склала 22 HRC (табл. 2). Формування сплаву після розмелювання суміші протягом 2-х годин з подальшим гарячим штампуванням (ГШ) пористих заготовок (технологічна схема 3). Розмелювання в планетарному млині у встановлених режимах не призводить до взаємодії компонентів у вихідній суміші. Однак в процесі механоактивації фіксується істотне спотворення кристалічної решітки всіх компонентів суміші.

Структурування при гарячому штампуванні пористих порошкових заготовок протікає в умовах інтенсивної пластичної деформації і прискореного охолодження від контакту з відносно холодним прес-інструментом, що забезпечує прояв ефекту термомеханічної обробки. Температура і тривалість нагріву перед штампуванням прискорюють протікання процесів міжчастинкового зрощування при ущільненні заготовки і формування з неї готового виробу.

Рентгенівський спектр гарячештампованого зразка представлений рефлексами, що належать до структури ГЦК, У вигляді слідів присутні рефлекси ОЦК, σ -фази типу CrFe, інтерметаліди і титан (рис. 2 в). Мікроструктура сплаву (рис. 3 в) характеризується значною більшою дисперсністю структурних складових, що пояснюється відсутністю тривалої термообробки. Час нагріву зразків під гаряче штампування не більше 15 хв, що запобігло значному зростанню зерен у сплаві.

Дефектність кристалічної будови гарячештампованого зразка є найвищою порівняно з іншими зразками: ОКР $-15,3$ нм, $(\Delta a/a) - 20,1 \cdot 10^{-2}$ (ГЦК), щільність дислокацій $\rho - 8,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (ГЦК).

При класичній схемі деформування металів відпал деформованого металу призводить до зниження рівня дефектності в структурах, в результаті часткової анігіляції дислокацій. Однак при цьому відбувається перебудова дислокаційної структури, в результаті чого дещо знижується твердість сплаву, але підвищується його пластичність. Сформована структура забезпечує, як правило, поєднання пластичності і твердості матеріалу [9].

Відомо, що нікель і мідь, залізо і хром – системи з необмеженою розчинністю на основі структурного типу ГЦК і ОЦК відповідно. Кількісні характеристики елементів тонкої структури свідчать про суттєві дефекти кристалічної решітки високоентропійного сплаву TiCrFeNiCu. Області когерентного розсіювання мають нанокристалічні розміри, висока щільність дислокацій зумовлює підвищення міцності сплаву до 45 HRC (табл. 2).

Аналіз отриманих даних параметрів тонкої структури свідчить про спадковий вплив дефектності кристалічної решітки на формування структури за умов термічної обробки. Такі структури, як правило, мають спадково-дрібнозернистий характер.

Таким чином встановлено, що найбільш результативним методом отримання високоентропійних сплавів є технологія, що включає розмелювання вихідної шихти в планетарному млині та подальше гаряче штампування пористих заготовок. В результаті отримано еквіатомний сплав складу TiCrFeNiCu з ГЦК структурою твердого розчину заміщення в поєднанні з Ni_3Ti і σ -фазою типу CrFe.

Література

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // Current Science. – 2003. – Vol. 85, No. 10. – P. 1404 – 1406.
2. Yeh J. W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. – 2007. – No. 560. – P. 1 – 94.

3. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18, – № 4. – С. 1938 – 1940.
4. Zhang Y. and Zhou Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // Materials Science Forum. – 2007. – 561 – 565, – P. 1337 – 1339.
5. Баглюк Г. А., Марич М. В., Мамонова А. А. Структуроутворення при синтезі високоентропійних сплавів систем Al–Cr–Fe–Ni–Cu, Al–Ti–Cr–Fe–Ni–Cu та Ti–Cr–Fe–Ni–Cu методами порошкової металургії // Металознавство та обробка металів. – 2015 г. – № 4. – С. 30 – 38.
6. Qiu X. W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 555. – P. 246 – 249.
7. Юркова А. И., Чернявский В. В., Горбань В. Ф. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов AlCuNiFeTi и AlCuNiFeCr, полученных механическим легированием с последующим спеканием под давлением // Порошковая металлургия. – 2016. – № 3/4. – С. 37 – 52.
8. Баглюк Г. А., Марич М. В., Мамонова А. А., Грипачевский А. Н. Особенности структурообразования при спекании прессовок из многокомпонентной шихты системы TiCrFeNiCu // Порошковая металлургия. – 2015. – № 9/10. – С. 46 – 52.
9. Бернштейн М. Л. Структура деформированных металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 432 с.

References

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails // Current Science. – 2003. – Vol. 85, No. 10. – P. 1404–1406.
2. Yeh J. W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. – 2007. – No. 560. – P. 1–94.
3. *Firstov S. A., Gorban V. F., Krapiyvka N. A., Pechkovskiy E. P. (2013). Novyy klass materialov – vysokoentropiynnye splavy i pokrytiya. [A new class of materials - highly entropy alloys and coatings]. Vestnik TGU - Bulletin of TSU, Vol.18, 4, 1938-1940 [in Russian].*
4. Zhang Y. and Zhou Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // Materials Science Forum. – 2007. – 561 – 565, – P. 1337 – 1339.
5. Bagliuk G. A., Marych M. V., Mamonova A. A. (2015). Strukturoutvorenniya pry syntezi vysokoentropiynnykh splaviv system Al-Cr-Fe-Ni-Cu, Al-Ti-Cr-Fe-Ni-Cu ta Ti-Cr-Fe-Ni-Cu metodamy poroshkovoyi metalurhiyi. [Structure formation in the synthesis of high entropy alloys of Al-Cr-Fe-Ni-Cu, Al-Ti-Cr-Fe-Ni-Cu and Ti-Cr-Fe-Ni-Cu systems by powder metallurgy]. Metaloznavstvo ta obrobka metaliv – Metal Science and Treatment of Metals, 4, 30 – 38 [in Ukrainian].
6. Qiu X. W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 555. – P. 246 – 249.
7. Yurkova A. I., Chernyavskiy V. V., Gorban' V. F. (2016). Struktura i mekhanicheskiye svoystva vysokoentropiynnykh splavov AlCuNiFeTi i AlCuNiFeCr, poluchennykh mekhanicheskim legirovaniyem s posleduyushchim spekaniyem pod davleniyem. [Structure and mechanical properties of high-entropy AlCuNiFeTi and AlCuNiFeCr alloys obtained by mechanical alloying with subsequent sintering under pressure]. Poroshkovaya metallurgiya – Powder Metallurgy, 3/4, 37 – 52 [in Russian].

8. Bagliuk G. A., Marych M. V., Mamonova A. A., Gripatchevskiy A. N. (2015). Osobennosti strukturoobrazovaniya pri spekanii pressovok iz mnogokomponentnoy shikhty sistemy TiCrFeNiCu. [Features of the structure formation in the sintering of compacts from a multicomponent batch of the TiCrFeNiCu system]. Poroshkovaya metallurgiya – Powder Metallurgy, 9/10, 46 – 52 [in Russian].
9. Bernshteyn M. L. (1977). Struktura deformirovannykh metallov. [Structure of deformed metals]. – М.: Metallurgiya – Moscow: Metallurgy [in Russian].

Одержано 16.04.18

М. В. Марич, А. А. Мамонова, Г. А. Баглюк

**Влияние технологической схемы изготовления на структуру
и свойства высокоэнтропийных сплавов системы
Ti – Cr – Fe – Ni – Cu**

Резюме

Используя методы порошковой металлургии по трем технологическим схемам были разработаны высокоэнтропийные сплавы эквиатомного состава TiCrFeNiCu. В процессе спекания смеси эквиатомного состава TiCrFeNiCu влияние энтропии смешения обусловило формирование твердых растворов замещения на базе решеток ОЦК и ГЦК.

Наиболее полная реализация энтропии смешения осуществляется по технологии: размол → ГШ. Горячая штамповка порошков приводит к преимущественному формированию твердого раствора замещения на базе решетки ГЦК с существенным искажением кристаллической решетки: ОКР – 15,3 нм, $(\Delta a/a) - 20,1 \cdot 10^{-2}$ (ГЦК), плотность дислокаций $\rho - 8,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (ГЦК). Полученный сплав обладает максимальной твердостью.

M. V. Marych, A. A. Mamonova, G. A. Bagliuk

**Influence of the technological scheme of manufacture on the
structure and properties of high entropy alloys of the system
Ti – Cr – Fe – Ni – Cu**

Summary

Using the methods of powder metallurgy, according to three technological schemes, high-entropic alloys of the equiatomic composition TiCrFeNiCu were developed. During the sintering of the mixture of the equiatomic composition of TiCrFeNiCu, the effect of entropy of mixing caused the formation of solid substitution solutions based on lattices of BCC and FCC.

The most complete realization of mixing entropy is carried out by technology: grinding → hot stamping. Hot stamping of the ground powders leads to the preferential formation of a solid substitution solution based on the FCC lattice with a substantial distortion of the crystal lattice: CSR – 15,3 nm, $(\Delta a/a) - 20,1 \cdot 10^{-2}$ (FCC), dislocation density $\rho - 8,6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (FCC). The resulting alloy has maximum hardness.