

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

На правах рукопису

ЧЕРНЯВСЬКИЙ ВАДИМ ВІКТОРОВИЧ

УДК 620.22:620.187.22:534.442.3

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА
МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ
СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti-V В ПРОЦЕСІ
МЕХАНІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ ТА СПІКАННЯ**

Спеціальність 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник
доктор технічних наук, професор
Юркова Олександра Іванівна

Київ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1	
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	14
1.1 Загальна характеристика та особливості багатокомпонентних металевих сплавів з підвищеним значенням ентропії змішування	14
1.2 Термодинамічний підхід у проектуванні багатокомпонентних сплавів – концепція ВЕСів	17
1.3 Структура та властивості ВЕСів	22
1.3.1 Особливості структури, фазового складу ВЕСів отриманих методом лиття	22
1.3.2 Особливості структури, фазового складу покриттів з ВЕСів	23
1.3.3 Особливості структури, фазового складу ВЕСів отриманих методом МЛ	24
1.4 Вплив елементів на структуру та фазовий склад ВЕСів	27
1.5 Властивості високоентропійних сплавів	29
1.6 Застосування ВЕСів	31
1.7 Отримання сплавів методом МЛ	33
1.7.1 Обладнання	34
1.7.2 Фізика процесу МЛ	36
1.7.3 Вплив умов МЛ на кінетику процесу легування	38
1.7.4 Переваги та недоліки процесу МЛ	41
1.8 Спікання порошків ВЕСів, вимоги до методів, вплив параметрів процесу спікання на фазовий склад, структуру та властивості	42
1.9 Висновки та постановка задач дослідження	44

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	46
2.1 Матеріали дослідження	46
2.1.1 Обґрунтування вибору елементного складу сумішей для одержання високоентропійних сплавів	46
2.1.2 Вихідні матеріали	49
2.2 Методика механічного легування	50
2.2.1 Механічне легування в атриторному млині	50
2.2.2 МЛ в планетарному млині	51
2.3 Консолідація порошкових ВЕСів, отриманих методом МЛ	52
2.3.1 Ізотермічне спікання порошкових ВЕСів	52
2.3.2 Спікання порошкових ВЕСів з використанням апарату високого тиску	52
2.3.3 Електророзрядне спікання порошкових ВЕСів	54
2.4 Методи дослідження структури, хімічного та фазового складу	55
2.4.1 Мікроструктурний та мікрорентгеноспектральний аналіз	55
2.4.2 Рентгеноструктурний аналіз	56
2.4.3 Диференційна скануюча калориметрія	61
2.5 Ізотермічний відпал	62
2.6 Мікромеханічні випробування	63
2.7 Випробування зносостійкості	68

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЧНЕ ЛЕГУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ	70
3.1 Вплив енергетичних умов та середовища механосинтезу на процес формування твердих розчинів у сплавах системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti	70
3.1.1 Вплив енергетичних умов на кінетику процесу сплавоутворення в системі Al-Cu-Ni-Fe-Ti під час МЛ	70

3.1.2 Вплив середовища на кінетику процесу сплавоутворення в системі Al-Cu-Ni-Fe-Ti під час легування в планетарному млині	76
3.2 Вплив складових системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr на формування структури та фазового складу	81
3.2.1 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni еквіатомного складу в процесі МЛ	82
3.2.2 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni-Al еквіатомного складу в процесі МЛ	83
3.2.3 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni-Al-Fe еквіатомного складу в процесі МЛ	85
3.2.4 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni-Al-Fe-Cr еквіатомного складу в процесі МЛ	87
3.3 Вплив Ti, Cr та V на формування високоентропійних сплавів	97
3.3.1 Формування сплаву AlCuNiFeTi під час МЛ в середовищі спирту	97
3.3.2 Формування сплаву AlCuNiFeCr під час МЛ в середовищі спирту	102
3.3.3 Формування сплаву AlCuNiFeCrTi під час МЛ в середовищі спирту	104
3.3.4 Формування сплаву AlCuNiFeCrV під час МЛ в середовищі спирту	105
3.4. Вплив концентрації Al на формування сплавів системи Al _x -Cu-Ni-Fe-Ti	108
3.5 Висновки до розділу 3	116
РОЗДІЛ 4	
ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВЕСів, ОТРИМАНИХ МЛ	118
4.1 Вплив температури на структуру та фазовий склад сплавів системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti-V отриманих МЛ в середовищі бензину	118
4.1.1 Термічна стабільність сплаву AlCuNiFeCr	118

4.1.2 Термічна стабільність сплаву AlCuNiFeTi отриманого МЛ в середовищі бензину	122
4.1.3 Термічна стабільність сплаву AlCuNiFeCrV отриманого МЛ в середовищі спирту	126
4.2 Зміни фазового складу та параметрів тонкої кристалічної структури порошкового Al _x CuNiFeTi сплаву при нагріві	129
4.2.1 Термічна стабільність сплаву Al _{0,0} CuNiFeTi отриманого МЛ в середовищі спирту	129
4.2.2 Термічна стабільність сплаву Al _{0,5} CuNiFeTi отриманого МЛ в середовищі спирту	131
4.3 Висновки до розділу 4	133
РОЗДІЛ 5	
КОНСОЛІДАЦІЯ ПОРОШКІВ ВЕСів, ОТРИМАНИХ МЛ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ	134
5.1. Консолідація порошків ВЕСів систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr, їх структура, фазовий склад	134
5.1.1. Ізотермічне спікання порошків ВЕСів систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr	134
5.1.2. Електророзрядне спікання порошків ВЕСів систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr	138
5.1.3. Спікання під тиском порошків ВЕСів систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr	147
5.2. Вивчення властивостей спечених сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr	157
5.2.1 Механічні властивості сплавів після спікання	157
5.2.2 Дослідження зносостійкості сплавів	162
5.3 Висновки до розділу 5	165
ВИСНОВКИ	168
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	171
ДОДАТОК А	187
ДОДАТОК Б	188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ВЕС – високоентропійний сплав

КВЕ – концентрація валентних електроенів

МЛ – механічне легування

ЕРС – електророзрядне спікання

ПАР – поверхево-активні речовини

ПД – інтенсивна пластична деформація

ДСК – диференціальна скануючи калориметрія

СПТ – спікання під тиском

ГП – гаряче ізостатичне пресування

ВГП – вакуумне гаряче пресування

РСА – рентгеноструктурний аналіз

ОКР – область когерентного розсіювання

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток багатьох галузей промисловості потребує нових конструкційних матеріалів з підвищеним рівнем фізико-механічних та експлуатаційних властивостей. Традиційні промислові металеві сплави складаються з одного або двох основних елементів з легуючими компонентами для підвищення їх властивостей. Такі сплави є термодинамічно нестабільними та при підвищених температурах в їх структурі можуть відбуватись фазові перетворення, що неприпустимо, оскільки може спричиняти погіршення експлуатаційних властивостей. Додавання значної кількості легуючих для покращення властивостей сплавів приводить до утворенню інтерметалідних сполук, викликає крихкість та ускладнює аналіз сплавів.

На противагу цій концепції, в останнє десятиліття, досліджується новий клас матеріалів – високоентропійні сплави (ВЕСи), які базуються на високій ентропії змішування (досягається за рахунок значної кількості складових від 5 до 13 компонентів). Такі сплави складаються з твердих розчинів з простими кристалічними структурами та відмінною комбінацією властивостей, які можливо змінювати в широких межах. ВЕСи можуть мати високу твердість, зносостійкість, як за нормальних умов так і за підвищених температур, стійкість до окислення, можуть мати корозійну стійкість навіть вищу, ніж у нержавіючих сталей, а також радіаційну стійкість. Додаткове підвищення механічних властивостей, таких як твердість, міцність, тріщиностійкість, в матеріалах даного класу може бути досягнуто за рахунок створення нанокристалічної структури. Одним із перспективних методів отримання ВЕСів з нанокристалічною структурою є механічне легування (МЛ), що також дозволяє з високою точністю контролювати хімічний і фазовий склад по всьому об'єму матеріалу.

В зв'язку з цим, з'ясування закономірностей формування структури, фазового складу та властивостей багатокомпонентних сплавів під час механічного легування та наступного спікання є важливим і актуальним

завданням, рішення якого дозволить в майбутньому створювати ВЕСи з наперед заданими властивостями.

Можливість вирішення поставлених в роботі задач, значною мірою обумовлено інтенсивним розвитком досліджень ВЕСів, як нового класу металевих сплавів. Систематичне вивчення цих матеріалів, а також їх технологічну реалізацію започаткували групи вчених на чолі з такими науковцями як: Дж.-В. Йех, Б. Кантор, Б.С. Мурті, С. Ранганасен, С.О Фірстов та ін.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана на кафедрі високотемпературних матеріалів і порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» і відповідає основним науковим напрямкам роботи НТУУ «КПІ» та проводилась в рамках науково-дослідних робіт: «Особливості деформації та руйнування металевих матеріалів на нано- і мікрорівнях» (номер державної реєстрації 0109U001776), «Закономірності впливу квазігідростатичного стиску на структуру та механічні властивості кристалічних металоподібних речовин та квазікристалічних металевих матеріалів» (номер державної реєстрації 0115U000405), НДР «Створення нових матеріалів для роботи в екстремальних умовах» (номер державної реєстрації 0116U006097). У перерахованих роботах здобувач приймав безпосередню участь, як виконавець.

Мета і задачі дослідження. Метою дослідження є отримання методами механічного легування та наступного спікання багатокомпонентних металевих високоентропійних сплавів з високими механічними властивостями.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні завдання:

1. Вибір та обґрунтування складу порошкових сумішей для синтезу методом МЛ твердих розчинів в багатокомпонентних металевих сплавах.
2. Визначення впливу енергетичних умов та середовища МЛ на формування твердих розчинів в багатокомпонентних сплавах.

3. Встановлення основних закономірностей формування структури та фазового складу багатокомпонентних ВЕСів під час МЛ.

4. Дослідження впливу температури на фазові та структурні перетворення порошкових ВЕСів, отриманих МЛ.

5. Вивчення умов спікання порошків ВЕСів, отриманих МЛ, з метою збереження наноструктурного стану та фазового складу близького до вихідного.

6. Встановлення комплексу механічних характеристик спечених порошкових ВЕСів.

Об'єкт дослідження – багатокомпонентні високоентропійні сплави, отримані методом механічного легування та наступного спікання.

Предмет дослідження – закономірності формування фазового складу, структури, механічних властивостей порошкових багатокомпонентних металевих високоентропійних сплавів під час механічного легування та наступного спікання.

Методи дослідження: відповідно до поставлених задач в роботі використано комплекс взаємодоповнюючих традиційних та сучасних методів прямого фізичного експерименту для дослідження структурних і фазових перетворень та їх впливу на механічні властивості: рентгеноструктурний та мікрорентгеноспектральний аналіз, скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія, мікромеханічні випробування сучасними методами мікроіндентування, випробування зносостійкості.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше на прикладі сплавів AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi встановлено, що для скорочення часу повного взаємного розчинення компонентів і формування твердих розчинів високоентропійних сплавів та зниження енергетичних витрат механічне легування потрібно проводити в планетарному млині в середовищі бензину.

2. Вперше встановлено загальні закономірності формування високоентропійних сплавів в системах Al-Cu-Ni-Fe-Cr; Al-Cu-Ni-Fe-Ti;

Al-Cu-Ni-Fe-Cr-V; Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti під час МЛ, які полягають в наступному: 1) в результаті МЛ еквімолекулярних сумішей утворюються лише пересичені тверді розчини заміщення, які містять всі вихідні компоненти; взаємне розчинення компонентів (сплавоутворення) починається при зменшенні розміру кристалітів до нанометрового рівня (< 60 нм); 2) утворення пересиченого твердого розчину заміщення відбувається на основі металів з ОЦК кристалічною структурою; 3) час повного розчинення компонентів в твердому розчині на основі ОЦК кристалічної ґратки збільшується зі збільшенням температури їх плавлення; 4) тверді розчини, що утворилися є нанокристалічними з середнім розміром кристалітів близько 15 нм.

3. Вперше виявлено значне збільшення взаємної розчинності металевих компонентів в твердому стані в досліджених багатокомпонентних системах порівняно з їх розчинністю в рівноважних умовах у 2-х та 3-х компонентних сплавах, що викликано ефектом високої ентропії змішування та нерівноважним станом, що виникає в процесі МЛ.

4. Вперше на прикладі системи Al_x -Cu-Ni-Fe-Ti, де $x=0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ моля, експериментально показано, що алюміній виконує роль активатора формування ОЦК твердого розчину під час МЛ та його стабілізатора, при цьому, зі збільшенням вмісту алюмінію в сплаві відбувається більш істотне диспергування кристалічної структури твердого розчину від 40 нм при $x=0$ моль, до 10 нм при $x=2,0$ моля.

5. Вперше встановлено, що ОЦК твердий розчин порошків високоентропійних сплавів AlCuNiFeCrV, AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi, отриманих МЛ, зберігається до температур 500 - 650 °С, а наноструктурний стан до 700, 800 і 1000 °С, відповідно, що перевищує термічну стабільність традиційних сплавів на основі твердих розчинів. Збільшення різниці атомних радіусів в високоентропійних сплавах від 5,18 до 7,16 % підвищує термічну стабільність сплавів. З'ясовано, що навіть після відпалу при температурі

1000 °C, сплави складаються лише з твердих розчинів, а їх кількість не перевищує трьох.

6. Встановлено, що спікання в умовах високого тиску, в порівнянні з електророзрядним спіканням, дозволяє підвищити характеристики міцності, зокрема мікротвердість на 10-15 %, завдяки збереженню наноструктурного стану та більшого вмісту ОЦК твердого розчину в сплавах.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані в роботі наукові результати і встановлені закономірності мають практичний інтерес для створення методичних та наукових основ розробки багатокомпонентних металевих сплавів, цілеспрямованого керування їхньою структурою та механічними властивостями, а також їх використання при виготовленні виробів, з покращеним комплексом механічних властивостей.

Безпосередній практичний інтерес становлять:

- вплив енергетичних умов та середовища на формування твердих розчинів в багатокомпонентних сплавах під час МЛ;
- закономірності зміни структури та фазового складу ВЕСів під час інтенсивної пластичної деформації МЛ та подальшого відпалу;
- спосіб отримання консолідованих зразків шляхом короткочасного спікання під тиском (5 ГПа, 800 °C) порошкового сплаву зі збереженням його наноструктурного стану, отриманого під час МЛ;
- основні результати роботи, які узагальнюють взаємозв'язок між складом, методом отримання, структурою та механічними характеристиками отриманих ВЕСів, використовуються в учбовому процесі в дисциплінах «Рентгенівський аналіз дисперсних матеріалів», «Фізика і хімія наносистем», а також при виконанні магістерських, дипломних (бакалавра, спеціаліста), та курсових науково-дослідних робіт студентів інженерно-фізичного факультету НТУУ «КПІ».

Результати роботи можуть бути використані для розробки нових технологій виготовлення у вигляді масивного матеріалу або покриття нових

конструкційних багатокомпонентних металевих сплавів з підвищеними, у порівнянні з традиційними, механічними властивостями для роботи в умовах високих температур для широкого впровадження в різних галузях промисловості.

На виробництві ПП «КоДА» проведено випробування матриці з AlCuNiFeTi сплаву еквімолярного складу, що отримано методом механічного легування в середовищі бензину з наступним спіканням під тиском. Матриця використовувалась для калібрування порошкових деталей, спечених з матеріалів ПК40Н2Д2М і ПК10Ф1. Випробовування показало, що стійкість матриці підвищилась з 18 до 19,1 тис. шт. для матеріалу ПК40Н2Д2М, а для матеріалу ПК10Ф1 – з 7,8 до 9,8 тис. шт., порівняно з матрицею виготовленою зі сталі Х12М.

Особистий внесок здобувача. Дисертантом спільно з керівником обґрунтовано мету, визначено задачі роботи, проаналізовано та узагальнено отримані результати. Автором проведено аналіз літературних даних щодо отримання багатокомпонентних металевих сплавів, їх структури і властивостей. Здобувачем проведено модернізацію обладнання та розроблено методику проведення експерименту. Проведено експериментальні роботи по отриманню багатокомпонентних металевих сплавів методом МЛ, визначенню термічної стабільності сплавів, вибору методу компактування, дослідження структурного стану, хімічного та фазового складу зразків, а також визначення їх механічних властивостей.

Апробація результатів дисертації. Дані дисертаційної роботи пройшли апробацію на 16 конференціях: 7-я і 8-я міжнародная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 2012, 2014 г; міжнародная конференция «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра», 2012 г; IV міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах» 2012 р.; IV міжнародная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства,

технологии», 2013 г; 4-я и 5-я международная конференция «HighMatTech» 2013, 2015 г; VI, VII міжнародна конференція студентів та аспірантів «До високих технологій на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» 2013, 2014, р.; VIII міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» 2015 р.; Международная научно-практическая конференция «Academic science – problems and achievements», 2013 г; международная конференция «Порошковая металлургия: ее современное состояние и будущее», 2014 г; E-MRS 2014 FALL MEETING, 2015; XXVIII-я международная научно-практическая конференция «Перспективные направления отечественной науки», 2014 г; VIII міжнародна конференція молодих учених та спеціалістів зварювання та споріднених технологій, 2015 р; International Scientific-Methodological Conference "How to teach material sciences: new approaches and experiences from the MMATENG project" 2015.

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 26 наукових праць, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з них 2 статті у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних, 1 стаття у міжнародному виданні іноземної держави (Болгарія)), 20 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків по розділах, загальних висновків, списку використаних літературних джерел, додатків. Дисертаційна робота викладена на 188 сторінках, з яких обсяг друкованого тексту 104 сторінки, містить 85 рисунків, 22 таблиці, список використаних джерел із 143 найменувань на 16 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

ВЕСи – це принципово новий клас металевих матеріалів, головною відмінністю яких від традиційних сплавів є кількість складових та їх концентрація. Особливістю ВЕСів є формування сплавів на основі твердих розчинів із простими кристалічними структурами, а не з інтерметалідами або з іншими упорядкованими фазами. В зв'язку зі своєю багатоконпонентністю та особливою атомарною будовою, ВЕСи володіють комбінацією таких властивостей як висока міцність, термостабільність, зносостійкість, корозійна стійкість.

Актуальним напрямком наукових досліджень є вивчення особливостей конструювання ВЕСів та їх створення і впровадження в виробництво, з метою підвищення експлуатаційних характеристик деталей машин, механізмів.

1.1 Загальна характеристика та особливості багатоконпонентних металевих сплавів з підвищеним значенням ентропії змішування

Перші дослідження сплавів з великим вмістом складових були проведені в 2004 році незалежно один від одного двома групами вчених під керівництвом Джей-Вей Єха (J.-W. Yeh), який визначив принципові особливості багатоконпонентних сплавів та Б. Кантора (B. Cantor) [1, 2].

Сьогодні в Україні створенням та дослідженням структурного стану, фазового складу, та властивостей литих ВЕСів займається група вчених в інституті проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України [3, 4] під керівництвом академіка С.А. Фірстова.

Багатоконпонентні металеві сплави або високоентропійні сплави – це металеві сплави, які в своєму складі містять від 5 до 13 хімічних компонентів з вмістом кожного елементу від 5 до 35 ат. % та значенням ентропії

змішування більше $13,38 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\Delta S_{\text{mix}} \geq 13,38 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$) [1, 5]. В таких матеріалах підвищується ентропія змішування (ступені хаосу в системі), але ВЕСи залишаються термодинамічно стабільними [5].

ВЕСи можуть володіти підвищеними характеристиками твердості, міцності, зносостійкості, опором окисленню, корозії, а також характеризуються здатністю до деформаційного зміцнення, високою пластичністю, жароміцністю, радіаційною стійкістю, електропровідністю. Із них можуть бути виготовлені об'ємні матеріали, покриття, плівки, які можуть застосовуватись в різних галузях промисловості.

В роботах [5, 6] розглянуто ефекти, що забезпечують унікальні властивості ВЕСів:

1) підвищене значення ентропії. Сприяє збільшенню межі розчинності металів, утворенню високоентропійних фаз (твердих розчинів заміщення) з простими кристалічними структурами типу ОЦК, ГЦК, ГЦУ чи аморфні, замість інтерметалідних складових із низьким значенням ентропії (для інтерметалідних сполук стехіометричного складу, конфігураційна ентропія дорівнює нулю) [7, 8], згідно з правилом фаз Гіббса:

$$P = C + 1 - F, \quad (1.1)$$

де P – число фаз, що можуть утворитись в даній системі, C – число компонентів системи, F – число ступенів свободи в системі.

Наприклад, в таких сплавах, як: AlCoCrCuFeNi , NbTiVTaAl , VNbMoTaW , AlFeTiCrZnCu та ін., [1, 9-12] утворюються однофазні тверді розчини. Відома велика кількість ВЕСів, що складаються з декількох фаз [13]. Насправді, тільки ретельно підібрані системи, що відповідають певним параметрам утворюють тверді розчини заміщення.

2) низька дифузійна активність. Сприяє утворенню та збереженню наноструктури в ВЕСах. Сплави отримані з розплаву можуть мати нанокристалічну структуру, оскільки швидкість росту кристалів значно менше за процес зародкоутворення. У роботах [1, 14] встановлено, що у ВЕСах, отриманих з розплаву, формується нанорозмірна фаза. Автори роботи

[3] встановили, що формування однотипного твердого розчину по всьому об'єму зразка під час вакуумно-дугового напилення забов'язане постійному локальному перерозподілу елементів у решітці. Як показав аналіз хімічного складу з діаметром зонда 0,5 нм, кожне нанозерно істотно відрізняється за складом.

Також в роботі [5] повідомляється, що високоентропійні сплави в порівнянні з чистими металами та нержавіючими сталями мають найнижчий коефіцієнт дифузії.

3) сильне спотворення кристалічної ґратки. Виникає через хаотичне розташування атомів різних складових у вузлах решітки. Різні атомні радіуси складових системи приводять до викривлення кристалічної ґратки твердих розчинів, що викликає її сильне спотворення і підвищує межу міцності ВЕСів [5, 8, 12, 15-18].

4) ефект коктейлю. Можливо отримати сплави з властивостями характерними для кількох різних металів, сплавів. Контролювати властивості можна регулюючи кількість компонентів і їх концентрацію. Наприклад, збільшення концентрації Al (від 0 до 20 ат. %) в сплаві $Al_xCoCrFeNi$ дозволяє змінювати фазовий склад від пластичного ГЦК до більш твердого ОЦК твердого розчину і керувати їх фізико-механічними характеристиками [5, 9, 14, 17, 18].

На рис. 1.1 представлено порівняння твердості багатокомпонентних сплавів, нержавіючої сталі 316 Stainless steel (аналог сталі 08X17H13M2) та нікелевого сплаву Hastelloy, аналогом якого є жароміцний сплав ХН65МВ [11], з чого можемо зробити висновок, що в залежності від хімічного складу твердість матеріалу може змінюватись в дуже широкому діапазоні.

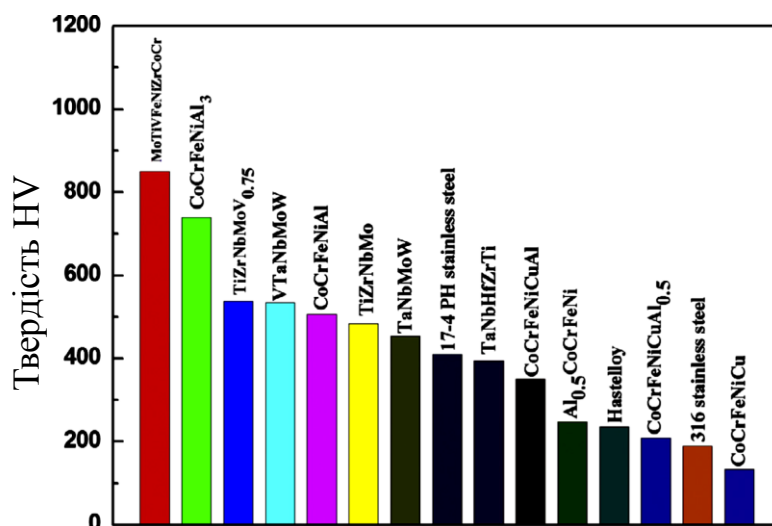


Рис. 1.1. Значення мікротвердості по Віккерсу у ВЕСах в залежності від хімічного складу [7]

Також ВЕСи володіють високою питомою міцністю та модулем Юнга у порівнянні з іншими сплавами які можуть змінюватись в широкому діапазоні (рис.1.2) [7].

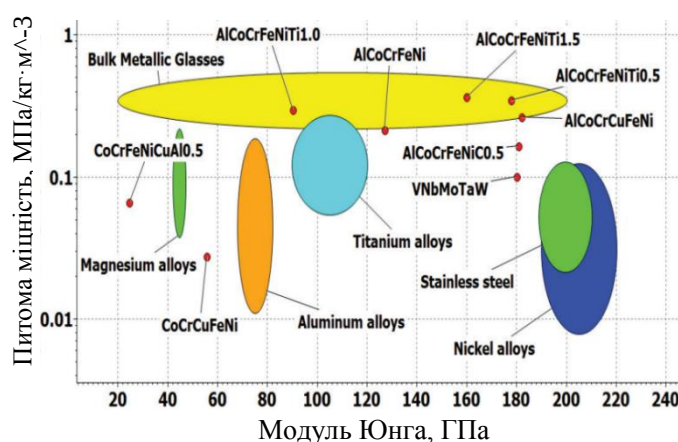


Рис. 1.2. Порівняння відношення питомої міцності до модуля Юнга ВЕСів та конструкційних матеріалів [7]

1.2 Термодинамічний підхід у проектуванні багатокomпонентних сплавів – концепція ВЕСів

ВЕСи за рахунок багатокomпонентності, як зазначалось вище, мають тенденцію до утворення простих твердих розчинів заміщення замість упорядкованих інтерметалідних фаз [7].

Значну роль в утворенні твердих розчинів відіграє ентропія змішування ΔS_{mix} :

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.2)$$

де R – стала Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹), c_i – концентрація i -го елемента.

Ентропія змішування сприяє зменшенню вільної енергії Гіббса ΔG_{mix} , зменшуючи ймовірність утворення інших фаз [13, 19, 20].

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (1.3)$$

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування, T – температура.

Підвищене значення ентропії не завжди забезпечує утворення твердих розчинів, в зв'язку з дуже великою хімічною несумісністю елементів [19]. На характер поведінки кожної складової впливають всі компоненти сплаву, що впливатиме на мікроструктуру і властивості сплавів.

З метою більш глибокого розуміння процесів формування ВЕСів і можливості їх проектування, створення і прогнозування властивостей, досліджуються наступні фактори: різниця атомних радіусів (δ), ентальпія змішування (ΔH_{mix}), ентропія змішування (ΔS_{mix}), термодинамічний параметр (ω), різниця електронегативності ($\Delta \chi$), концентрація валентних електронів (КВЕ) та геометричний параметр (Λ), який характеризує можливість формування твердих розчинів [9, 13, 19-32].

Як повідомляють автори роботи [20] однією з умов отримання ВЕСів є виконання правила Юм-Розери: утворення твердих розчинів заміщення можливо, якщо, кристалічні решітки розчинника та розчинюваної речовини однакові, відмінність в атомних радіусах не перевищує 15 %, а електронегативність не перевищує 0,4. Автори роботи [29] зазначають, що в сплаві CrFeNiCoCu формується твердий розчин, в якому подвійні системи Co-Cr, Ni-Cr, Ni-Fe мають різницю атомних радіусів більшу за 15 %, при цьому, сплав утворює багатокомпонентний твердий розчин. Отже правило формування твердих розчинів в ВЕСах не є достовірним і має бути доповнене. Різниця атомних радіусів в багатокомпонентних системах у відповідності до [9, 13, 21, 23-27, 29-31, 33] визначається за формулою:

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^n c_i(1 - r_i/\bar{r})^2}, \quad (1.4)$$

де $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i – вміст i -го елемента ат. %, r_i – атомний радіус i -го елемента. Багатокомпонентні тверді розчини заміщення можуть формуватися, коли значення $\delta < 8,5$ % [13, 21, 27], а при значеннях $\delta \geq 9$ формуються ВЕСи з аморфною структурою. В багатьох джерелах наводяться значення $\delta \leq 6-6,6$ при яких формуються тверді розчини заміщення за умови, що значення параметра $\omega \geq 1,1$ (рис. 1.3), [9, 13, 25, 32, 34], який розраховується за формулою:

$$\omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (1.5)$$

де T_m – середня (ефективна) температура плавлення, яка розраховується за формулою (1.6):

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i T_{mi}, \quad (1.6)$$

де T_{mi} – температура плавлення i -го елемента.

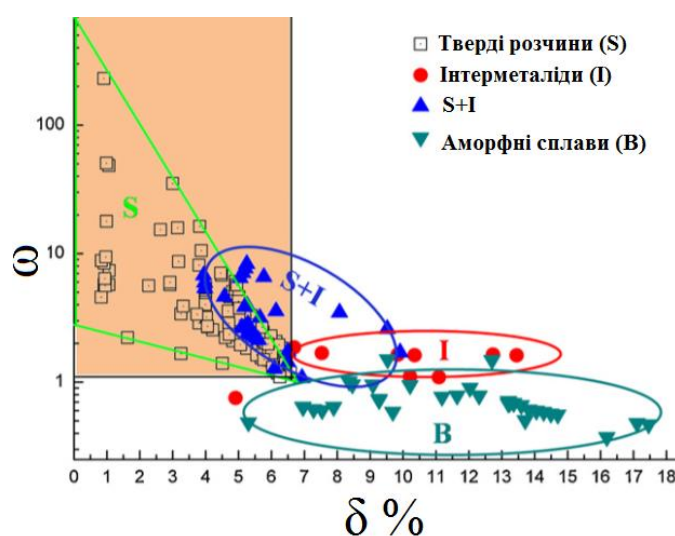


Рис. 1.3. Залежність структури багатокомпонентних металевих сплавів від співвідношення параметрів ω та δ

В роботах [13, 35] автори зазначають, що виконання вище розглянутих критеріїв: $\delta \leq 6-6,6$ і $\omega \geq 1,1$, є необхідними для формування твердих розчинів у ВЕСах, але не є достатніми, оскільки великі значення негативної ентальпії змішування впливає на формування інтерметалідних фаз.

Як зазначається в роботах [21, 29] значення ентальпії теж відіграє важливу роль у формуванні твердих розчинів заміщення у високоентропійних сплавах. Значення ΔH_{mix} не повинно бути значно негативним та позитивним та має знаходитись в діапазоні: $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль, визначається за формулою:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (1.7)$$

де $\Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mix}}^{AB}$, а Δ_{mix}^{AB} – ентальпія змішування подвійних рідких сплавів, які можуть утворюватись між компонентами системи. Як зазначається в роботі [21] при значенні $-35 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -8,5$ відбувається формування твердих розчинів. Але їх формування, для цього параметру, обмежено значенням різниці атомних радіусів, при $\delta \geq 9$, формується аморфна структура в сплавах. При значеннях ΔH_{mix} значно більших від нуля збільшується імовірність формування інтерметалідних сполук.

Також однією з умов формування твердих розчинів за правилом Юм-Розері є незначна різниця електронегативності хімічних компонентів системи (не повинна перевищувати $\pm 0,4$) [36]. Різниця електронегативності $\Delta\chi$ багатокомпонентних металевих систем розраховується за рівнянням:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}, \quad (1.8)$$

де $\bar{\chi}$ – середнє значення електронегативності у системі, яке визначається за формулою (1.8); c_i – вміст i -го елемента, ат. %; χ_i – електронегативність i -го елемента.

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i. \quad (1.9)$$

Зменшення значення електронегативності сприяє формуванню твердих розчинів замість інтерметалідних сполук. Автори роботи [13] встановили, що у багатокомпонентних сплавах зі значенням різниці електронегативності до 0,12 утворюються тверді розчини, а сплави зі значенням більше 0,2 у багатьох випадках утворюють інтерметаліди або їх композиції із твердими розчинами. Більшість досліджуваних сплавів мають проміжне значення різниці електронегативності між 0,12 та 0,2 і для них не має можливості достовірно контролювати формування твердого розчину або інтерметалідних

фаз. В зв'язку з цим параметр $\Delta\chi$ при прогнозуванні (конструюванні) фазового складу багатокomпонентних металевих сплавів не використовують.

Не зважаючи на значну роль ентальпії в формуванні ВЕСів, автори роботи [13] з метою більш точного прогнозування формування фазового складу в системах, використовують параметр Λ , який розраховується за формулою:

$$\Lambda = \frac{\Delta S_{mix}}{\delta^2}. \quad (1.10)$$

Фізична суть параметра Λ полягає в тому, що збільшення ентропії ΔS_{mix} сприяє формуванню твердого розчину, тоді як збільшення різниці атомних радіусів δ перешкоджає цьому, оскільки величина δ^2 – пропорційна значенню деформації кристалічної решітки в системі.

При значеннях параметру $\Lambda > 0,96$ – утворюється упорядкований твердий розчин, при значеннях $0,24 < \Lambda < 0,96$ – утворюються декілька твердих розчинів. При $\Lambda < 0,24$ – утворюються упорядковані сполуки та інтерметалідні фази. Отже, за допомогою параметра Λ можливо більш точно прогнозувати кількість фаз, що формуються в багатокomпонентних сплавах. Але параметр Λ не дозволяє прогнозувати тип твердих розчинів, що формуються у сплавах, отже для кращого розуміння процесу фазоутворення та визначення типу кристалічної структури твердого розчину, є значення концентрації валентних електронів (КВЕ) [21], визначається за формулою:

$$\text{КВЕ} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{КВЕ})_i, \quad (1.11)$$

де c_i – вміст i -го елемента ат. %, КВЕ_i – концентрація валентних електронів i -го елемента.

При значенні $\text{КВЕ} \leq 6,87$ ел./ат. – відбувається формування сплаву з ОЦК кристалічною структурою. А при значеннях $\text{КВЕ} \geq 8$ ел./ат. – відбувається формування сплаву з ГЦК кристалічною структурою. В проміжному інтервалі, коли $6,87 \leq \text{КВЕ} \leq 8$ ел./ат. – формуються сплави на основі фаз з кристалічними решітками ОЦК та ГЦК структур.

1.3 Структура та властивості ВЕСів

1.3.1 Особливості структури, фазового складу ВЕСів отриманих методом лиття

Найбільшого розповсюдження набув метод отримання ВЕСів методом електродугової плавки в середовищі інертного газу Ar невитратним вольфрамовим електродом. [27, 28, 37, 38]. З наступним швидким охолодженням: 10-20 К/с, або закалкою розплаву, швидкість охолодження 10^6 - 10^7 К/с. Встановлено, що швидке охолодження пригнічує формування вторинних фаз і веде до формування однофазного пересиченого твердого розчину. Хоча іноді навіть і великі швидкості охолодження не забезпечують формування однорідного твердого розчину під час кристалізації, можливе формування сплаву з декількома фазами (твердими розчинами), які містять у своєму складі усі вихідні компоненти, але їх концентрація значно відрізняються, а також можливе формування інтерметалідних фаз [27, 28, 37, 38]. Отримання багатокомпонентних металевих сплавів із рідкої фази приводить до формування структури характерної литим сплавам [14, 26, 35, 39-41]. Отже на структуру литого ВЕСу впливає розмір виливки. На прикладі ВЕСу Pd20Pt20Cu20Ni20P20 автори в роботі [42] дослідили вплив діаметру виливки циліндричної форми на формування мікроструктури. Встановлено, що при діаметрі виливки до 10 мм утворюється аморфна структура, збільшення діаметру виливниці до 12 та 16 мм приводить до формування кристалічної структури в зразках, а отже зменшує швидкість охолодження, що утруднює процес отримання однорідної структури в об'ємних зразках і ускладнює контроль кількісного та якісного фазового складу.

Неоднорідність хімічного складу сплаву і формування кількох фаз під час кристалізації розплаву пов'язано із частковою сегрегацією розплавлених компонентів, через різні температури плавлення, обмежене розчинення та високі значення попарної ентальпії змішування деяких елементів з іншими складовими системи. Наприклад Cu, з багатьма перехідними металами має

плюсові значення ентальпії змішування, що приводить до його виділення у сплавах з розплаву у фазу з ГЦК кристалічною структурою із значною концентрацією Cu [35].

Ще одним недоліком методу електродугової плавки є процеси інтенсивного випаровування металів (складових ВЕСів) із низькою точкою кипіння наприклад Zn і Mg. Це приводить до ускладнення процесу контролю за хімічним і фазовим складом, хоча останню проблему було усунуто у роботі [10], отримавши виливки сплаву AlCoCrCuFeNi в індукційній печі.

1.3.2 Особливості структури, фазового складу покриттів з ВЕСів

Отримання ВЕСів у вигляді покриттів досягається такими методами як: 1) вакуумне конденсаційне напилення [43-46]; 2) наплавка покриття лазерним променем із суміші вихідних порошків [47-49]; 3) газотермічне напилення (плазмово-дугове напилення) вже готового порошку ВЕСу [50].

В основі методу отримання ВЕСів із газової фази лежить метод випаровування та конденсації, а саме метод магнетронного напилення. В якості робочого газу для отримання металевих плівок ВЕСів, використовують Ar. Для отримання нітрид них або оксидних плівок ВЕСів використовують суміш газів Ar з N₂ або O₂, в даному випадку проходить реакційне магнетронне напилення [4, 43, 45, 51-54].

Синтез ВЕСів з газової фази, дозволяє отримувати металеві або керамічні покриття з товщиною до кількох мікрометрів [43-46] із простими кристалічними структурами типу ГЦК або аморфною структурою. При цьому структура сплаву (наявність кристалічної ґратки чи аморфної структури, форма, розмір та напрямок росту зерен) залежать від потенціалу зміщення , а також від концентрації газів N₂ або O₂ під час напилювання керамічних плівок.

При отриманні покриттів за допомогою наплавки лазером в якості вихідної сировини використовується суміш порошків чистих металів, які

змішуються механічним методом та наносяться на підкладку. Після чого відбувається їх наплавка лазерним променем в середовищі захисного газу Ar. Даний метод нанесення покриттів сприяє формуванню саме твердих розчинів, а не інших сполук в зв'язку з швидким охолодженням розплаву 10^4 - 10^6 °C/c [39, 47-49]. Мікроструктура таких покриттів подібна до структури ВЕСів отриманих закалкою розплаву.

Отриманням покриттів ВЕСів газополуменим напилення проводиться з використанням порошків готового високоентрпійного сплаву, який під час транспортування від газового пальника до напилюваної поверхні струменем стисненого газу при високих температурах плавляться і налипає на підкладку і формує шар покриття [50, 55].

1.3.3 Особливості структури, фазового складу ВЕСів отриманих методом МЛ

Синтез ВЕСів у твердій фазі здійснюється методом механічного легування. Найбільшої популярності набув процес механічного легування у планетному млині [31, 34, 37, 56-64], також процес МЛ ВЕСів проводять і в вібраційних змішувачах [65-67]. При співвідношеннях розмольних тіл до легуючого порошку, як 10:1, 15:1, відповідно [56, 57, 59, 68], зі швидкістю обертання розмольних стаканів 250, 300 об./хв. З метою запобігання надмірного зварювання частинок та їх налипання на розмольні тіла та стінки розмольного стакану використовують ПАР: толуол, рідше н-гептан та спирт, також в якості захисного середовища від окислення порошку використовують газове середовище Ar. На прикладі МЛ системи Fe 60% – Cu 40% ат., встановлено, що під час МЛ протягом 40 год вміст кисню збільшився в 3 рази порівняно зі сплавом після 2 год МЛ, за умови, що процес легування циклічний і після кожного циклу тривалістю у 2,5 хв, розмольна камера відкривалась з метою її наповнення киснем [69]. А автори роботи [66] повідомляють, що протягом 36-60 год МЛ металевих сплавів

системи Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti–Mo концентрація кисню складала 0,17–0,78 мас. %, а концентрація азоту $20\text{--}80 \cdot 10^{-6}$ мас. %. Наприклад в роботі [31] МЛ порошку ВЕСу проводили перші 45 год без ПАР у захисному середовищі Ar. Після чого з метою подрібнення і отримання тонкодисперсного порошку сплаву проводили розмол в планетарному млині протягом 4 год в середовищі спирту.

Під час МЛ утворюється порошок з розміром частинок, як зазначають автори робіт [56–58] менше 5 мкм, та нанокристалічною структурою з розміром кристалітів, що може досягати значень до 20–10 нм. При цьому формується сплав з вмістом від однієї до трьох фаз (пересичених твердих розчинів) з ОЦК і ГЦК структурами [60]. Можливе формування сплавів з аморфною структурою в зв'язку з великою різницею атомних радіусів складових системи [65]. Збільшення кількості елементів у сплаві сприяє, як частковій аморфізації, так і повній, що показано авторами роботи [66] при синтезі від двох- до восьмикомпонентних сплавів у системі Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti–Mo протягом 60 год МЛ.

Однорідність хімічного складу частинок порошку, як зазначається в роботах [58–60] є високою і відхилення від теоретичного значення в різних точках частинок не перевищує 1,5 ат. %.

Після отримання порошку ВЕСу під час МЛ, проводять процес компактування, що дозволяє отримувати об'ємні зразки. Під час спікання відбувається розпад пересичених твердих розчинів (проходять фазові перетворення). Так сплав $\text{CoNiFeCrAl}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}$, отриманий МЛ складався з двох фаз ОЦК і ГЦК, але під час компактування методом ЕРС відбувається розпад пересиченого ОЦК твердого розчину на новий ОЦК та ГЦК1. При цьому зразок має щільність 98,83 % з присутньою в ньому мікропористістю та зернами від кількох десятків нанометрів до 500 нм які ідентифіковані, як ГЦК, ГЦК1 і ОЦК фази рис. 1.4 (а) [31]. Також автори звертають увагу, що в первинній ГЦК фазі, яка не зазнала фазового перетворення під час ЕРС, присутні двійники (рис. 1.4 б).

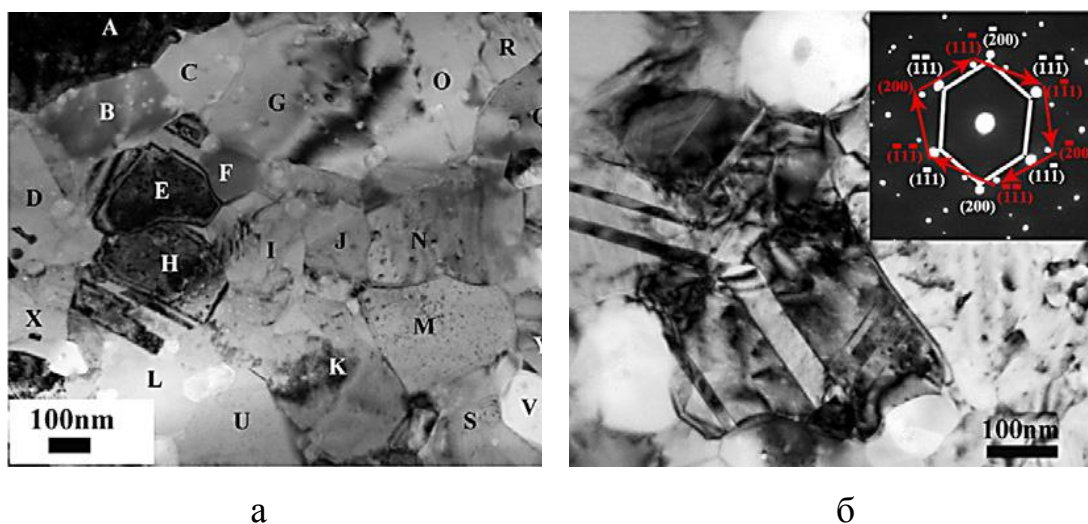


Рис. 1.4. – Темнопольне зображення мікроструктури $\text{CoNiFeCrAl}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$ сплаву: а) після електророзрядного спікання; б) кристали - двійники, які сформовані у ГЦК фазі під час електророзрядного спікання [31]

Схожа ситуація спостерігається і в AlFeTiCrZnCu та CuNiCoZnAlTi сплавах, у яких під час МЛ формуються однофазні пересичені тверді розчин з ОЦК кристалічною структурою. В процесі спікання вони перетворюються у трьохфазні сплави з ОЦК1, ОЦК2 і ГЦК та ОЦК, ГЦК1 і ГЦК2 фазами, відповідно. При цьому у сплаві CuNiCoZnAlTi після спікання зберігається нанокристалічна структура з розміром кристалітів 53 нм [61, 62].

Розпад пересичених твердих розчинів ВЕСів під час спікання, отриманих МЛ, не завжди приводить до утворення твердих розчинів заміщення. У сплавах AlCoCrCuFe , NiCoCrCuFe і $\text{Co}_{0.5}\text{FeNiCrTi}_{0.5}$ відбувається утворення σ -фази в процесі спікання [37, 63].

Отже, багатокомпонентні сплави з еквіатомним чи близьким до еквіатомного складу утворюють тверді розчини заміщення. Вони можуть мати різні комбінації фазових складових: 1) на основі одного твердого розчину з ОЦК чи ГЦК структурою або аморфні; 2) з двома або трьома твердими розчинами ОЦК, ГЦК чи їх комбінацією; 3) сплави з одним чи кількома твердими розчинами як ОЦК чи ГЦК та такими крихкими і твердими фазами, як тетрагональна σ - фаза (типу FeCr), інтерметалідами

(фази Лавеса), які мають стехіометричний склад типу AB_2 або інтерметалідні μ - та R-фази [28].

1.4 Вплив елементів на структуру та фазовий склад ВЕСів

Властивості ВЕСів залежать від кількісного та якісного вмісту компонентів у сплаві. Тому розглянуто вплив компонентів та їх концентрацію на фазовий склад.

Встановлено, що наявність Al в ВЕСах приводить до формування та стабілізації фази з ОЦК структурою, а збільшення вмісту Al вище еквімолярного приводить до домінування чи формування лише ОЦК твердого розчину у сплавах які мали ГЦК структуру [6, 17, 18, 24, 37, 60, 70-73]. Так у сплаві $Al_xCoCrFeNi$ збільшення вмісту Al приводить до появи і збільшення вмісту ОЦК фази, а при концентрації Al вище еквіатомної формуються однофазні тверді розчини з ОЦК структурою. На відміну від Al, Mo в аналогічній системі $CoCrFeNiMo_x$ впливає інакше. Збільшення концентрації Mo сприяє частковому перетворенню однофазного ГЦК твердого розчину в σ -фазу ($FeCrMo$), а при вмісті $Mo=0,85$ моль з'являється ще μ -фаза (Co_7Mo_6) [38].

Додавання до системи $CoCrFeNi$ 0,5 моль Ti, приводить до формування ГЦК твердого розчину та незначної кількості інтерметалідних фаз таких, як фаза Лавеса (Co_2Ti), σ -фаза ($FeCr$) та R-фаза ($Ni_{2,67}Ti_{1,33}$). Після відпалу фаза Лавеса зникає і сплав складається з ГЦК твердого розчину, σ -фази і R-фази [74]. Сплав зі схожим складом $Co_{0,5}FeNiCrTi_{0,5}$ під час спікання (легованого порошку) приводить до формування ГЦК твердого розчину і σ -фази [63].

В роботі [75] автори досліджували вплив концентрації Ti на фазовий склад системи $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ де $x = 0,0 - 2,0$ моль. Отримані дані також свідчать про формування інтерметаліду (фази Лавеса) при концентрації $Ti=0,5$ моль. Але збільшення вмісту Ti до 2 моль сприяє зникненню фази

Лавеса, і приводить до формування однофазного сплаву з ОЦК структурою. Отже, Ti сприяє формування ОЦК фази при значному вмісті.

Додавання Cu в склад ВЕСів сприяє формування ГЦК твердих розчинів, в той час, як при додаванні Al до цих же систем (CoCrFeNi і CoCrFeNiTi_{0,5}) приводить до формування одного та двох твердих розчинів з ОЦК кристалічними структурами [73]. Це ще раз підтверджує той факт, що Al стабілізує ОЦК структуру, оскільки сплав системи CoCrFeNi є однофазним ГЦК твердим розчином [73, 76]. Схильність Cu до стабілізації ГЦК структури показують автори роботи [77]. Зі збільшення вмісту Cu у сплаві FeCoNiCrCu_x від 0 до 1 моля, формуються два ГЦК тверді розчини, які відрізняються концентрацією Cu.

Легування Mn системи CoCrFeNi, не приводить до зміни фазового складу, сплав має ГЦК структуру. Це може бути свідченням того, що Mn стабілізує ГЦК структуру, в той час, як при додаванні до сплаву CoCrFeNi V або Mn і V приводить до формування ГЦК твердого розчину та σ -фази, що свідчить про схильність V до формування інтерметалідів [76] через погану сумісність з іншими елементами. V має великий атомний радіус, що призводить до значного спотворення кристалічної решітки ГЦК твердого розчину і її трансформації в σ -фазу. На прикладі ВЕСу Al_{0,5}CoCrCuFeNi, встановлено, що V сприяє формуванню ОЦК структури. Так при концентрації V вище 0,4 моль в однофазному ГЦК твердому розчині з'являється ОЦК фаза і зі збільшенням вмісту V, доля ОЦК твердого розчину збільшується. При цьому в інтервалі концентрації V від 0,6 моля з'являється σ -фаза, вміст якої збільшується до концентрації V 1 моль, після чого σ -фази зникає при вмісті V від 1,2 до 2 моля [78].

Додавання Cr до сплаву CoFeNiAl_{0,5}Ti_{0,5} приводить до формування під час МЛ сплаву з двома фазами: ОЦК і ГЦК структурою, а після спікання утворюється ОЦК структура, в той час як CoFeNiAl_{0,5}Ti_{0,5} під час МЛ має сплав з ОЦК структурою, а після спікання сплаву утворюються фази з ОЦК і

ГЦК структурою, що свідчить про стабілізацію ОЦК фази Cr [34], Ni з вмістом вище еквімолярного сприяє формуванню ГЦК фази [79].

1.5 Властивості високоентропійних сплавів

Застосування в промисловості ВЕСів, як нового класу матеріалів вимагає від них більш високих властивостей ніж у традиційних сплавах.

Дослідження сплавів системи $Al_xCoCrCuFeNi$ свідчать про можливість в значному інтервалі змінювати твердість матеріалів від 1,3 ГПа до 6,6 ГПа по Віккерсу. Змінюючи фазовий склад від ГЦК до ОЦК структури, збільшуючи концентрацією Al [70]. При цьому, найвищу зносостійкість, близьку до сталі SKD61 (інструментальна штампова) має сплав з вмістом Al=0,5 моль, хоча сплав складається з фаз із ОЦК і ГЦК структурами. Високу зносостійкість разом із високою пластичністю автори пояснюють поверхневим зміцнення за рахунок утворення нанодвійників під час тертя [70].

Додавання V у сплави ВЕСів сприяє формуванню σ -фази, чим підвищує твердість матеріалу [76, 78].

Наявність у сплавах атомів з великим атомним радіусом також приводить до підвищення твердості сплавів за рахунок більшого викривлення кристалічної ґратки і формування вторинних фаз у вигляді включень, які підвищують твердість матеріалу. Так при додаванні Mo до сплаву CoCrFeNi твердість підвищується по Віккерсу від 1,4 до 6,6 ГПа. Схожий ефект спостерігається і в сплавах AlCoCrFeNi та CoCrCuFeNi при додаванні до них Nb [80, 81]. Твердість по Віккерсу зростає від 5,2 ГПа до 7,5 ГПа і від 3,6 до 6,1 ГПа, відповідно.

Авторами роботи [82] вивчено вплив деформаційного зміцнення та відпалу на поведінку пластичного високоентропійного сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$. Встановлено, що деформація та зміцнення під час холодної прокатки відбувається за рахунок нанодвійникування, що не є характерним для традиційних сплавів. Також даний сплав має вищий опір до

відпалювання (розм'якшення) ніж традиційні сплави. Холоднокатаний сплав має межу міцності на розтяг 1406 МПа при відносному подовженні 6 %, а межу текучості 1292 МПа [83]. Міцність відпаленого зразка після прокатки вища ніж у нержавіючої сталі 304 і Ti-6Al-4V. Дослідження цього ж сплаву $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ на втому після відпалу, закалки та холодної прокатки, показали кращі результати ніж більшість сталей і титанових сплавів [84].

Автори роботи [85] дослідили ВЕС TaNbHfZrTi, отриманий з рідкої фази. Цей сплав має ОЦК структуру з межею текучості на стиск 929 МПа та HV 3,8 ГПа. При цьому його ступінь деформації без руйнування досягає 50 %. Сплави $NbTiVTaAl_x$, де $x=0; 0,25; 0,5; 1$, володіють високою міцністю на стиск, найбільше значення становить 1330 МПа у сплаву з вмістом $Al=0,25$ моль. Також дані сплави, мають високе значення пластичної деформації, що може досягати 50 % [9].

Тугоплавкі сплави $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ та $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ описані в роботі [11] мають вищу межу текучості на стиск 1058 і 1246 МПа зі значенням мікротвердості HV 4,5 і 5,3 ГПа, відповідно [86] при нормальних температурах. Значення межі текучості при підвищених температурах, набагато вища ніж у сплаві Haynes 230 на всьому температурному інтервалі і вище ніж у сплаві Inconel 718 при температурах вище 800 ° [11].

ВЕСи отримані МЛ, мають нанокристалічну структуру, а процес спікання порошків ВЕСів, в деяких випадках, дозволяє зберегти нанокристалічний стан та фазовий склад близький до вихідного, що підвищує властивості таких сплавів. Наприклад, сплав $AlFeTiCrZnCu$, отриманим МЛ і гарячим пресуванням при температурі 800 °С у вакуумі має мікротвердість 9,5 ГПа і міцність на стиск 2,2 ГПа, при цьому у сплаві зберігається нанокристалічна структура. Після гарячого ізостатичного пресування цей же сплав має значення мікротвердості та міцності на стиск 10,0 і 2,8 ГПа, відповідно, а зносостійкість вищу ніж у наплавочних матеріалів на основі нікелю [62]. Схожу твердість та міцність на стиснення має сплав $CuNiCoZnAlTi$ – 7,6 і 2,4 ГПа, відповідно, отриманий МЛ з наступним

гарячим пресуванням у вакуумі [61]. Компактування цього сплаву методом гарячого ізостатичного пресування приводить до підвищення значень твердості та міцності на стиснення до 8,8 і 2,8 ГПа відповідно [64].

Встановлено, що висока міцність ВЕСів отриманих МЛ і спечених, пов'язана з ефектом твердорозчинного зміцнення та нанокристалічною структурою. Про це свідчать майже однакові значення мікротвердості HV 10,5 та 10,7 ГПа сплаву AlCoCrFe без та з дисперснозміцнюючою фазою Ti-Y₂O₃ з вмістом 0,8 мас. % [87].

В роботі [88] показано, що ВЕС Al_{0,5}B₁CoCrCuFeNi має вищу зносостійкість ніж сталь SUJ2 (аналог сталь ШХ15). В роботах [78, 89] автори вивчали вплив концентрації V та Ti на зносостійкість сплаву зі схожим складом: Al_{0,5}CoCrCuFeNi. Вплив концентрації Ti на зносостійкість має екстремальну залежність з найвищим значенням зносостійкості при концентрації Ti=1 моль. Додавання V до сплаву, також приводить до підвищення зносостійкості сплаву приблизно на 20 % при вмісті V=1,2 моль. Збільшення зносостійкості в цих сплавах пов'язано з формуванням твердої σ-фази, що й підвищує зносостійкість.

Також відмінною зносостійкістю володіють нітридні покриття високоентропійних сплавів. Наприклад сплави системи (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N, можуть мати мікротвердість, яка досягає значення 27,4 ГПа, а мікротвердість сплаву Ti_{0,17}Hf_{0,11}Zr_{0,8}V_{0,6}Nb_{0,9}N_{0,49} досягає навіть значення 44,3 ГПа. При цьому автори зазначають, що зносостійкість зразка зі сталі AISI 1045 (аналог сталь 45) на яку проводилось напилення зростає [44].

1.6 Застосування ВЕСів

Перші дослідження ВЕСів почалися близько 10 років тому, а систематизування досліджень та більш глибоке дослідження сплавів триває близько 5 років. Не зважаючи на це вже існують перші сплави, які свідчать про перспективність даного класу матеріалів, а також сплави, які знайшли

промислове застосування. На рис. 1.5 (а) зображено підшипник отриманий методом лиття на основі сплаву $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$. Як зазначається у роботі [7, 90] цей сплав має більший питомий опір, а також кращу зносостійкість і корозійну стійкість у розчині солоної води та сірчаної кислоти ніж сплави на основі хрому та кобальту - Стеліт 6. І може використовуватись у нафтовидобувній промисловості, а також в якості шатунів та затискачів в установках при дослідженні матеріалів на розрив при підвищених температурах до 1000 °С.

У сплаві $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ після термічної обробки на поверхні утворюється ρ -фаза з твердістю по Віккерсу 10,9 ГПа, в той час як основа має твердість 3,4 ГПа за Віккерсом. Зносостійкість цього матеріалу в 1,45 рази вища ніж у інструментальної сталі SKD61 (аналог сталь 4X5MФ1С) і в 1,3 рази ніж у підшипникової сталі SUJ2. Таке поверхнєве зміцнення дозволяє використовувати цей сплав для виготовлення фільтрів (рис. 1.5 б), валів, а також деталей, що вимагають високої міцності і зносостійкості [91].



Рис. 1.5. Фотографії виробів з ВЕСів, що застосовуються в промисловості а) підшипник виготовлений зі сплаву $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$; б) фільтр з ВЕСу $\text{Al}_{0,3}\text{CrFe}_{1,5}\text{MnNi}_{0,5}$ із зміцненим поверхневим шаром [90, 91]

Зареєстровано патент на використання ВЕСів у якості припою для пайки твёрдосплавного інструменту до сталюї державки. Наприклад сплав зі складом 10-15 % Ti, 18-25 % Cu, 12-18 % Ni, 10-15 % Zr, 15-20 % Fe, 10-

15 % Cr, 0,5-2,5 % Sn, та 0,01-2 % з домішковими елементами як Bi, Ga чи In, що дозволяє отримати більш стійкий до корозії та міцний зварний шов з міцністю на розрив близько 200 МПа. Також запропоновано сплав Ti 20-25 %, Cu 25-30 %, Ni 20-25 %, Fe 15-20 %, Cr 10-13 %, Sn 0,5-5 %, In 0,01-2 %, Ga 0,01-2%, використовувати для пайки титанових сплавів та нержавіючих сталей [92, 93].

ВЕСи можуть використовуватись в якості дифузійних бар'єрів, наприклад сплав AlMoNbSiTaVZr. Шар з товщиною 100 нм запобігає дифузії Cu та Si один в одного навіть при температурі 700 °C [51].

Карбідні та нітридні ВЕСи (керамічні ВЕСи), можуть використовуватись в якості зносостійких покриттів і наноситись навіть на металооброблювальний ріжучий інструмент або швидкоріжучі сталі та використовуватись в якості біомедичних покриттів [7].

Деякі багатокomпонентні сплави проявляють відмінні суперпарамагнітні, феромагнітні властивості і м'якомагнітні властивості. Це робить імовірним їх використання в електроніці [7].

В зв'язку з стійкістю ВЕСів до радіаційного опромінення та корозійної стійкості можливе застосування в ядерній енергетиці. Сплави на основі тугоплавких металів, можуть використовуватись у виготовленні деталей що працюють при високих температурах або термозахисних покриттях. ВЕСи з низькою густиною та високою міцністю можуть використовуватись в авіаційній або аерокосмічній промисловостях. Також в паливній енергетиці для зберігання та транспортування водню [7].

1.7 Отримання сплавів методом МЛ

Отримання ВЕСів методом МЛ є яскравим прикладом використання технологій порошкової металургії для створення новітніх матеріалів. ВЕСи отримані МЛ мають високу однорідність хімічного складу, який легко контролювати, на відміну від ВЕСів отриманих закалкою розплаву. В яких

під час плавки можливе часткове випаровування компонентів (порушення хімічного складу), а також ліквіація сплаву, що приводить до формування неоднорідної структури в литих ВЕСах та обмежує розміри виробів які можливо виготовити методом лиття даних сплавів. Такої проблеми в ВЕСах отриманих МЛ не спостерігається, а також дана технологія дозволяє отримати вироби із наперед заданою формою, що зводить механічну обробку необхідну для виготовлення деталі до мінімуму, а також зменшує кількість відходів.

Також, як зазначалося вище, в процесі МЛ, у сплавах, відбувається формування нанокристалічної структури. Це порівняно із ВЕСами отриманими методом лиття приводить до підвищення механічних властивостей таких, як: твердість, міцність, тріщиностійкість.

Виходячи з вищезазначеного, можемо стверджувати, що процес отримання виробів із ВЕСів методом МЛ з наступним спіканням є перспективним, тому розглянемо процес механосинтезу, обладнання та умови його проходження більш детально.

1.7.1 Обладнання

Для отримання високоентропійних сплавів методом МЛ найбільшого розповсюдження набув метод легування в планетарному млині [31, 34, 37, 56-59, 61, 62, 64, 94, 95], рідше в вібраційних подрібнювачах [65, 66]. Однак як зазначається у роботах [96, 97] процес механосинтезу також можливо проводити у атриторних та шарових млинах.

На рис. 1.6 (а) зображено принципову схему дії планетарного млина. Розмольні камери обертаються навколо своєї осі, а також по круговій траєкторії, як планети в сонячній системі, через що й отримано таку назву. При цьому обертання навколо своєї осі розмольного стакану приводить до виникнення відцентрових сил, що прижимає тіла до стінок барабану, і порошок подрібнюється під дією на нього зтираючих сил розмольних тіл.

Оскільки розмольні камери обертаються також по круговій траєкторії в напрямку протилежному осьовому обертанню, то на тіла в камері діє ще одна відцентрова сила (діють в однаковому та протилежному напрямках), це приводить до того, що під час дії відцентрових сил в протилежних напрямках шари відриваються від стінки барабану та переміщуються через об'єм камери до протилежної сторони створюючи ударну дію розмольних тіл на порошок [96, 98].

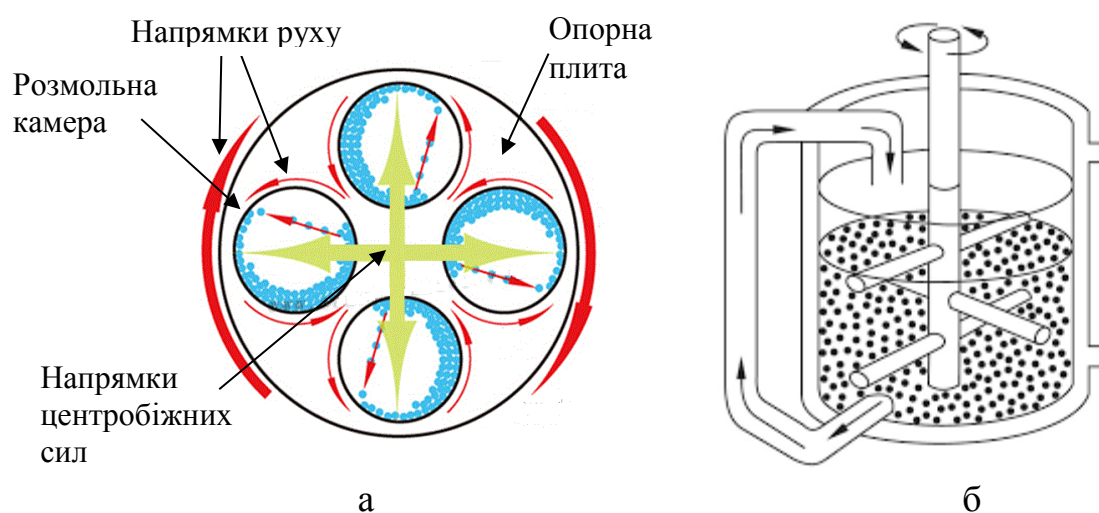


Рис. 1.6. Схематичне зображення: а) принципової схеми роботи планетарного млина; б) атриторного млина [96, 98]

Механічне легування в вібраційних змішувачах полягає в тому, що камера з розмольними шарами та порошком піддається зворотно поступальному руху в двох перпендикулярних один до одного напрямках з частотою в кілька тисяч циклів за хвилину, швидкістю руху камери ~ 5 м/с, та амплітудою ~ 5 см, з рухом по траєкторії що нагадує «8». Такий рух забезпечує дію стисненим ударом на порошок між розмольними тілами та стінками камери, а також перемішування порошку [93, 98].

Автори робіт [97, 98] зазначають, що процес МЛ можливо проводити в атриторному млині, конструкція якого схематично зображена на рис. 1.6 (б). Атритор складається з розмольної камери та мішалки (валу на якому в горизонтальному положенні перпендикулярно один до одного розміщені

била). Мішалка при обертанні приводить в рух частину розмольних шарів, інша частина приводиться в рух шляхом естафетної передачі імпульсів від шарів до шарів. При цьому швидкості руху розмольних тіл розподілена вкрай нерівномірно, як в радіальній так і в горизонтальній площині, що збільшує ефективність стираючої та ударної дії на частинки порошку між шарами, шарами та стінкою і шарами та билами, а турбулентні потоки, що виникають під час обертання мішалки створюють більш складну траєкторію руху тіл в камері і збільшують цим число зіткнень за одиницю часу [98].

Також процес МЛ можливо проводити в шарових млинах, як зазначають автори робіт [96, 97]. Однак даний процес легування є низькоенергетичний, для досягнення аналогічного ефекту процесу подрібнення і сплавоутворення як у планетарному чи вібраційному млині потрібно кілька десятків годин в той час у планетарному чи вібраційному млині потрібно кілька десятків хвилин.

1.7.2 Фізика процесу МЛ

Процес МЛ в високоенергетичних млинах відбувається в твердій фазі при температурах значно нижчих за температури плавлення складових сплавів. Під час легування відбувається циклічне повторення процесів стиснення частинок, що приводить до їх холодного зварювання і подрібнення. Під час зіткнення шарів між собою та стінками барабану, вони діють на порошок і під час кожного зіткнення, шари діють приблизно на 1000 частинок з сумарною масою близько 0,2 мг [96].

На початкових етапах МЛ відбувається пластична деформація частинок порошку та їх зварювання в зв'язку з значним локальним розігрівом під час інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Це приводить на початковому етапі до збільшення розмірів частинок в порівнянні з вихідними порошками до 3-х разів. Збільшення часу обробки приводить до наклепування частинок (підвищується їх твердість та крихкість), і їх розмір починає зменшуватись за

рахунок руйнування під дією втоми, що перевищує інтенсивність процесу холодного зварювання. Процес зменшення розмірів частинок відбувається до того моменту доки між процесами подрібнення та холодного зварювання не встановиться рівновага. А сам процес МЛ можна поділи на три стадії: спочатку відбувається формування композиту з грубою шаруватою структурою та з значною неоднорідністю по хімічному складу як в об'ємі частинки так і між частинками порошку.

Процес легування проходить в твердій фазі по механізмам поверхневої, міжзеренної та об'ємної дифузії, на протікання яких і на коефіцієнт дифузії істотно впливає багато факторів. Найважливішими з них є: температура, природа металу, що дифундує, тип твердого розчину, кристалографічний напрямок дифузії, величина зерна, дефектність структури та площа контакту дифундуючих металів. При відносно невисокій дефектності кристалічної ґратки, невеликій площі контакту та температурі значно меншій від температури плавлення або проходження дифузійних процесів (інтенсивність та степінь нагріву залежать від характеристик обладнання, однак максимально-зафіксована температура в розмольному стакані становить близько 559 К, а загальна температура камери становить ≈ 120 °C) [99], процес легування протікає дуже повільно і не приводить до сплавоутворення.

На другому етапі, відбувається значний наклеп частинок і зменшення розмірів частинок. Протікання процесів зварювання, пластичної деформації та подрібнення приводить до стоншення шаруватої структури, формування нових площин контакту (ювенільних поверхонь) та збільшення дефектності структури. Починають протікати процеси розчинення компонентів, при цьому хімічний склад порошоків на даному етапі неоднорідний.

На третьому етапі МЛ досягається рівновага між кінетикою подрібнення та зварювання. Ламелі стають тоншими і врешті-решт зникають, значно зростає площа контакту між частинками (зернами складових сплавів) за рахунок їх подрібнення до нанокристалічної структури, і високої дефектності. Всі види дифузійних процесів зростають на кілька порядків,

досягається гомогенний хімічний склад для всіх частинок і формується новий сплав з хімічним складом, відповідним до вихідної порошкової суміші [96, 97, 99, 100].

1.7.3 Вплив умов МЛ на кінетику процесу легування

На протікання процесу сплавоутворення, його кінетику та кінцевий продукт можуть впливати умови проведення процесу МЛ, а саме: температура, розмір розмольних тіл і їх співвідношення до порошку, наявність ПАР, інтенсивність (енергетичність) процесу.

Підвищення температури в камері може приводити до підвищення дифузійної активності атомів, збільшення кінетики реакції і зменшення часу сплавоутворення. Однак на даний час не проведено досліджень які б підтвердили дане твердження. при підвищенні температури МЛ, формується більше зерно, а вміст внутрішніх напружень менший, більш інтенсивно протікає динамічна рекристалізація. Збільшення температури приводить до зменшення розчинності компонентів (розпад пересичених твердих розчинів та інших метастабільних фаз утворених під час МЛ) в твердому стані, що пояснюється збільшенням дифузійної активності і підвищенням рівноваги у системі. Дифузійна активність під час МЛ багатоконпонентних металевих систем є бажаним фактором, оскільки сприяє гомогенізації і/або процесу легування в порошках [96].

Проведення процесу механічної обробки при низьких температурах приводить до подрібненні структури зерна менше 4 нм, після чого відбувається аморфізація сплавів. Встановлена пряма залежність між часом МЛ необхідним для аморфізації сплаву та відношенням температури МЛ до температури плавлення системи [96]. Збільшення температури легування приводить до збільшення часу обробки, необхідного для отримання наноструктуру та аморфізації сплаву.

Також легування та подрібнення порошку сплаву відбувається в результаті стираючої та ударної дії на нього розмольних тіл, для чого необхідний простір для переміщення шарів. Оскільки збільшення кількості шарів в розмольній камері збільшує інтенсивність взаємодії між порошком та розмольним тілом, що інтенсифікує МЛ, то вміст шарів береться якомога більшим, але їх вміст повинен становити близько 50 об. %, щоб забезпечити їх вільне переміщення в розмольній камері [96].

На кінетику процесу легування впливає не тільки кількість шарів в розмольній камері, але й співвідношення маси шарів до маси легуючого порошку. Найчастіше процес МЛ проводять у співвідношенні 10:1 відповідно, хоча при використанні для МЛ атриторного млина або промислового обладнання, це значення зростає до 50:1 або навіть до 100:1 [96]. Збільшення співвідношення маси шарів до порошку сприяє інтенсифікації процесу механосинтезу, і пояснюється більшою кількістю енергії, що виділяється під час зіткнень за одиницю часу на одиницю маси порошку. Наприклад збільшення співвідношення маси куль до порошку від 2:1 до 12:1 при відновленні TiCl_4 до Ti під час механосинтезу з Mg , приводить до прискорення процесу в 3 рази.

Використання шарів з низькою вагою (1 та 3 г) не активує процес механосинтезу, в той час як використання шарів з вагою 8 г, активує процес. Незважаючи на те, що в більшості випадків процес МЛ проводять з розмольними тілами одного розміру, використання розмольних шарів з кількома різними діаметрами дозволяє отримати найбільш енергонапружений стан, зменшити степінь налипання легуючого порошку на розмольні тіла, хоча збільшується інтенсивність налипання на стінки розмольної камери, що може привести до утворення неоднорідного хімічного складу в кінцевому продукті, а також зменшується вихід легованого порошку [96].

Швидкість обертання млина, валу в атриторному млині, частота вібрації вібраційного змішувача, також впливає на процес МЛ. При збільшенні

швидкостей, збільшується кінетична енергія куль, яка передається під час зіткнення порошку та приводить до інтенсивного його розігріву і ІПД. Хоча в деяких випадках є обмеження на швидкість обертання, як наприклад в кульовому млині. Швидкість обертання з деяким критичним значенням, вище якого під дією відцентрових сил, шари притискаються до стінок камери, замість того, щоб падати з максимальної висоти і з максимальною кінетичною енергією діяти на порошок. Також при низьких швидкостях обертання (низькоенергетичному процесі механосинтезу), відбувається утворення нанокристалічної та аморфної структури у складових системи без їх взаємодії. Збільшення рівня енергетичності процесу приводить до активації процесу механосинтезу [96].

На процес МЛ також впливає середовище розмолу (наявність поверхнево-активних речовин – ПАР). ПАР сповільнює процеси зварювання та зменшують надмірне налипання порошку, підтримуючи баланс між холодним зварюванням та подрібненням, особливо якщо порошок пластичний. Дія ПАР полягає в тому, що вони адсорбуються на поверхні порошку та пригнічують агломерацію, знижуючи поверхневий натяг твердого матеріалу, зменшують енергію потрібну для подрібнення частинки, що впливає з наступного рівняння:

$$E = \gamma \cdot \Delta S, \quad (1.12)$$

де E – енергія необхідна для подрібнення частинки, γ – питома поверхнева енергія, ΔS – збільшення площі поверхні.

В основному ПАР використовуються у розмірі від 1 до 5 мас. % від ваги порошку. При цьому збільшення вмісту ПАР до деякого критичного значення не приводить до збільшення розмірів порошку, а вище критичного, при збільшенні ПАР, розмір порошку починає зменшуватись за експоненційною залежністю при одній і тій же тривалості процесу механічної обробки. При цьому зменшення розмірів частинок може досягати до 3–х порядків. Наприклад без ПАР формується порошок з розміром 1000 мкм, а додавання 2,3 мас. % ПАР, дозволяє подрібнити порошок до 10 мкм.

Основними критеріями вибору ПАР і його кількості є кінцевий розмір порошку і хімічний склад, оскільки різні ПАР по різному впливатимуть на кінетику подрібнення, а також чистоту кінцевого матеріалу, оскільки деякі ПАР можуть вступати в реакцію з порошком утворюючи нітриди, карбіди, оксиди.

З метою запобігання окиснення порошку, МЛ проводять в середовищі вакууму або високочистих інертних газів таких як гелій та аргон [96].

1.7.4 Переваги та недоліки процесу МЛ

Вперше МЛ було застосовано для отримання дисперсно-зміцнених суперсплавів з включеннями оксиду [97]. В наш час МЛ використовується як більш дешевий метод, який проводиться при кімнатних температурах і дозволяє отримати нерівноважні сполуки. Він є аналогом методів отримання сплавів зі швидким охолодженням розплавів або газофазного напилення.

Головними недоліками методу МЛ є внесення домішок від розмольної камери та розмольних тіл, що може досягати 5 % [97], а також за рахунок взаємодії з активними компонентами в атмосфері. Під час МЛ системи Ti – 48Al – W протягом 20 год в середовищі кисню, вміст кисню збільшився на 1,5 мас. %.

Такі проблеми вирішують за допомогою футерування розмольних камер та використання розмольних тіл з матеріалу аналогічно оброблюваному та проведенню МЛ в середовищах інертних газів [97, 98]. Після МЛ порошки та їх поверхня володіють високою активністю тому їх подальша обробка до моменту спікання або напилення повинна проходити в середовищах інертних газів [97].

Ще однією проблемою процесу МЛ є низький вихід порошку в деяких системах в зв'язку з інтенсивним процесом приварювання порошку на стінки розмольного контейнера та розмольні тіл. Цьому явищу запобігають додаючи ПАР для мінімізації холодного зварювання.

1.8 Спінання порошків ВЕСів, вимоги до методів, вплив параметрів процесу спінання на фазовий склад, структуру та властивості

Процес МЛ проходить у нерівноважних умовах, що збільшує розчинність компонентів в твердому стані і дозволяє отримати пересичені тверді розчини сплавів у вигляді порошків з нанокристалічною структурою та високою твердістю в зв'язку з дією на них ІПД. Тому порошки таких сплавів потребують особливих умов компактування: забезпечення ущільнення зразка, збереження нанокристалічної структури та фазового складу аналогічного або близького до вихідного. У роботах [58, 62] зразок ВЕСу AlFeTiCrZnCu , отриманий МЛ, пресований статичним пресуванням при тиску 1,8 ГПа і спечений ізотермічним спінанням протягом 1 год в середовищі аргону при температурі 800 °С, має велику пористість. Це пов'язано з низькою пластичною деформацією під час пресування. Також зразок має нанокристалічну структуру з розміром кристалітів до 20 нм та фазовий склад схожий на вихідний (сплав з ОЦК структурою). Мікротвердість по Віккерсу становить 2 ГПа. Автори зазначають, що для досягнення більшої щільності в таких сплавах під час спінання разом з нагрівом потрібно прикладати тиск. Це дозволить досягти більшої щільності при нижчих температурах і зберегти нанокристалічну структуру, що забезпечить вищі механічні властивості. В зв'язку з цим компактування ВЕСів найчастіше проводять такими методом як ЕРС, а також вакуумним гарячим пресуванням (ВГП) і гарячим ізостатичним пресуванням (ГІП).

Спінання порошку сплаву AlFeTiCrZnCu методами ВГП і ГІП з прикладеним тиском в розмірі 30 МПа та 1 ГПа, відповідно, протягом 30 хв при температурі 800 °С привело до формування аналогічного фазового складу з високою щільністю і нанокристалічною структурою зразків. Однак під час ГІП утворюються фази з сферичною формою і незначними розмірами, а зразок має найвищу щільність і найвищі механічні властивості $\text{HV } 10,04$ ГПа, міцність на стиснення 2,83 ГПа. Це явище автори пояснюють

ізостатичним стиском під час спікання контейнера із нержавіючої сталі в якому знаходився зразок. Аналогічне збільшення мікротвердості по Віккерсу та міцності на стиснення під час спікання ГП в порівнянні з ВГП спостерігається і в сплаві CuNiCoZnAlTi . При цьому в обох випадках відбувається розпад пересиченого ОЦК твердого розчину [58, 64].

У роботі [101] автори проводили компактування порошку сплаву AlCrCuFeNiZn методом гарячого пресування, при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску 650 МПа протягом 15 хв. Щільність зразка становить 94 %, а також в ньому зберігається нанокристалічна структура з розміром кристалітів 20 нм.

Порошки ВЕСів також спікають методом електророзрядного спікання. У роботі [72] автори проводили дослідження впливу температури та часу на процес ущільнення сплаву. При температурі спікання $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ і часом спікання 5 та 15 хв, сплави системи Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni , з вмістом $\text{Al}=0,45; 1; 2,5;$ 5 моль, мали щільність до 90 %. Збільшення температури спікання до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часу до 15 хв приводить до отримання зразків із найбільшою щільністю до 96,5 %. При цьому під час спікання у сплавах з вмістом $\text{Al } 0,45; 1; 2,5$ моль формуються тверді розчини на основі ОЦК та ГЦК кристалічних структур з розміром зерен до 80 нм. Розмір зерен ГЦК фази в 2-3 рази перевищує розмір зерен ОЦК фази (у сплавах з вмістом $\text{Al } 0,45; 1$ моль). Аналогічне явище спостерігали автори роботи [59], при ЕРС сплаву CoCrFeNiAl при $T_{\text{сп}}=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 10 хв. Розпад нанокристалічного пересиченого ОЦК твердого розчину під час ЕРС привів до формування ОЦК фази з розміром кристалітів 50 нм та ГЦК фази із розміром 200 нм, а щільність зразків становить 99 %. Спікання порошків сплавів AlCoCrCuFe та NiCoCrCuFe при аналогічних умовах приводить до формування нанокристалічної структури в сплавах 74 та 27 нм і щільністю 99 та 94 %, відповідно [37]. В статті також зазначається, що сплави містять нанопористість, а також в їхньому складі під час спікання відбувається формування інтерметалідної σ -фази.

В ряді робіт [31, 34, 63] процес ЕРС проводили при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 8 хв, в середовищі вакууму, з швидкістю нагріву до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -

75°C/хв та 50 °C/хв в діапазоні від 900 до 1000 °C. При цьому у сплавах $\text{CoNiFeCrAl}_{0,6}\text{Ti}_{0,4}$, $\text{CrCoFeNiAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ та $\text{CoFeNiAl}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}$ з нанокристалічною структурою після МЛ під час ЕРС відбувається формування двофазного сплаву з ОЦК і ГЦК фазами та збільшення розмірів кристалітів до 500 нм і спостерігається двійникування зерен. А спікання сплаву даної системи без Al (сплав $\text{Co}_{0,5}\text{FeNiCrTi}_{0,5}$), приводить до формування нанокристалічної структури із розміром кристалітів 27 нм та утворення трьох фаз ГЦК, ГЦК1 та σ -фази.

1.9 Висновки та постановка задач дослідження

Проведений аналіз літературних даних показав, що на сьогоднішній день ВЕСи є перспективним напрямком матеріалознавства. Дані сплави можуть знайти широке застосування в різних галузях промисловості, таких як: ядерна енергетика, медицина, машинобудування, металообробка, електроніка, авіокосмічна промисловість.

Незважаючи на стрімку динаміку розвитку досліджень багатоконпонентних металевих сплавів за останнє десятиліття, на сьогоднішній день, накопичено невелику кількість наукового матеріалу по їх розробці: недостатньо експериментальних даних по отриманню ВЕСів методом МЛ і їх компактування. Це робить поки що неможливим отримання цих сплавів із наперед заданим фазовим складом та структурою і унеможливорює розробку технології отримання виробів із ВЕСів методом порошкової металургії.

Також відсутні дані про вплив більшості окремих складових, методу МЛ, енергетики процесу, ПАР на кінетику процесу легування і формування фазового складу, а також структуру і механічні властивості ВЕСів. Недостатньо розглянуто можливі шляхи компактування порошків сплавів та вплив параметрів спікання на структуру, фазові перетворення і механічні

властивості, оскільки, на сьогоднішній день, дослідження проводились для окремих випадків, тому вони не охоплюють проблему в цілому.

Виходячи з вище сказаного, були сформульовані наступні задачі для дослідження:

1. Вивчити вплив методу МЛ, енергетичних умов та ПАР на кінетику процесу легування, формування структури у багатокомпонентних металевих сплавах.

2. Вивчити вплив природи компонентів, їх кількісного та якісного складу на процес сплавоутворення, фазовий склад та структуру у багатокомпонентних металевих сплавів під час МЛ.

3. Дослідити вплив термічної обробки на структурні і фазові перетворення в багатокомпонентних металевих сплавах отриманих МЛ.

4. Вивчити вплив консолідації методом спікання під тиском, електророзрядним спіканням і звичайним спіканням на структуру, фазовий склад і механічні властивості багатокомпонентних металевих сплавів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для вирішення поставлених в роботі завдань були обрані склади багатокомпонентних порошкових сумішей, що задовольняють умовам формування твердих розчинів заміщення, експериментально обрано найбільш ефективний спосіб МЛ і ПАР, проведено компактування порошкових ВЕСів і використано комплекс сучасних методів дослідження, що включає рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний аналіз, растрову (скануючу) електронну мікроскопію, просвічуючу (трансмісійну) електронну мікроскопію, диференціальну скануючу калориметрію, а також новітні методи мікромеханічних випробувань.

Це дозволило провести ретельну атестацію структури і механічних властивостей досліджуваних зразків, отримати достовірну, досить детальну і глибоку інформацію, а також зробити об'єктивні висновки з досліджуваних питань. Отримані в роботі результати не суперечать фундаментальним уявленням матеріалознавства і корелюють з експериментальними і теоретичними даними, отриманими іншими дослідниками ВЕСів при різних умовах їх отримання.

2.1 Матеріали дослідження

2.1.1 Обґрунтування вибору елементного складу сумішей для одержання високоентропійних сплавів

Для отримання високоентропійних сплавів їх компоненти обирали з врахуванням умов формування стабільних твердих розчинів у багатокомпонентних сплавах у відповідності з [13, 21, 29].

Крім того, при виборі хімічного складу порошкових сумішей керувалися тим, щоб вихідні компоненти були доступними і недорогими, в зв'язку з цим вирішено використовувати в якості вихідних матеріалів такі елементи, як Al,

Cu, Ni, Fe, Cr, Ti, V. Хімічний склад системи вибирали так, щоб значення ентропії і ентальпії змішування та різниці атомних радіусів знаходились у діапазоні, що відповідають формуванню твердих розчинів заміщення у ВЕСах, а структура була двофазною з ОЦК та ГЦК решіткою для забезпечення балансу між міцністю та пластичністю сплавів.

Умови формування стабільних твердих розчинів полягають в наступному:

- ентропія змішування: $\Delta S_{\text{mix}} > 1,61R$ або $\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$$S_{\text{mix}} = - R \sum_{i=1}^n N c_i \ln c_i, \quad (2.1)$$

де R - газова стала, n - число хімічних елементів в сплаві, c_i – концентрація i -го елементу;

- ентальпія змішування: $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7 \text{ кДж/моль}$,

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (2.2)$$

де $\Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mix}}^{AB}$, Δ_{mix}^{AB} – ентальпія змішування подвійних сплавів.

- різниця атомних радіусів: $\delta < 8,5 \%$,

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \quad (2.3)$$

де $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, r_i – атомний радіус i -го елементу.

- кількість валентних електронів (КВЕ) (критерій прогнозування типу кристалічної структури твердого розчину):

$\text{КВЕ} \leq 6,87$ – ОЦК; $6,87 < \text{КВЕ} < 8$ – ОЦК+ГЦК; $\text{КВЕ} \geq 8$ – ГЦК

$$\text{КВЕ} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{КВЕ})_i, \quad (2.4)$$

де КВЕ_i – концентрація валентних електронів i -го елементу.

Для дослідження процесів сплавоутворення і формування фазового складу вибрано системи складу Al-Cu-Ni-Fe-Ti, Al-Cu-Ni-Fe-Cr, Al-Cu-Ni-Fe-Cr-V, Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti. На прикладі системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti досліджено вплив концентрації Al на формування фазового складу, оскільки він має найменшу кількість валентних електронів серед усіх компонентів і

найбільший атомний радіус, а отже найінтенсивніше впливатиме на формування структури та фазового складу в сплаві. На прикладі системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr досліджено вплив кількості компонентів на формування фазового складу та кінетику процесу сплавоутворення під час МЛ.

Для всіх досліджених сплавів розраховано вищенаведені величини та наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Ентропія ΔS_{mix} , ентальпія змішування ΔH_{mix} , різниця атомних радіусів δ та концентрація валентних електронів КВЕ

Сплав	ΔS_{mix} , Дж/моль·К	ΔH_{mix} , кДж/моль	δ , %	КВЕ, ел./ат.
AlCuNiFeCr	13,38	-4,00	5,62	7,6
AlCuNiFeCrV	14,89	-4,78	5,18	7,16
AlCuNiFeCrTi	14,89	-16,88	7,01	7,00
Al ₀ CuNiFeTi	11,53	-17,75	6,95	8,25
Al _{0,5} CuNiFeTi	13,15	-19,94	7,13	7,67
Al ₁ CuNiFeTi	13,38	-21,60	7,16	7,20
Al _{1,5} CuNiFeTi	13,25	-22,08	7,12	6,82
Al _{2,0} CuNiFeTi	12,98	-22,12	7,03	6,50

Ентальпія змішування ΔH_{mix} досліджених сплавів розраховувалась на основі ентальпії змішування подвійних сплавів, наведених в табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Ентальпія змішування ΔH_{mix} подвійних сплавів [102]

	Al	Cu	Ni	Fe	Ti	Cr	V
Al		-1	-22	-11	-30	-10	-16
Cu	-1		4	13	-9	12	5
Ni	-22	4		-2	-52	-7	-18
Fe	-11	13	-2		-25	-1	-7
Ti	-30	-9	-52	-25		-11	-2
Cr	-10	12	-7	-1	-11		-2
V	-16	5	-18	-7	-2	-2	

2.1.2 Вихідні матеріали

В якості вихідних матеріалів використовували порошки алюмінію, титану, заліза, міді, нікелю, хрому та ванадію, СЕМ зображення яких представлено на рис. 2.1, а властивості наведені в табл. 2.3.

Склад сумішей вихідних порошків для отримання ВЕСів методом МЛ наведено в додатку А.

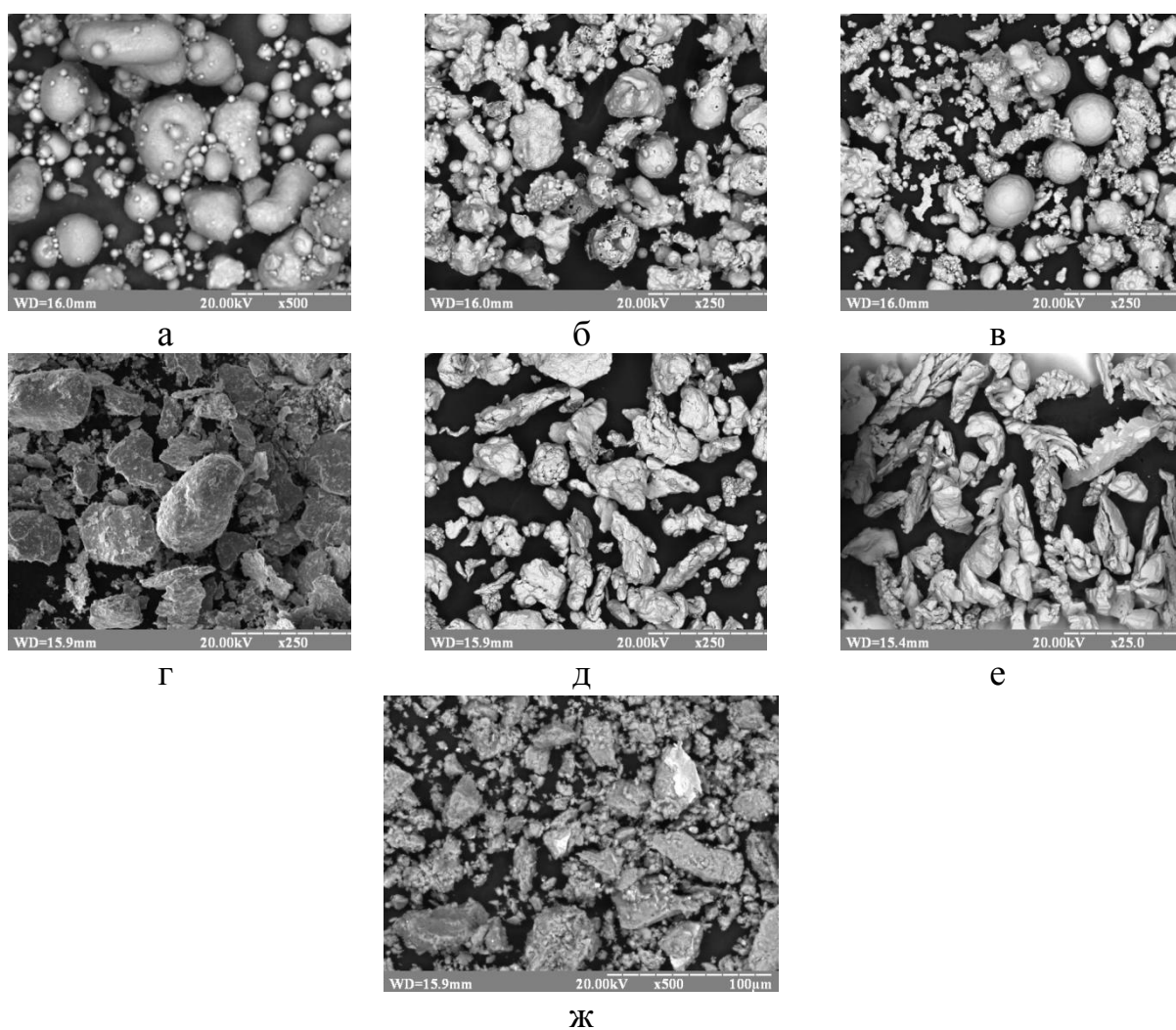


Рис. 2.1. Морфологія вихідних порошків: а) Al; б) Fe; в) Cu; г) Cr; д) Ni; е) Ti; ж) V

Таблиця 2.3. Характеристики елементів та їх порошків, що входять до сплавів [103, 104]

Елемент	Атомний радіус, нм	Кристалічна структура (400 °K)	T _{пл} , С	Чистота, мас. %	Фракційний склад, мкм
Al	0,143	ГЦК	660	99,0	>45
Fe	0,127	ОЦК	1538	99,0	>45
Cu	0,128	ГЦК	1083	99,0	>45
Cr	0,130	ОЦК	1857	99,0	>45
Ni	0,125	ГЦК	1453	99,7	>45
Ti	0,146	ГЦУ	1670	99,8	1000 – 300
V	0,134	ОЦК	1950	99,0	>45

2.2 Методика механічного легування

Отримання ВЕСів методом МЛ проводили в атриторному та планетарному млині, технологічні параметри яких наведені нижче.

В якості ПАР використовували спирт етиловий (концентрація спирту становила не менше 96 об. %) та очищений бензин марки БР-1 «Галоша».

2.2.1 Механічне легування в атриторному млині

Для проведення процесу МЛ в атриторному млині було виготовлено водоохолоджуваний лабораторний атриторний млин рис. 2.2.



Рис. 2.2. Лабораторний атритор

Внутрішня камера та імпеллер атриторного млина виготовлені із сталі 9ХС, а розмольні тіла із сталі ШХ15. Процес МЛ проводився з використанням ПАР (сприту). Детальні параметри умов проведення МЛ наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Характеристика атриторного млина та умови проведення МЛ

Об'єм атриторного млина, см ³	500
Потужність двигуна, кВт	0,55
Коефіцієнт заповнення робочої камери розмольними тілами, %	50
Відношення маси куль до маси порошку	100:1
Вміст ПАР, мас. % від маси порошку	100
Швидкість обертання імпеллера, об./хв	450, 1400
Діаметр розмольних тіл, мм	10
Діаметр розмольної камери, см	6

2.2.2 МЛ в планетарному млині

МЛ в планетарному млині проводилось в лабораторному планетарному млині рис. 2.3(а) у середовищі спирту та бензину в розмольних камерах з розмольними тілами виготовленими з сталі ШХ15 рис. 2.3(б). Детальні параметри умов проведення МЛ наведені в табл. 2.5.



а



б

Рис. 2.3. Зображення: а) лабораторний планетарний млин; б) розмольна камера зі сталі ШХ15

Таблиця 2.5. Характеристика планетарного млина та умови проведення МЛ

Об'єм робочої камери з матеріалу ШХ15, см ³	100
Коефіцієнт заповнення робочої камери розмольними тілами, %	50
Відношення маси куль до маси порошку	10:1
Вміст ПАР, мас. % від маси порошку	10
Швидкість обертання розмольної камери по круговій траєкторії, об./хв	460
Швидкість обертання розмольної камери навколо осі, об./хв	580
Діаметр розмольних тіл, мм	10
Співвідношення радіусів обертання (кругового до осевого)	3,7
Радіус кругового обертання, мм	260
Радіус осевого обертання, мм	60

2.3 Консолідація порошкових ВЕСів, отриманих методом МЛ

2.3.1 Ізотермічне спікання порошкових ВЕСів

Під час компактування ВЕСів методом ізотермічного спікання, спочатку за допомогою статичного двостороннього пресування у розбірній пресформі (щоб уникнути тертя об стінки матриці під час випресовування пресовки для збільшення її міцності та однорідної щільності по всьому об'єму) виготовляли циліндри з діаметром 10 мм та висотою 5 мм при тиску пресування 200 МПа. Після чого зразки спікались при температурі 1000 °С протягом 1 год в середовищі високочистого Аг. Швидкість нагріву складала 8–10 °С/хв, а охолодження проводилось зі швидкістю 15–20 °С/хв до температури 600°С далі разом із піччю до температури ≈50 °С протягом 4 год.

2.3.2 Спікання порошкових ВЕСів з використанням апарату високого тиску

Процес компактування сплавів методом спікання під тиском (СПТ) в апаратах високого тиску (АВТ) проводився на гідравлічному пресі моделі ДО 044. Комірка, в якій безпосередньо проводилось спікання представлено на

рис. 2.4. В даній комірці розміщувалась пресовка, отримана статичним двостороннім пресуванням при тиску пресування 300 МПа з розміром 14 мм в діаметрі та 8 мм в висоту.

Перед початком процесу спікання комірка піддавалась двосторонньому стиску до тиску 5 ГПа (51 Катм), який витримували протягом усього процесу спікання. За допомогою резистивного нагріву, зразок нагрівали до температури 800 °С протягом 5 хв. Процес спікання тривав 30 хв, після чого проводили охолодження до 80 °С протягом 5 хв.

Контроль температури спікання здійснювали за допомогою термопари, яка підводилась до нагрівача у вигляді окремих частин у кожному шарі комірки з метою унеможливлення її розриву під час ущільнення комірки при прикладанні до неї тиску.

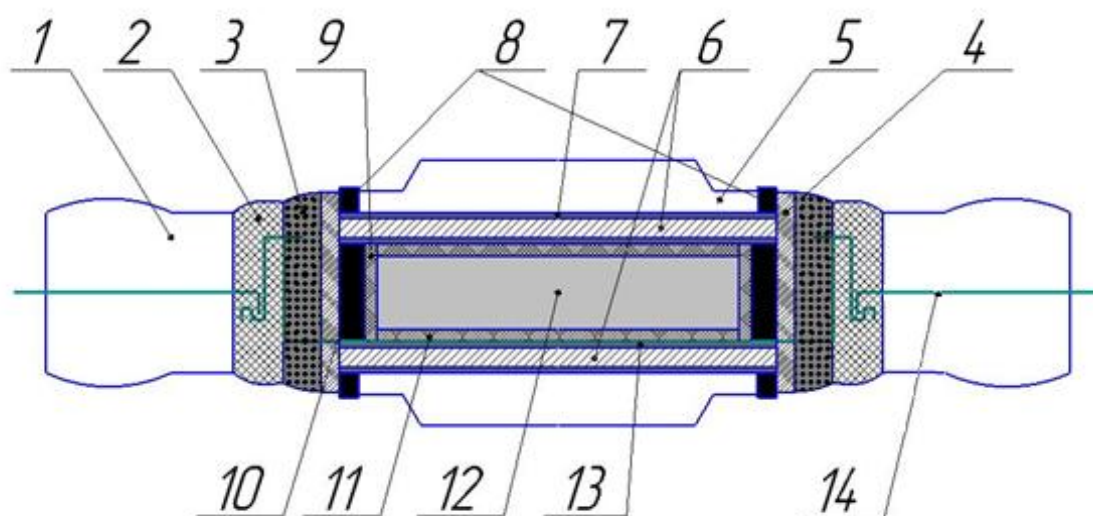


Рис. 2.4. Схема комірки високого тиску для апарату високого тиску ДОО44: 1 – торієдне кільце; 2 – зовнішня втулка; 3 – внутрішня втулка; 4 – теплоізоляційна втулка 5 – теплоізоляційний диск; 6 – композиційний дисковий нагрівач; 7 – графітовий диск; 8 – струмопровідне кільце; 9 – ізоляційна внутрішня втулка; 10 – трубчатий нагрівач; 11 – ізоляційний внутрішній диск; 12 – пресовка з порошку ВЕСу; 13 – графітовий диск; 14 – термопара

2.3.3 Електророзрядне спікання порошкових ВЕСів

Компактування порошків ВЕСів методом електророзрядного спікання проводили на апараті Dr. Sinter Model SPS-1050, SPS-Syntex, Японія принципова схема якого представлена на рис. 2.5.

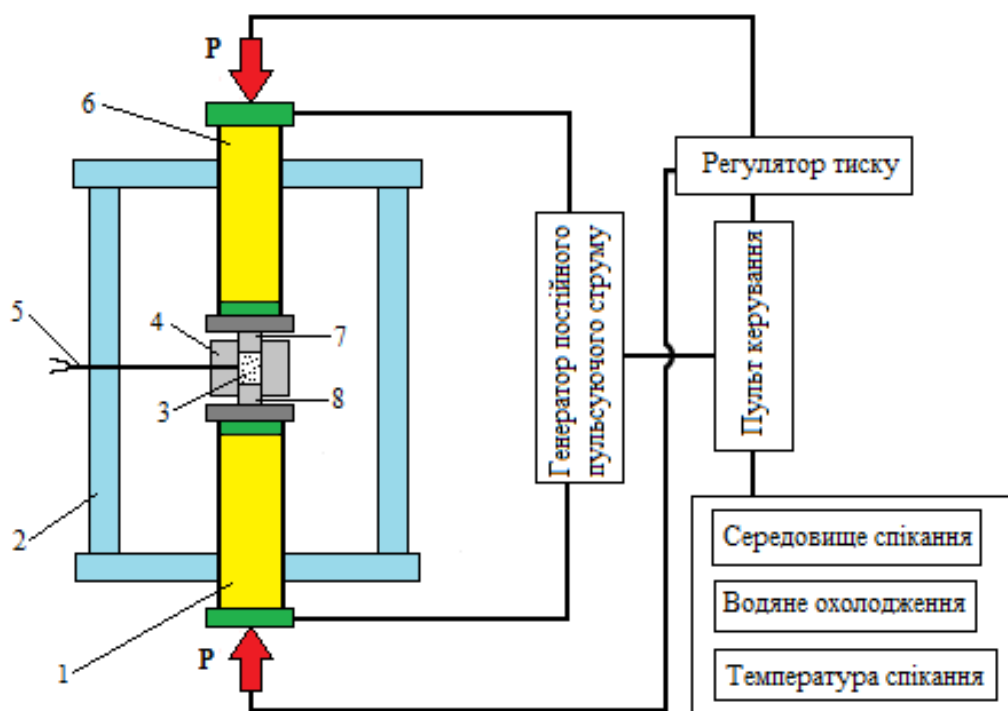


Рис. 2.5. Принципова схема установки електророзрядного спікання:

1– нижній пуансон-електрод; 2– вакуумна камера із водяним охолодженням; 3– порошок; 4– графітова матриця; 5– термопара; 6 – верхній пуансон-електрод; 7, 8 – верхній та нижній графітові пуансони

Для спікання методом EPC використовували графітову матрицю (Тоуо Tanso Co., Ltd., Японія) з внутрішнім діаметром 10 мм. Температура спікання контролювалася оптичним пірометром CHINO IR-AHS (Chino Co., Японія) з точністю 0,5 °С, який було направлено на матрицю з не наскрізним отвором глибиною 4 мм та діаметром 2,5 мм.

Швидкість нагріву, час витримки та швидкість охолодження контролювалась за допомогою блоку керування, тиск прикладений до пресформи під час спікання регулювався в ручному режимі.

З метою унеможливлення дифузії вуглецю з графітової пресформи в зразок під час спікання між пресформою та порошком вставляли танталову фольгу виробництва Sigma-Aldrich Chemie, товщиною 0,025 мм і чистотою 99,9 мас. %.

Перед процесом спікання до пресформи прикладали тиск 150 МПа, який підтримували протягом усього процесу спікання. Зразки нагрівали до температури 700 °С з швидкістю 100 °С/хв, а далі, до температур 800 °С, з швидкістю нагріву 50 °С/хв. Час спікання становив 15 хв, після чого проводили охолодження до температури 600 °С протягом 2 хв, а далі охолоджували до кімнатної температури разом з піччю.

Процес спікання проводили в середовищі високочистого інертного газу Ar при тиску, що дорівнював 1 атм.

Масу порошку для зразка розраховували за формулою 2.5, щоб отримати компактний зразок в діаметрі 10 мм та висотою 4 мм.

$$m = \gamma_{\text{комп}} \cdot V_{\text{зразка}}, \quad (2.5)$$

де $V_{\text{зразка}}$ – об'єм зразка см³, $\gamma_{\text{комп}}$ – густина матеріалу, що розрахована за формулою адитивності (правилом суміші) формула 2.6:

$$\gamma_{\text{комп}} = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \dots + c_n}{\gamma_1 \cdot (c_2 + c_3 + \dots + c_n) + \gamma_2 \cdot (c_1 + c_3 + \dots + c_n) + \gamma_3 \cdot (c_1 + c_2 + \dots + c_n) + \gamma_n \cdot (c_1 + c_2 + \dots + c_n)}, \quad (2.6)$$

де $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_n$ – густина компонентів сплаву, $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$ – вміст компонентів сплаву в об'ємних відсотках.

2.4 Методи дослідження структури, хімічного та фазового складу

2.4.1 Мікроструктурний та мікрорентгеноспектральний аналіз

Форму та розмір порошкових частинок, а також мікроструктуру порошкових та консолідованих сплавів вивчали за допомогою електронної

мікроскопії, яку проводили в режимах сканування та просвічування відповідно на мікроскопах РЕММА-101А (20 кВ), ПЕМ-У (80-100 кВ) за стандартними методиками.

Визначення середнього розміру частинок проводилось згідно з ГОСТ 23402-78. Пробу для досліджень відбирали згідно з ГОСТ 23148-78. Виміри розмірів частинок проводили по мікроскопічним знімкам зробленим на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-101А. Для частинок у яких розміри в 2-х перпендикулярних напрямках перевищують один одного більше ніж в 3 рази, вимірювання проводились у двох напрямках (в даному випадку середнє значення діаметру лускоподібних частинок порошку та їх товщина).

Визначення пористості зразків проводили лінійним методом [105], по мікроскопічним знімкам зробленим на скануючому електронному мікроскопі РЕММА-101А, при цьому для кожного зразка (дослідження) проводилось 1000 вимірів.

При електронно-мікроскопічному дослідженні структури на просвіт використовували режими світлопольного зображення і мікродифракції. Електронограми були одержані з площі $0,5 \text{ мкм}^2$. Фольги для дослідження в просвічуючому електронному мікроскопі (ПЕМ) були одержані за стандартною методикою двостороннім струменевим електрополіруванням.

Хімічний склад порошкових сумішей на різних етапах МЛ та після спікання вивчали методом мікрорентгеноспектрального аналізу за стандартною методикою в скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) РЕММА-101А, оснащеного енергодисперсійним детектором.

2.4.2 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз (РСА) є одним з найбільш ефективних і інформативних методів дослідження, що застосовується для вивчення внутрішньої будови кристалічних і аморфних матеріалів та забезпечуює

одержання надійних експериментальних даних [106]. Доповнюючи інші методи дослідження, РСА дозволяє отримувати інформацію про фазовий склад, типи та параметри кристалічної решітки, кристалографічну текстуру, розміри зерен/кристалітів (блоків когерентного розсіювання), мікронапруження, щільність дислокацій та інші параметри структури. РСА займає одну з основних позицій серед методів, що застосовуються для дослідження структури дрібнодисперсних (нано- та субмікророзмірних) матеріалів.

Спектр рентгенівської дифракції (дифрактограма або рентгенограма) будь-якої речовини надає інформацію про її будову, структурний стан, фазовий склад, що вивчаються за допомогою аналізу картини дифракції, тобто, розподілення інтенсивності розсіяного об'єктом випромінювання з достатньо малою довжиною хвилі. Для встановлення структури та фазового складу речовини, необхідну інформацію надають такі параметри як: положення ліній, або кути дифракції θ , інтенсивність дифракційних ліній, інтенсивність кожної лінії відносно найбільш інтенсивної лінії, профіль та ширина дифракційних ліній.

Рентгеноструктурний аналіз обраних порошкових сумішей з різних компонентів на різних етапах механічного легування (0,5; 1; 2; 5, 10, 15, 20 год), після ізотермічного відпалу при різних температурах та компактних зразків після спікання різними методами досліджували за допомогою дифрактометру Ultima IV Rigaku (Японія) в монохроматичному мідному $K\alpha$ -випромінюванні ($\lambda=0,15418$ нм) з фокусуванням за Бреггом-Брентано.

Дифрактометр Ultima IV Rigaku є універсальним та призначений для проведення різноманітних рентгенівських досліджень, як полікристалічних зразків, так і монокристалів. Монохроматизація випромінювання забезпечується монокристалом графіту, що встановлений на дифрагованому пучку. Зйомку зразків проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ та силі струму 30 мА в режимі безперервної реєстрації дифракційної картини (дослідження фазового складу) на кутах 2θ від 20 – 120° з кутовою швидкістю

зйомки $1^\circ/\text{хв}$, та покрокового сканування (визначення періоду решітки) при кроці сканування $0,04^\circ$ і часі експозиції в точці від 2 до 3 с.

Умова фокусування за Брегом-Брентано: фокус рентгенівської трубки, поверхня зразка і приймаюча щілина повинні знаходитись на одному колі – колі фокусування. В дифрактометрі Ultima IV фокусування за Брегом-Брентано здійснюється шляхом одночасного зв'язаного обертання трубки та детектора (лічильника квантів) навколо нерухомого зразку [107].

Під час зйомки дифрактограми відбувається фіксація кутового положення детектора та реєстрація імпульсів рентгенівського випромінювання, які перетворюються в електричні імпульси та оброблюються блоком керування [108].

Фазовий рентгеноструктурний аналіз базується на тому, що кожна фаза має свою специфічну кристалічну решітку з певними параметрами та розташуванням атомів в елементарній комірці і тому дає специфічну рентгенівську дифракційну картину, якій на дифрактограмі відповідає чіткий набір ліній. Таким чином, одержана в експерименті рентгенівська дифракційна картина багатофазного полікристалічного зразка є сума рентгенограм всіх фаз, що знаходяться в зразку. Дифракційною характеристикою речовини служить спектр значень міжплощинних відстаней d і відносних інтенсивностей (I) відбиттів від цих площин, що отримані в характеристичному (монохроматичному) випромінюванні. Провівши ідентифікацію ліній можна отримати точні дані по якісному та кількісному фазовому складу досліджуваного матеріалу. Іntenсивність ліній різноманітних фаз залежить від багатьох факторів, в тому ж числі і від кількості фази [106]. Чутливість фазового аналізу залежить від інтенсивності ліній, які отримують від речовини, коефіцієнтів поглинання (μ), наявності структурних спотворень, розміру зерен та області когерентного розсіювання (ОКР) [106].

Відбиття рентгенівських променів від сімейства паралельних кристалографічних площин відбувається тільки при виконанні рівняння

Вульфа-Брега: $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ [106], яке зв'язує довжину хвилі λ рентгенівського випромінювання, брегівський кут θ відносно падаючого променя, під яким буде спостерігатись дифракційний максимум від сімейства площин з міжплощинною відстанню d . Для однозначного та надійного визначення фазового складу речовини необхідно мати як мінімум по три відбиття від кожної фази. За формулою Вульфа–Брегга за даними кутів відбиття θ по положенню максимуму або центра тяжіння визначають d_{hkl} . Тип кристалічної решітки твердих розчинів встановлювали за співвідношенням $\sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$ (θ_1 – кут дифракції першої лінії; θ_i – i -ї лінії), а отримані результати порівнювали з теоретичними даними [106].

Періоди кристалічних решіток твердих розчинів заміщення, що утворюються в процесі МЛ, а також їх зміни під впливом температури (відпал та спікання) розраховували по положенню центрів тяжіння дифракційних максимумів на великих кутах θ за традиційною методикою [106] з використанням рівняння Вульфа-Брегга, в якому міжплощинна відстань виражена через період решітки та індекси площин (hkl):

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.7)$$

Похибка при вимірюванні періодів кристалічних ґраток твердих розчинів не перевищувала значення більше за $8 \cdot 10^{-4}$ нм.

Відомо, що зменшення розміру структурних елементів і збільшення мікродеформації приводить до розширення дифракційних максимумів. Ступінь розширення оцінюється по ширині максимуму на половині висоти (Full Width at Half Maximum – *FWHM*) або по відношенню інтегральної інтенсивності максимуму до його висоти. Середній (ефективний) розмір D областей когерентного розсіювання/кристалітів і величину мікронапружень (мікроспотворень) визначали за фізичним розширенням профілю інтерференційних максимумів твердих розчинів, що формується під час МЛ, на дифрактограмах з використанням 2-х максимумів (два порядки відбиття від однієї системи площин) відповідно до стандартної методики [106],

виключаючи вплив інструментального розширення. Як еталон для знаходження інструментального розширення використовували зразки зі свідомо великими ОКР ($\sim 300\text{-}500$ нм) і без порушень кристалічної будови, фізичне розширення в яких близьке до нуля.

Також враховували, що, зазвичай, випромінювання K_{α} , яке використовується для досліджень, є не строго монохроматичним, а складається з двох компонентів $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$. Тому ширина лінії на дифрактограмі B є результуючою шириною цих ліній. Для проведення досліджень тонкої кристалічної структури (розмір ОКР, величина мікронапружень) вводили поправку на дублетну будову K_{α} -лінії – немонохроматичність випромінювання.

Для розділення впливу розміру ОКР/зерен і мікронапружень (спотворень решітки) на розширення лінії використовували два порядки відбиття від однієї і тієї ж системи площин (hkl) та їх різну залежність від кута дифракції θ . Розширення за рахунок дисперсності пропорційно $1/\cos\theta$ або $\sec\theta$, а розширення за рахунок мікронапружень або хаотичного розподілу дислокацій пропорційно $\tan\theta$. Розділення вкладів ОКР і мікронапружень в розширення дифракційних ліній виконували за методом Вільямса-Холла [106].

Величина спотворень решітки так само, як і розмір кристалітів в напрямку, нормальному до площини (hkl), обчислювали за формулами:

- для середньої величини мікроспотворень:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\beta}{4 \cdot \tan\theta}, \quad (2.8)$$

де β – істинне фізичне розширення лінії (ширина лінії в радіанах), що пов'язано з впливом мікронапружень (або хаотичного розподілу дислокацій, розширення, пропорційне $\tan\theta$); θ – кут дифракції

- для середньої величини ОКР за формулою Селякова-Шеррера:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (2.9)$$

де D – середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР)/кристалітів в напрямку, перпендикулярному падаючому пучку; λ – довжина хвилі; β – істинне фізичне розширення лінії (ширина лінії в радіанах) пов'язане з малими розмірами кристалітів (розширення, пропорційне $1/\cos\theta$) (середнє розмиття максимуму від дисперсності кристалітів); k – формфактор кристалітів ($k=1$, що відповідає сферичній формі кристалітів); θ – кут дифракції.

Дослідження кількісного вмісту фаз проводили за допомогою програмного забезпечення PDXL2 з вбудованими базами даних міжнародного центру дифракційних даних (International Centre for Diffraction Data (ICSD)) за методом RIR (Reference Intensity Ratio), який організований в програмному забезпеченні PDXL2. Метод полягає у порівнянні інтенсивностей найсильніших рефлексів фази і корунду в їх суміші із масовою часткою $m=50\%$:

$$RIR_m = I_m^{max} I_{Al_2O_3}^{max}. \quad (2.10)$$

Звідки масова частка кристалічних фаз в суміші розраховується за рівнянням:

$$m = \frac{I_m^{max}/RIR_m}{\sum_i I_i^{max}/RIR_i}. \quad (2.11)$$

2.4.3 Диференційна скануюча калориметрія

Диференційну скануючу калориметрію (ДСК) виконували на приладі STA449F1 (Німеччина) рис. 2.6. Теплові ефекти, які порівнювали із зміною маси зразків, реєстрували в процесі нагрівання від 30 до 1430 °С. Швидкість нагрівання становила 20 °С/хв. Дослідження за ДСК методом здійснювали при одночасному нагріванні двох калориметричних комірок (робочої та порівняльної) в постійному потоці високочистого Ar, швидкість якого становила 40 мл/хв. Порошки досліджуваних ВЕСів пресували у циліндри

діаметром 3 мм та висотою 2 мм і розміщували в керамічні тиглі, в яких вони і піддавались нагріву.

Вимірювання та обробку результатів ДСК аналізу здійснювали за методикою, наведеною в роботах [109, 110]. Процес нагріву порошків сплавів проводили двічі, з метою встановлення наявності поліморфних перетворень та термічної стабільності сплавів.

Детальний опис розрахунку отриманих ДСК результатів проводили за методикою наведений в роботі [110].

Інтерпретацію даних, отриманих за методом ДСК, здійснювали із залученням результатів фазового рентгеноструктурного аналізу.



Рис. 2.6. Прилад для дослідження термостабільності структури методом ДСК

2.5 Ізотермічний відпал

З метою більш точної інтерпретації даних ДСК аналізу, докладного вивчення фазових і структурних перетворень при високих температурах та встановлення оптимальних температур спікання, порошки сплавів після МЛ піддавали ізотермічному відпалу при різних температурах. Після, цього вивчали їх фазовий склад та структурний стан. Методом статичного

двостороннього пресування (тиск 200 МПа) у розбірній пресформі з порошків ВЕСів виготовляли зразки циліндричної форми діаметром та висотою 10 мм. Порошкові пресовки ВЕСів піддавали відпалу при температурах 500, 600, 700, 800, 900 та 1000 °С протягом 1 год в середовищі високочистого аргону. З метою унеможливлення контакту зразків під час відпалу з атмосферними газами, з камери печі спочатку відкачували повітря до степеню розрідження 10^{-3} Па, після чого камеру заповнювали Ar і знову відкачували. Далі в камеру напускали Ar з надлишковим тиском (0,1 атмосфери) і проводили процес відпалу. Швидкість нагріву зразків становила 20-30 °С/хв, охолодження зразків проводили зі швидкістю 20 °С/хв до температури 500 °С, далі зразки охолоджувались разом із піччю.

2.6 Мікромеханічні випробування

Комплекс механічних властивостей визначали в умовах мікроіндентування. Мікротвердість за Віккерсом HV , характеристику пластичності δ_H , умовну границю плинності $\sigma_{0,2}$ (σ_s) та границю пружності σ_e , визначали при статичному індентуванні на приладі ПМТ-3, оснащеному стандартною пірамідою Віккерса та комплектом 9-ти тригранних інденторів з кутами загострення: 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85°, відповідно до методик [111-113]. Випробування проводили при навантаженні на індентор $F=1,5$ Н. Характеристику пластичності δ_H , яка за своєю фізичною сутністю визначається, як частка пластичної деформації ε_p від загальної деформації ε під індентором, розраховували за результатами вимірювання мікротвердості HV відповідно [111, 112] за формулою:

$$\delta_H = 1 - 14,3 \left(1 - \nu - 2\nu^2 \right) \frac{HV}{E}, \quad (2.12)$$

де HV – твердість за Віккерсом, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона.

Характеристика пластичності δ_H є безрозмірним параметром, який змінюється від 0, для повністю пружного контакту, до 1, для пластичного

контакту, оминаючи на практиці граничні випадки. Для металів та сплавів, які виявляють пластичність до руйнування, в умовах стандартних механічних випробувань, характеристика пластичності приймає значення $\delta_H \geq 0,9$.

Модуль Юнга E визначали в умовах безперервного вдавлювання на приладі «Мікрон-гамма» тригранним індентором Берковича. Випробування проводили при навантаженні $F=1,5$ Н відповідно до стандарту ISO 14577-1:2002 (E), в основу якого покладений метод Олівера і Фарра [114-117]. Навантаження та розвантаження індентора проводилось протягом 30 с, при цьому записувалась діаграма навантаження-витримки-розвантаження в координатах навантаження – заглиблення індентора в зразок ($F-h$) (рис. 2.7 а). Після чого знаходили твердість за глибиною відбитку, визначали модуль Юнга на початковій ділянці гілки розвантаження діаграми «навантаження-переміщення індентора» (рис. 2.7 а). Точність визначення навантаження становить 10^{-3} Н, а глибина проникнення алмазної пірамідки 2,5 нм.

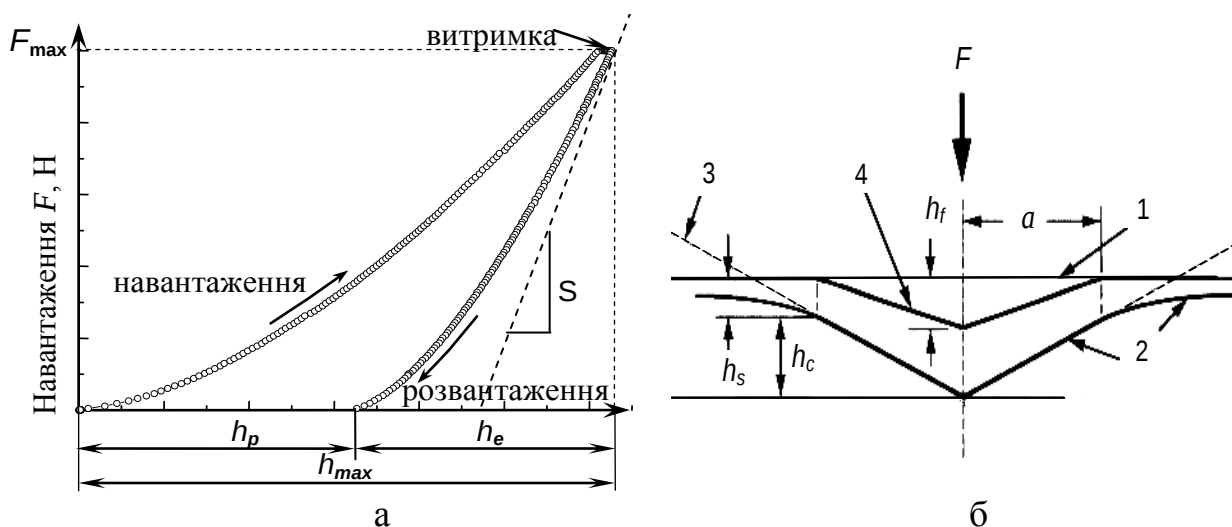


Рис. 2.7. а) Діаграма навантаження індентора Берковича в координатах «навантаження F – переміщення h »; б) схематичне представлення перерізу відбитку: 1 – вихідна поверхня; 2 – поверхня під навантаженням; 3 – індентор; 4 – поверхня після розвантаження

Під час індентування, прилад вимірює переміщення індентора h , яке є сумою декількох доданків (формула 2.11):

$$h = h_c + h_s + h_f + h_{td}, \quad (2.13)$$

де h_c – глибина контакту, h_s – пружний прогин поверхні зразка на краю контакту, h_f – пружний прогину силової рами, h_{td} – теплове розширення стержня, в якому закріплено індентор.

Щоб знайти твердість і модуль пружності зразка за результатами випробувань із записом діаграми навантаження індентора, необхідно знати глибину контакту h_c при максимальному навантаженні F_{max} . Останні два доданки в (2.11) можна легко вирахувати, знаючи жорсткість силової рами приладу і швидкість теплового розширення стержня індентора. Основна складність розрахунків пов'язана із знаходженням пружного прогину поверхні на краю контакту h_s (рис. 2.7 б).

Пружний прогин поверхні зразка не можна виміряти, його можна тільки розрахувати. Олівер і Фарр [114] показали, що при максимальному навантаженні пружний прогин h_s поверхні зразка на краю відбитку становить:

$$h_s = \frac{\varepsilon F_{max}}{S}, \quad (2.14)$$

де коефіцієнт $\varepsilon = 1$ для випадку плоского штампу, $\varepsilon = 0,75$ для параболоїда обертання і сфери, $\varepsilon = 0,72$ для гострого конуса. Жорсткість контакту $S = \frac{dF}{dh}$ знаходиться по кривій розвантаження індентора (див. рис. 2.7 а), тому глибину відбитку при максимальному навантаженні на індентор можна знайти з виразів (2.13) і (2.14), а ε для індентора Берковича при знаходження h_s прийнятий рівним 0,75. Знаючи глибину контакту, можна знайти площу проекції відбитку A' . Для ідеально гострого індентора Берковича площа проекції відбитку розраховується за наступним рівнянням:

$$A' = 24,56 h_c^2. \quad (2.15)$$

Отже, твердість за глибиною відбитку при максимальному навантаженні визначаємо за формулою:

$$H = F_{\max}/A' . \quad (2.16)$$

Ґрунтуючись на рішенні Снеддона, Алехина та ін. показано, що для кривої пружного розвантаження, як осісиметричних, так і пірамідальних штампів:

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A'} , \quad (2.17)$$

де $S = \frac{dF}{dh}$ – експериментально визначена жорсткість верхньої частини кривої розвантаження (див. рис. 2.7 а), A' – площа проекції пружного контакту, E_r – приведений модуль пружності, який задається наступним рівнянням:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} , \quad (2.18)$$

де E і ν – модуль пружності і коефіцієнт Пуассона для зразка і E_i і ν_i – ці ж параметри для індентора.

Д. Тейбор [118] вперше показав, що твердість визначена в умовах індентування, відповідає (з деяким коефіцієнтом пропорційності) границі плинності σ_s матеріалу при деформації, що дорівнює середній деформації матеріалу на контактній площі «індентор – зразок». Кореляція між твердістю за Мейером HM та границею плинності σ_s , яка встановлена Д. Тейбором [118], описується співвідношенням:

$$HM = c \cdot \sigma_s , \quad (2.19)$$

де c – коефіцієнт стиснення; σ_s – границя плинності при прикладеному навантаженні.

Деформація на контактній площі «індентор – зразок» для пірамідальних інденторів визначається кутом γ_1 між гранню індентора та його віссю і розраховується за виразом:

$$\epsilon = -\ln \sin \gamma_1 , \quad (2.20)$$

Використання інденторів з різними кутами загострення γ_1 дозволяє керувати ступенем загальної деформації матеріалу під час індентування і

провести побудову класичної кривої «деформація – напруження». В якості напруження може бути визначено середній контактний тиск, тобто твердість за Мейером HM .

Оскільки деформація ε під індентором, в основному, визначається кутом загострення γ_1 , а зміна кута загострення дозволяє змінювати ступінь деформації під індентором від 0,4 до 35 % загальної деформації ε , а твердість за Мейером HM є середнім контактним тиском та може бути перерахована на напруження плинності (умовну границю плинності $\sigma_{0,2}$), криві « $HM - \varepsilon$ » є аналогом кривих деформації « $\sigma - \varepsilon$ ».

Для побудови кривих «напруження–деформація» методом індентування, крім визначення твердості за Мейером HM , необхідно розрахувати пластичну деформацію ε_p , пружну деформацію ε_e та визначити загальну деформацію ε під індентором.

Для тригранних інденторів значення твердості за Мейером визначали за виразом:

$$HM = \frac{F}{S'} = \frac{2F}{a \cdot h}, \quad (2.21)$$

де a – сторона відбитку індентора; h – висота або перпендикуляр до сторони відбитку.

Похибки вимірювання твердості за Мейером розраховували за виразом:

$$\pm\sigma = \sqrt{\frac{\sum (HM_c - HM_n)^2}{n-1}}, \quad (2.22)$$

де HM_c – середнє арифметичне значень твердості, що отримано у « n » вимірюваннях; HM_n – число твердості отримане у конкретному вимірюванні; n – кількість вимірювань.

Для тригранних інденторів значення пластичної деформації ε_p визначаються з рівняння:

$$\varepsilon_p = -\ln \sqrt{1 + \left(\operatorname{ctg} \gamma_1 - 1,77 \frac{HM}{E^*} \right)^2}, \quad (2.23)$$

де E^* – ефективний модуль пружності (модуль Юнга) контактної пари «індентор–зразок», який знаходять за виразом:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}, \quad (2.24)$$

де E_1 і ν_1 – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу зразка; E_2 і ν_2 – ті ж характеристики для матеріалу індентора.

Значення пружної деформації ε_e визначається з рівняння:

$$\varepsilon_e = -\left(1-\nu_1-2\nu_1^2\right) \frac{HM}{E_1}. \quad (2.25)$$

Врахування пружних властивостей самого індентора та стислості ядра деформації під ним стає суттєвим при дослідженні твердих та надтвердих керамічних матеріалів та тугоплавких сполук.

Для металевих матеріалів кут γ_2 між віссю пірамідального відбитку та його гранню слабо перевищує кут індентора γ_1 . При цьому величина пружної деформації ε_e не перевищує 0,5 % і основний внесок в загальну деформацію має пластична складова деформації ε_p .

2.7 Випробування зносостійкості

Дослідження зносостійкості зразків проводились на машині тертя 2070 СМТ-1 за схемою «диск-колодка» (рис. 2.8).

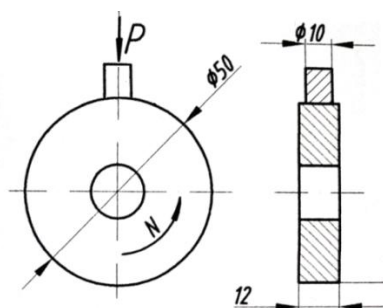


Рис. 2.8. Схематичне зображення пари тертя «диск-колодка»

Під час проведення експерименту встановлено такі характеристики матеріалів як: коефіцієнт тертя і лінійний знос. Випробовування проводились за схемою «диск-колодка» (рис. 2.8), в умовах сухого тертя при навантаженні 30 Н/см^2 , швидкості тертя $0,5 \text{ м/с}$, зі шляхом тертя $L=600 \text{ м}$. Як контр тіло використано диск із товщиною 12 мм та діаметром 50 мм з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, що має твердість по Брінелю $\text{HB } 179$ [119].

РОЗДІЛ 3

МЕХАНІЧНЕ ЛЕГУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

В цьому розділі вивчено вплив енергетичних умов МЛ в планетарному та атриторному млинах, а також вплив середовища легування на кінетику процесу сплавоутворення, морфологію порошків сплавів. За результатами досліджень, визначено оптимальний спосіб МЛ, середовище та закономірності сплавоутворення у багатокомпонентних металевих системах.

3.1 Вплив енергетичних умов та середовища механосинтезу на процес формування твердих розчинів у сплавах системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti

3.1.1 Вплив енергетичних умов на кінетику процесу сплавоутворення в системі Al-Cu-Ni-Fe-Ti під час МЛ

На прикладі багатокомпонентної еквіатомної системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti вивчено вплив енергетичних умов обробки на процес сплавоутворення в атриторному та планетарному млинах (середовище – спирт).

При швидкості обертання імPELLера – 450 об./хв, процес механічного легування в атриторному млині не проходить, в зв'язку з невеликою швидкістю розмольних тіл і малою кінетичною енергією, якою вони володіють. Протягом 10 год обробки відбувається лише процес розкатування частинок порошку та їх нашарування з утворенням конгломерату лускоподібної форми з шаруватою структурою (рис. 3.1 а) і розміром частинок в діапазоні від 5 до 60 мкм та середнім значенням 32 мкм в діаметрі розраховані за методикою, яка представлена підрозділ 2.4.1. Про відсутність проходження процесу сплавоутворення також свідчать результати рентгенівського фазового аналізу (рис. 3.2 а). Порівнюючи дифрактограми суміші вихідних порошків та порошку після обробки в атриторному млині протягом 10 і 26 год, встановили, що дифракційні максимуми усіх складових

компонентів суміші порошків присутні в дифракційних спектрах, а їх положення не змінюється, отже це вказує на відсутність їх взаємної розчинності. До того ж, як після 10 год так і 26 год обробки, спостерігається значне зниження інтенсивності дифракційних максимумів компонентів суміші та їх розширення у порівнянні з вихідним станом, що є наслідком подрібнення кристалічної структури та накопичення значної кількості дефектів кристалічної структури в процесі пластичної деформації під час механічної обробки.

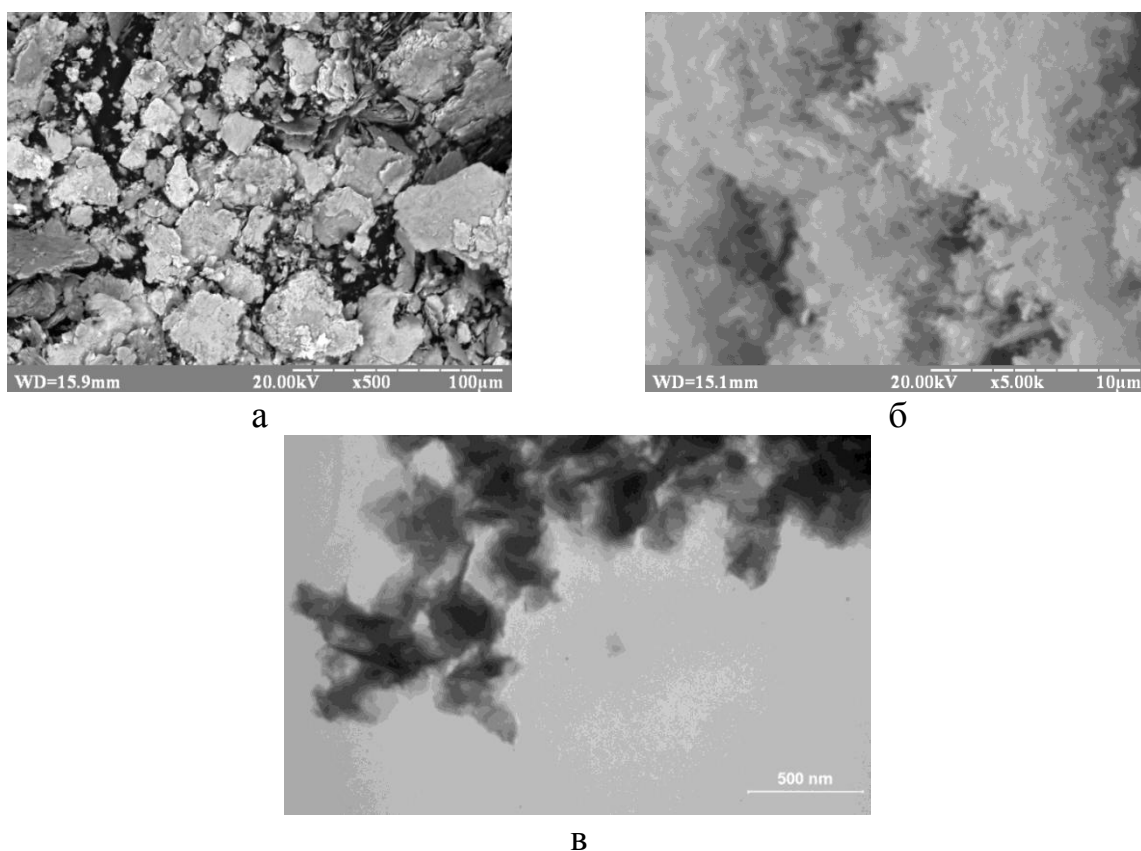


Рис. 3.1. Морфологія порошкової суміші Al-Cu-Ni-Fe-Ti еквіатомного складу після обробки в атриторному млині (середовище – спирт): а) СЕМ зображення після 10 год при швидкості 450 об./хв; б) СЕМ зображення після 26 год при швидкості 1400 об./хв; в) ПЕМ зображення після 26 год при швидкості 1400 об./хв

Збільшення швидкості обертання імPELLера до 1400 об./хв приводить до інтенсифікації процесу подрібнення суміші порошків. Після 10 год МЛ

спостерігається значне розмиття і зменшення інтенсивності дифракційних максимумів від всіх компонентів порошкової суміші, особливо на великих брегівських кутах, та майже повне зникнення інтерференцій від Al (рис. 3.2 б).

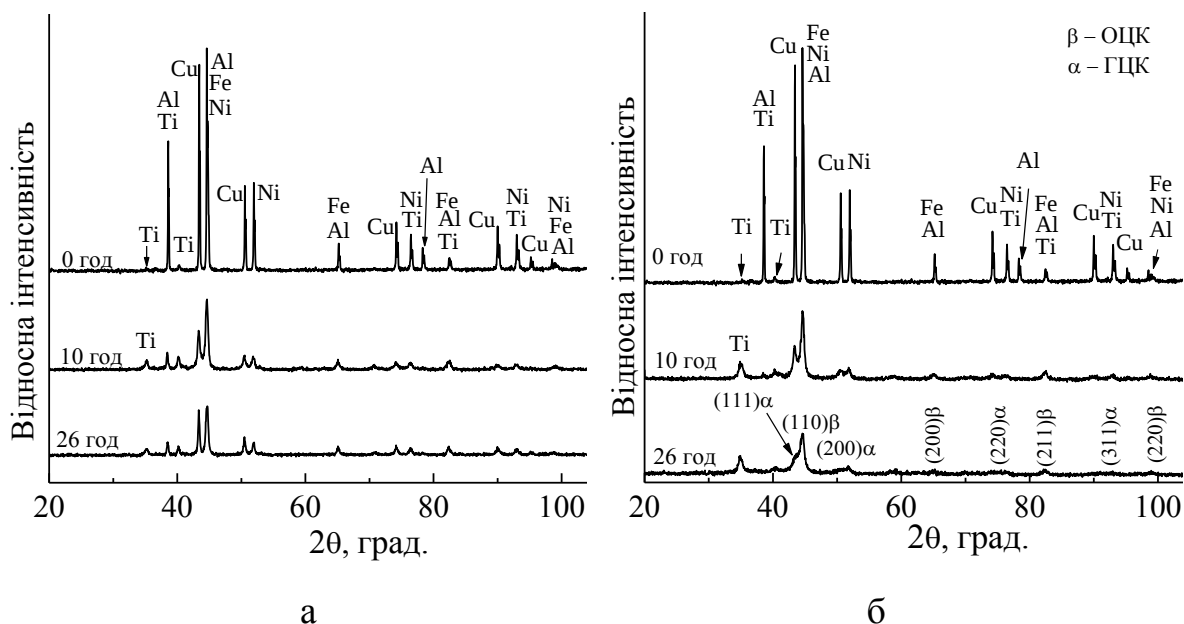


Рис. 3.2. Спектри рентгенівської дифракції еквіатомної суміші порошків системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti на різних етапах обробки в атриторному млині (середовище – спирт): а) 450 об./хв; б) 1400 об./хв

Збільшення часу МЛ до 26 год приводить до зникнення з дифракційного спектра тільки ліній Al, для максимумів від інших компонентів спостерігається ще більше розмиття, порівняно з 10 год обробки та зменшення інтенсивності майже до повного їх зникнення на великих брегівських кутах. Процес сплавоутворення при даних умовах МЛ активується, але протікає дуже повільно і не завершується протягом 26 год легування.

Порошок після 26 годин обробки в атриторному млині має дисперсну структуру з розміром частинок менше 500 нм (рис. 3.1 в), які утворюють конгломерати з розміром до 1 мкм (рис. 3.1 б).

Механічне легування суміші порошків еквіатомного складу системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti в планетарному млині (середовище – спирт) у порівнянні з

атритором протікає значно швидше, про що свідчать дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 3.3) – за 20 год МЛ відбувається формування сплаву, який складається з твердого розчину з ОЦК структурою (β -фаза).

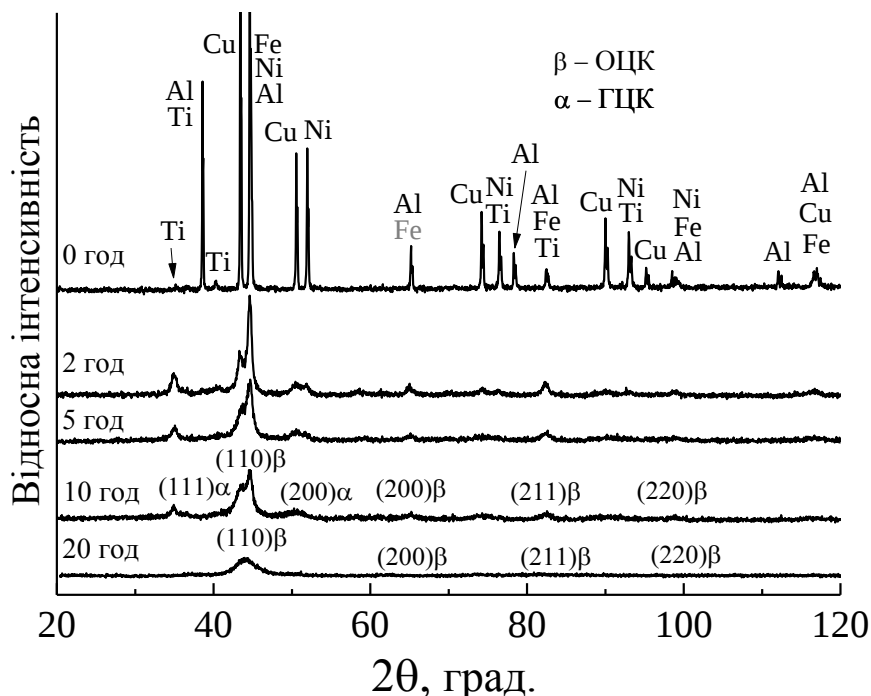


Рис. 3.3. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомної системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti (середовище – спирт)

На початковій стадії МЛ відбувається подрібнення порошку із одночасним холодним зварюванням частинок, через інтенсивну пластичну деформацію під час дії розмольних тіл на порошок. Це призводить до формування більших за розміром частинок в початковий період процесу МЛ (рис. 3.4. а), оскільки швидкість процесу зварювання переважає над швидкістю процесу подрібнення. Після 0,5 год обробки в планетарному млині утворюються частинки композиту лускоподібної форми з середнім діаметром 31 мкм і товщиною ≥ 5 мкм. Вже після 5 год МЛ частинки порошку мають середній розмір близько 6 мкм в діаметрі та товщину до 1 мкм (рис. 3.4 б). Зі збільшенням часу обробки в планетарному млині фракційний склад порошку не змінюється (рис. 3.4 в). Це свідчить про встановлення рівноваги між процесами подрібнення та холодного

зварювання частинок [96, 97, 99, 100]. 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 (полегшенню проходження процесу легування) між різними складовими порошкової суміші, за рахунок збільшення площі контакту між складовими і підвищення ступеня дефектності кристалічної структури.

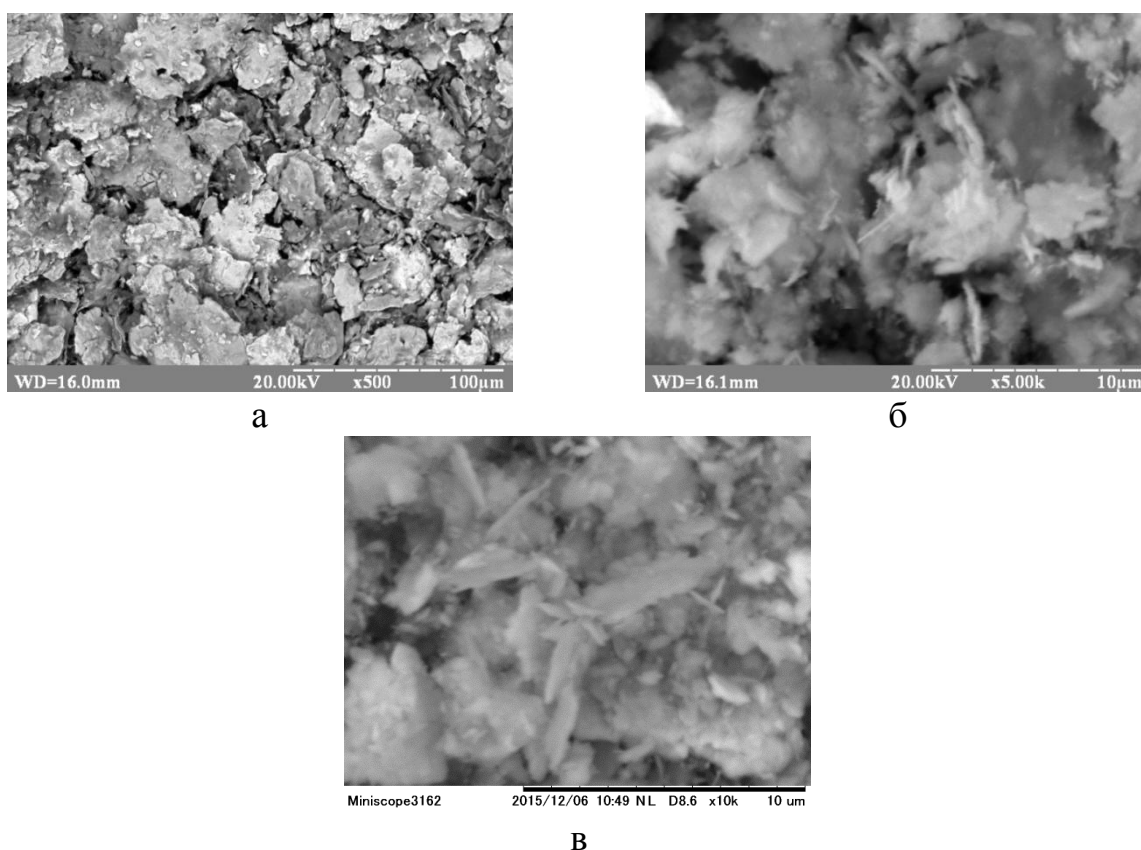


Рис. 3.4. СЕМ зображення морфології порошку системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti еквіатомного складу після обробки в планетарному млині (середовище – спирт) після: а) 0,5 год; б) 5 год; в) 20 год

Більш швидкий процес сплавоутворення в планетарному млині, порівняно з атриторним може бути пов'язаний з складною траєкторією руху розмольних тіл, великими швидкостями обертання розмольних стаканів та більшою кінетичною енергією куль, що подрібнюють порошок, а отже вищою інтенсивністю обробки. За літературними даними встановлено, що на кінетику легування впливає велика кількість факторів, починаючи від типу

млина і умов отримання порошку [96], тому моделювання процесу МЛ є дуже складним завданням. Автори роботи [120] зазначають, що час необхідний для МЛ залежить від величини енергії, яка передається за одиницю часу порошку і розмольним тілам в процесі легування, тобто від енергонапруженості процесу легування, а отже в даному випадку залежить від конкретних апаратних і експлуатаційних параметрів млинів. Наприклад, в роботі [121] зазначається, що інтенсивність обробки в вібраційному млині проходить в $5\cdot 7\cdot 10^2$ разів інтенсивніше, ніж у атриторному млині (контролювали товщину ламелей – шарів компонентів та твердість порошку), а отже вібраційний млин є більш енергетичним порівняно з атриторним. Це може бути пов'язано з такими параметрами, як, швидкість руху куль, кінетичною енергією удару куль, частотою ударів та енергетикою млинів. Дослідниками Є. Гаффетом (E. Gaffet) та М. Абделауї (M. Abdellaoui) в ряді робіт наведено розрахунки енергетичних параметрів обладнання для проведення процесу МЛ. В роботах [122, 123] вони приводять значення розрахованих енергетичних параметрів для атриторного, планетарного та вібраційного млинів (табл. 3.1). З чого можемо зробити висновок, що планетарний млин, як і вібраційний змішувач мають вищі енергетичні характеристики ніж атриторний млин, що пояснює більшу кінетику сплавоутворення в планетарному млині, порівняно з атриторним під час МЛ сплаву AlCuNiFeTi в даній роботі.

Таблиця 3.1. Порівняння значення швидкості руху куль, кінетичної енергії, частоти зіткнень куль та потужності атриторного, планетарного та вібраційного млинів [122, 123]

Параметр	Атритор	Вібраційний млин (SPEX)	Планетарний млин (Pulverisette 5)
Швидкість куль, м/с	0-0,8	<3,9	2,5-4
Кінетична енергія, 10^{-3} Дж/удар	<10	<120	10-400
Частота зіткнень, Hz	>1000	200	~100
Потужність, Вт/г/куля	<0,001	<0,24	0,01-0,8

Також у порошках після обробки в атриторному млині рівень внутрішніх напружень менше, порівняно із механічно-легованими порошками сплавів у планетарному млині. Підтвердженням цьому є дифракційні спектри порошоків після обробки в атриторному млині, які мають більшу інтенсивність та менше розширення. Це можна пояснити можливістю релаксації частини внутрішніх напружень та дефектів кристалічної ґратки через вихід дислокацій на поверхню частинок порошку в зв'язку із їх нанорозмірністю. В свою чергу, зниження щільності дефектів в об'ємі матеріалу приводить до зменшення коефіцієнту дифузії в даних сплавах і зменшення кінетики процесу сплавоутворення [99, 100].

3.1.2 Вплив середовища на кінетику процесу сплавоутворення в системі Al-Cu-Ni-Fe-Ti під час легування в планетарному млині

Процес механічного легування в планетарному млині у середовищі бензину, відрізняється від МЛ у середовищі спирту. Як і під час обробки в середовищі спирту, на початкових стадіях МЛ в бензині відбувається збільшення розміру частинок порошкового композиту до 100 мкм в результаті їх холодного зварювання (рис. 3.5 а), що проявляється вже через 0,5 год МЛ. Збільшення часу обробки приводить до наклепу частинок порошку, в результаті чого підвищується їх твердість і процес руйнування порошкових частинок переважає над процесом холодного зварювання. Частинки мають розміри від 1 до 20 мкм зі середнім значенням 11 мкм (рис. 3.5 б).

Мікроструктури поперечного перерізу частинки порошкового композиту після 0,5 год та сплаву після 2 год МЛ зображено на (рис. 3.6). Після 0,5 год МЛ, частинки мають неоднорідну структуру і складаються із шаруватої (ламелярної) структури з чіткою межею розподілу між шарами (компонентами шихти). Через 2 год МЛ мікроструктура частинок стає оптично однорідною і при збільшеннях скануючого електронного мікроскопу

не можливо виявити неоднорідність в об'ємі частинки порошку, що є свідченням розчинення компонентів суміші порошків один в одному.

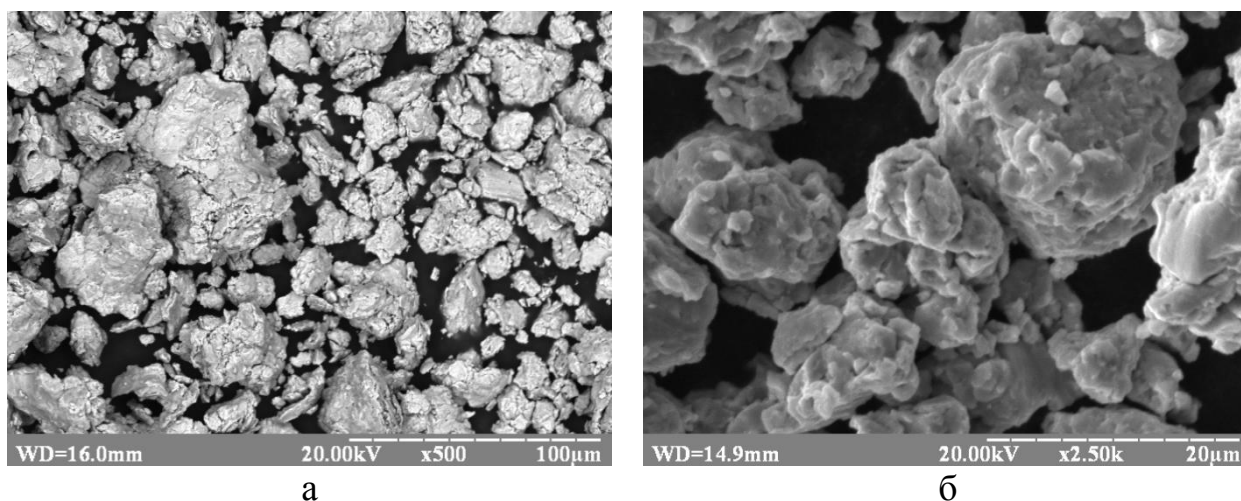


Рис. 3.5 СЕМ зображення морфології порошку системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti еквіатомного складу після обробки в планетарному млині (середовище – бензин): а) 0,5 год; б) 15 год

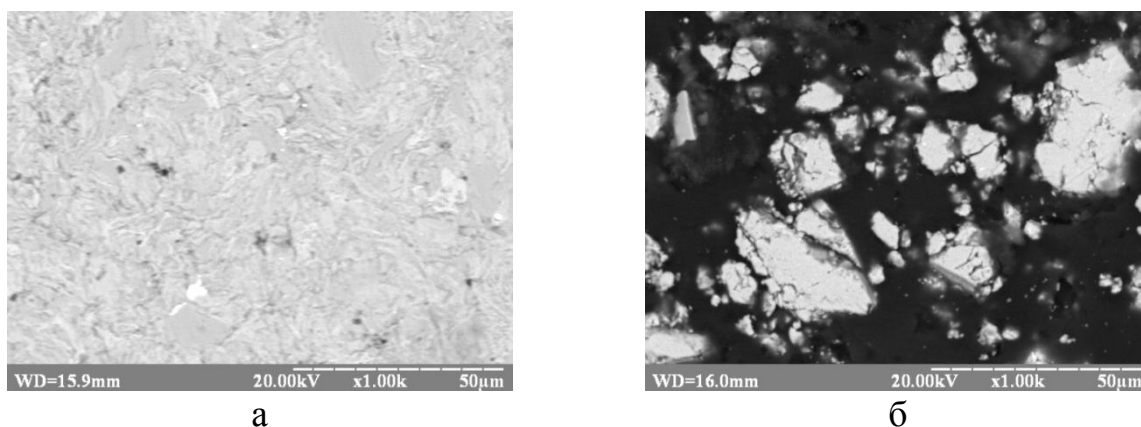


Рис. 3.6 СЕМ зображення мікроструктури порошку системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti еквіатомного складу після обробки в планетарному млині (середовище – бензин): а) 0,5 год; б) 2 год

Хімічний склад (табл. 3.2) в усіх частинках порошку практично однаковий, що встановлено за допомогою точкового EDX аналізу (вимірювання проводились у різних частинках порошку з поверхні – зони збудження діаметром від 1 до 2 мкм).

Таблиця 3.2. Хімічний склад частинок порошку сплаву AlCuNiFeTi після обробки в планетарному млині (середовище – бензин) після 2 год МЛ

Елемент \ Вміст, ат.%	Точка			
	1	2	3	4
Al	19,60	21,98	18,47	19,02
Cu	17,39	19,34	20,56	22,35
Ni	25,08	18,68	22,33	19,62
Fe	14,99	22,85	18,84	17,89
Ti	22,94	17,15	19,8	21,12

Процес сплавоутворення у середовищі бензину, порівняно із МЛ в середовищі спирту, протікає значно інтенсивніше. Про це свідчать результати рентгенофазового аналізу: після 2 год МЛ в дифракційному спектрі (рис. 3.7) присутні лише максимуми (110) та (211) від сформованого твердого розчину із ОЦК-решіткою (β -фаза), а дифракційні максимуми від складових суміші порошку відсутні, як на великих, так і на малих бреггівських кутах.

Параметр кристалічної решітки a для ОЦК-твердого розчину, розрахований за положенням центру маси максимуму (211) β , становить 0,2899 нм. Збільшення часу МЛ до 5 та 15 год не приводить до зміни фазового складу, при цьому відбувається зменшення інтенсивності дифракційних максимумів, що свідчить про подрібнення кристалічної структури та збільшення величини внутрішніх напружень [64, 124-127]. Так після 5 год МЛ розмір кристалітів складав близько 40 нм, а параметр кристалічної ґратки ОЦК-твердого розчину становив 0,2912 нм. Після 15 год МЛ розмір кристалітів зменшився до значення близького до 20 нм. Параметр a періоду кристалічної ґратки ОЦК твердого розчину після 15 год МЛ становить 0,2914 нм. Незмінне значення періоду кристалічної ґратки після 5 та 15 год МЛ (рис. 3.8), свідчить про завершення процесу МЛ протягом 5 год легування та повне взаємне розчинення компонентів суміші.

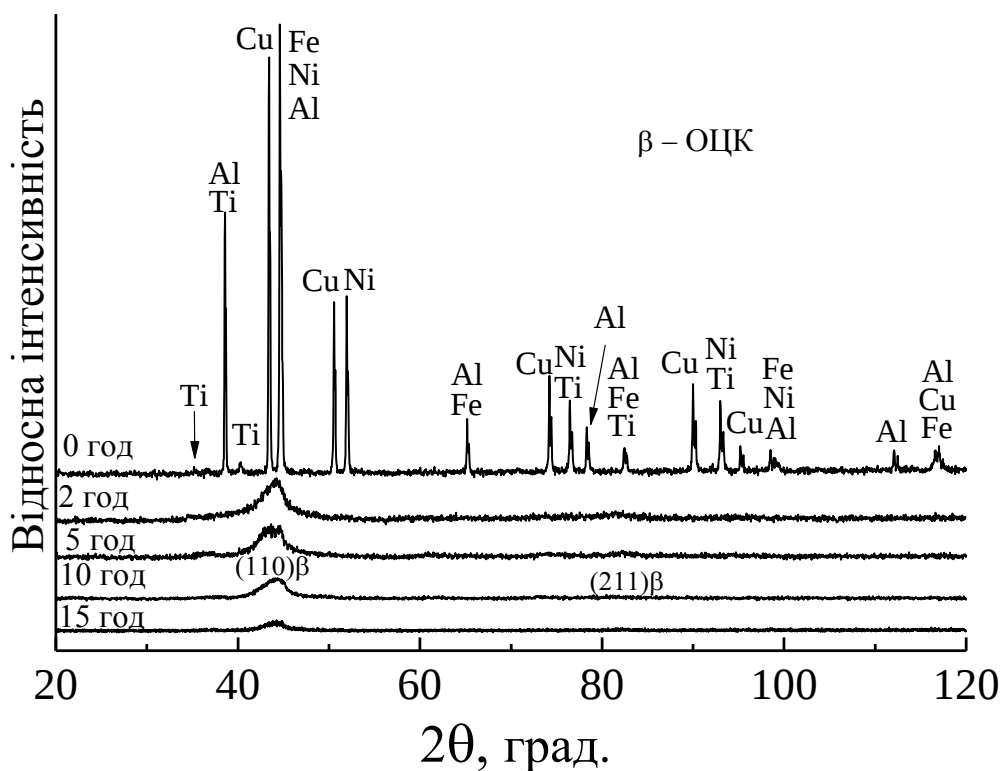


Рис. 3.7. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомної системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti (середовище – бензин)

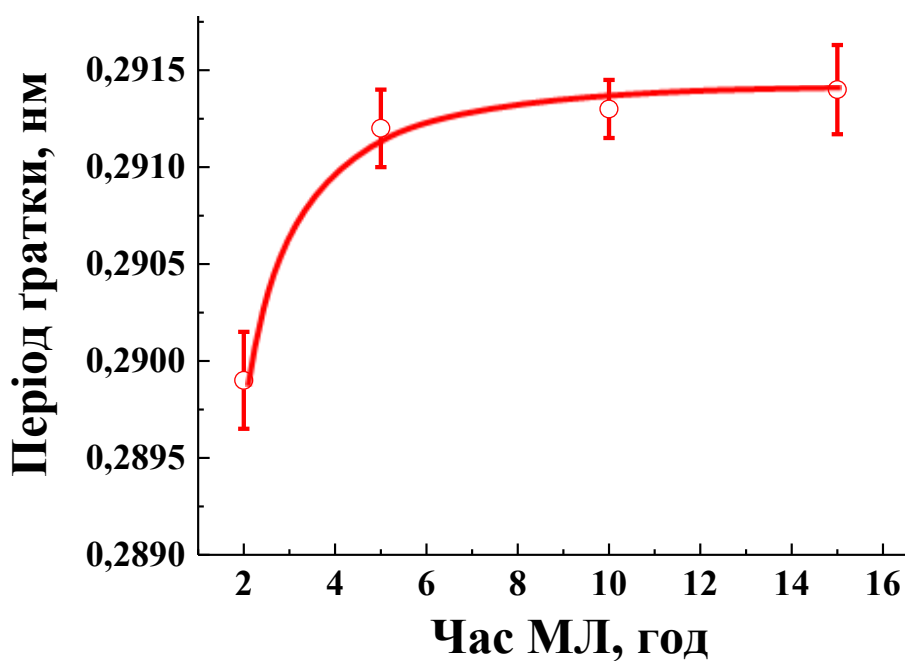


Рис. 3.8. Зміна періоду кристалічної ґратки ОЦК твердого розчину у сплаві AlCuNiFeTi під час МЛ в середовищі бензину

Однорідний розподіл усіх компонентів по об'єму порошку сплаву (рис. 3.9), як і в AlCuNiFeTi сплаві, отриманому в середовищі спирту, свідчить про проходження процесу сплавоутворення та розчинення компонентів один в одному.

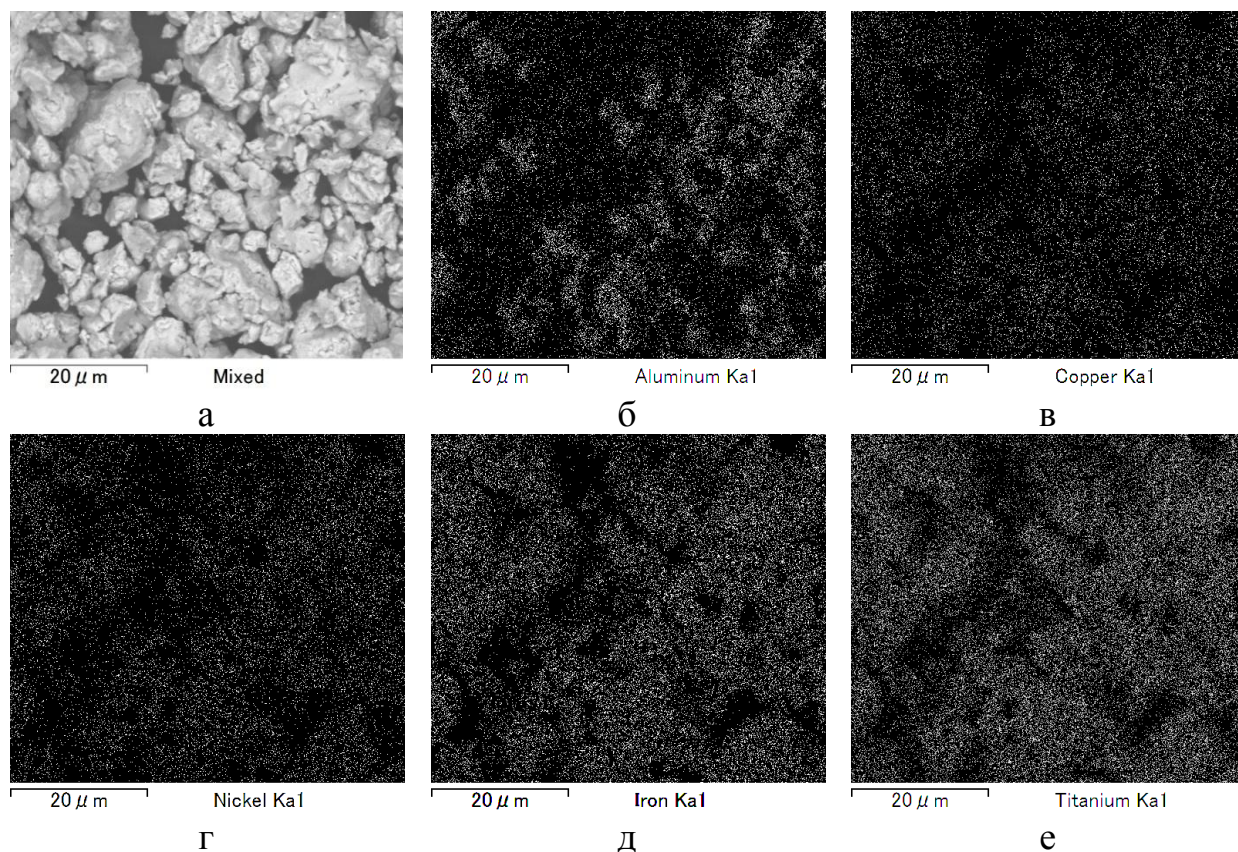


Рис. 3.9 Мікроструктури AlCuNiFeTi сплаву після 15 год МЛ в планетарному млині (середовище – бензин): а) у відбитих електронах та в характеристичному випромінюванні: б) Al- $K_{\alpha 1}$; в) Cu- $K_{\alpha 1}$; г) Ni- $K_{\alpha 1}$; д) Fe- $K_{\alpha 1}$; е) Ti- $K_{\alpha 1}$

Більш швидкий процес сплавоутворення у середовищі бензину може бути пов'язаний із тим фактом, що спирт більше інтенсифікує процес подрібнення, порівняно з процесом зварювання, про що свідчить висока дисперсність порошку, як у атриторному, так і в планетарному млині в середовищі спирту рис. 3.1(б,в), 3.4(в). Тобто більша частина енергії, яка передається від розмольних тіл до порошку витрачається на руйнування часинок [96]. В той час, як, частинки порошку після МЛ у планетарному

млині в середовищі бензину мають значно більший розмір, що свідчить про інтенсивне зварювання частинок порошку і більшу кількість енергії, що витрачається на сплавоутворення. Дане явище може бути охарактеризоване тим, що дані ПАР по різному взаємодіють із металами, тобто спирт краще змочує метали та має кращу розклинюючу дію на тріщину, ніж бензин, що і сприяє інтенсивнішому подрібненню під час МЛ.

Різний вплив середовища спирту та бензину на подрібнення також може бути пов'язаний з тим, що молекула спирту (C_2H_5OH) в своєму складі містить 9 атомів в той час, як бензин складається з великої кількості вуглеводнів алканів, гептану, ароматичних вуглеводнів та ін.. Молекули цих речовин містять більшу кількість атомів, а отже значно більші за молекулу етилового спирту, через що вони гірше проникатимуть в тріщини, що формуються у порошках під час МЛ, чим будуть чинити меншу розклинюючу дію в тріщинах. Це сприятиме заліковуванню тріщин (їх змиканню), а отже процес подрібнення в бензині проходить менш інтенсивно.

Іншим фактором, що може впливати на кінетику сплавоутворення є теплоємність. У бензину 2,05 кДж/(кг·К), а у спирту 2,47 кДж/(кг·К) [128], тобто в бензині процес поглинання теплової енергії в точках контакту під час ПД менший. Це приводить до більш високого локального нагріву контактів частинок і їх плавлення, а також підвищення дифузійної активності атомів металів.

3.2 Вплив складових системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr на формування структури та фазового складу

Зважаючи на обмежений характер відомостей про формування структури та фазового складу багатокомпонентних високоентропійних сплавів та послідовність розчинення елементів під час механічного легування (МЛ) вивчено етапи фазових та структурних перетворень при додаванні компонентів порошкових сумішей системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr в процесі МЛ.

Процес МЛ проводили у системах Cu-Ni, Cu-Ni-Al, Cu-Ni-Al-Fe і Cu-Ni-Al-Fe-Cr в планетарному млині, у середовищі бензину.

3.2.1 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni еквіатомного складу в процесі МЛ

На рис. 3.10 наведено спектри рентгенівської дифракції Cu-Ni порошку на різних стадіях МЛ. Дифракційна картина вихідної порошкової суміші представляє максимуми, що відповідають чистим компонентам. В початковий період МЛ сплаву CuNi (0,5 год) відбувається значне подрібнення зеренної структури частинок порошку, взаємне розчинення компонентів та початок формування твердого розчину заміщення [99, 100]. Про це свідчить зменшення інтенсивності дифракційних максимумів від Cu і Ni, їх значне розширення та перекриття (злиття) в спектрах рентгенівської дифракції порівняно із вихідною сумішшю порошків (рис. 3.10). Після 1 год МЛ однорідний твердий розчин з ГЦК кристалічною ґраткою формується остаточно, тому що період його кристалічної решітки, який складає 0,3602 нм, практично не змінюється при збільшенні часу обробки. Зі збільшенням часу МЛ дифракційні максимуми мають загальну тенденцію до розширення із зменшенням їхньої інтенсивності, що є наслідком диспергування зеренної структури порошків до нанокристалічної за рахунок безперервної динамічної рекристалізації [124-127, 129] в процесі інтенсивної пластичної деформації при високоенергетичній обробці в планетарному млині.

При цьому за 5 год МЛ відбувається формування конгломератів з розміром від 2 мкм до 25 мкм (рис. 3.11) із середнім розміром частинок порошку 4 мкм.

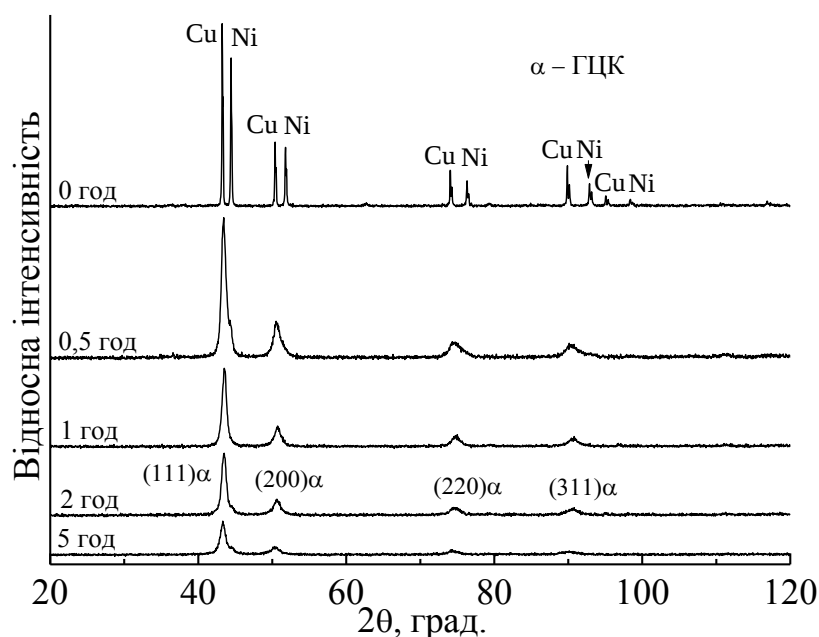


Рис. 3.10. Спектри рентгенівської дифракції еквіатомного CuNi сплаву на різних етапах МЛ в планетарному млині у середовищі бензину

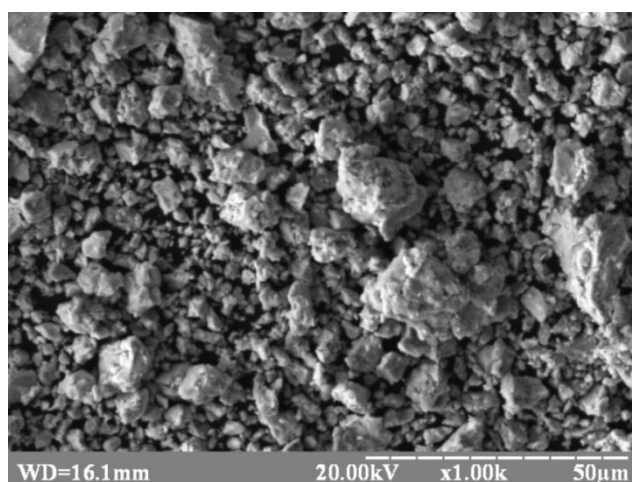


Рис. 3.11. СЕМ зображення морфології порошку CuNi сплаву після 5 год МЛ в планетарному млині в середовищі бензину

3.2.2 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni-Al еквіатомного складу в процесі МЛ

Через 0,5 години розмелу у планетарному млині трикомпонентної Cu-Ni-Al суміші порошоків в спектрі рентгенівської дифракції (рис. 3.12) спостерігається значне розширення та зменшення інтенсивності максимумів Al, Cu і Ni. При цьому, інтенсивність максимумів Al зменшується швидше

серед трьох елементів, а максимуми Cu і Ni зміщуються в бік менших кутів, (особливо Cu), що викликано розчиненням атомів Al в цих компонентах. Зі збільшенням часу МЛ до 1 год, максимуми від компонентів суміші зникають і в дифракційному спектрі виникає система ліній, що відповідає упорядкованому ОЦК-твердому розчину. Параметр ґратки ОЦК-твердого розчину $a = 0,2909$ нм. Після 2 год МЛ параметр ґратки зменшується до $a = 0,2907$ нм, що може бути пов'язано з повним взаємним розчиненням елементів, які мають різні атомні радіуси. При продовженні процесу МЛ фазовий склад сплаву не змінюється, параметр решітки також залишається без змін, але відбувається подальше подрібнення структури, про що свідчить зменшення інтенсивності та значне кутове розмиття дифракційних максимумів [124-127]. За п'ять год МЛ майже всі дифракційні максимуми ОЦК-твердого розчину зникають, залишається лише максимум першого порядку відбиття - $(110)\beta$, значне розширення та зменшення інтенсивності якого вказує на формування рентгеноаморфної фази (часткову аморфізацію твердого розчину) [66]. Розмір частинок конгломерату після 5 год МЛ становить від 2 до 40 мкм, а середнє значення – 9 мкм (рис. 3.13).

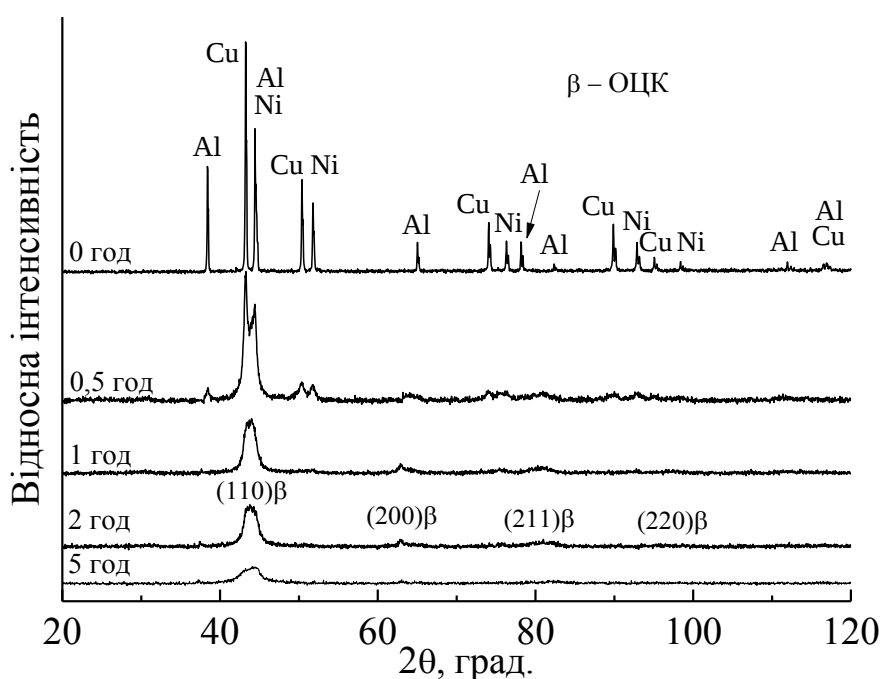
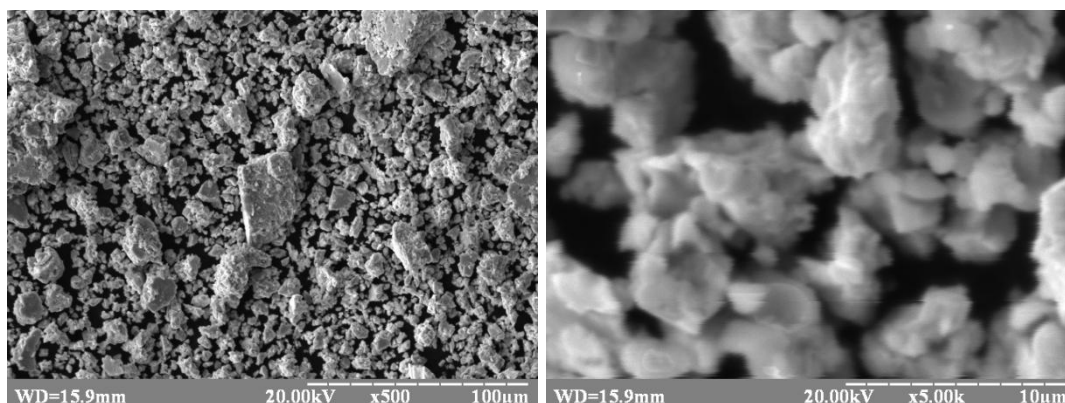


Рис. 3.12. Спектри рентгенівської дифракції еквіатомного CuNiAl сплаву на різних етапах МЛ в планетарному млині у середовищі бензину



а

б

Рис. 3.13. СЕМ зображення морфології порошку CuNiAl сплаву після 5 год МЛ в планетарному млині в середовищі бензину: а) збільшення $\times 500$; б) збільшення $\times 2500$

3.2.3 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni-Al-Fe еквіатомного складу в процесі МЛ

Вже через 0,5 год МЛ суміші порошків системи Cu-Ni-Al-Fe, максимуми, що належать Al, практично зникають зі спектра рентгенівської дифракції (рис. 3.14). Крім того, спостерігається суттєва зміна у формі інтерференційних максимумів Cu, Ni та Fe – їх розширення та зменшення інтенсивності, що свідчить про значне подрібнення зеренної структури порошку, високий рівень внутрішніх мікронапружень та велику концентраційну неоднорідність у зв'язку з початком формування ОЦК-твердого розчину заміщення на основі Fe, система ліній якого виникає в дифракційному спектрі через 1 год МЛ. При цьому, в спектрі залишаються ледве помітні максимуми, що належать Ni. Через 2 год в дифракційному спектрі спостерігаються лише максимуми ОЦК-твердого розчину (β -фази), які мають зменшену інтенсивність та значне кутове розширення, що є ознакою формування наноструктурного стану. Параметр ґратки ОЦК-твердого розчину становить 0,2896 нм. Значне розширення максимуму першого порядку відбиття в дифракційному спектрі після 5 год МЛ вказує на формування рентгеноаморфної фази (часткову аморфізацію твердого

розчину). Помітні варіювання кривизни (викривлення) дифракційного профілю є ознакою наявності нанокристалічної складової поряд з рентгеноаморфною фазою, в частково аморфізованому порошковому сплаві [130].

Після 5 год МЛ розмір частинок знаходиться в діапазоні від 2 до 45 мкм зі середнім значенням 14 мкм (рис. 3.15).

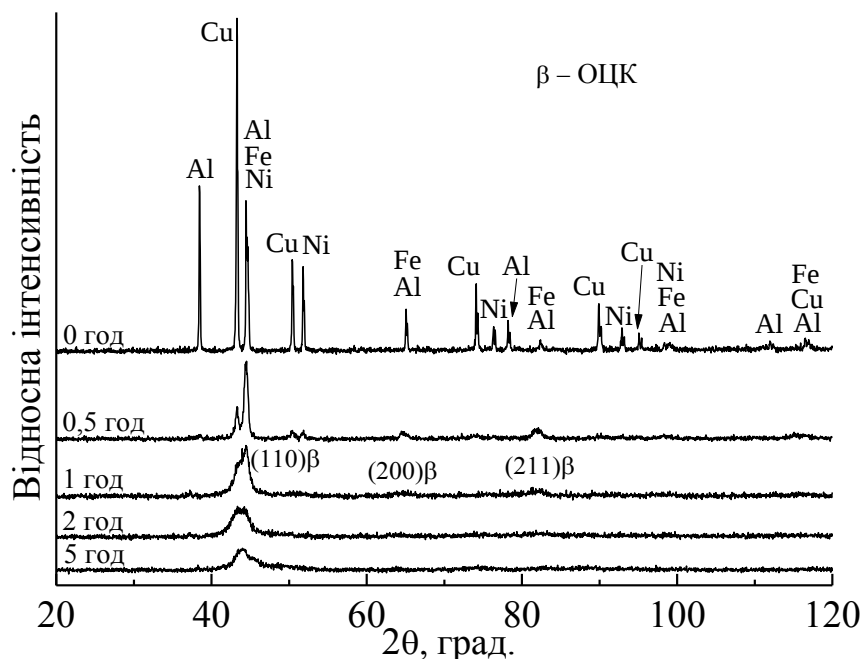


Рис. 3.14. Спектри рентгенівської дифракції еквіатомного CuNiAlFe сплаву на різних етапах МЛ в планетарному млині у середовищі бензину

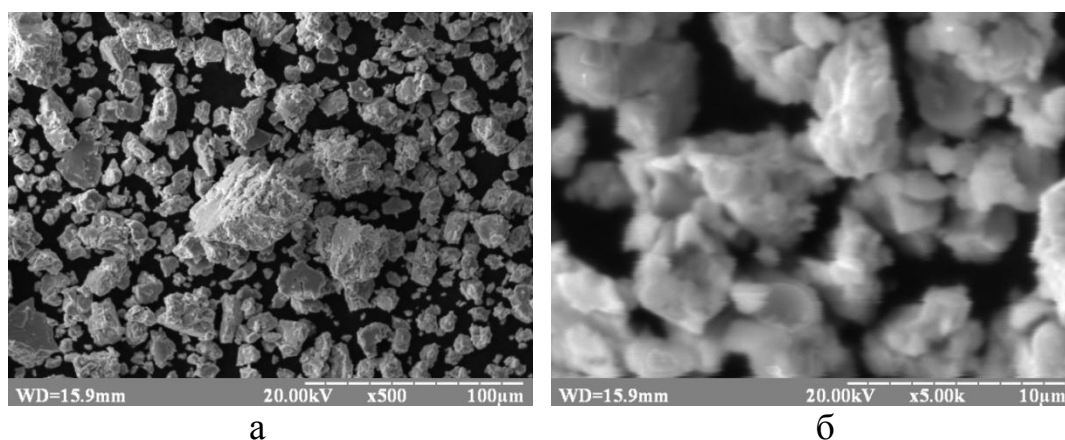


Рис. 3.15. СЕМ зображення морфології порошку сплаву CuNiAlFe після 5 год МЛ в планетарному млині в середовищі бензину: а) збільшення $\times 500$; б) збільшення $\times 2500$

3.2.4 Фазові та структурні перетворення в системі Cu-Ni-Al-Fe-Cr еквіатомного складу в процесі МЛ

Після 0,5 годин МЛ п'ятикомпонентної CuNiAlFeCr суміші порошків, максимуми, що належать Al, як і у випадку три- та чотирьохкомпонентного сплаву, зникають зі спектрів рентгенівської дифракції значно швидше у порівнянні з максимумами, що належать іншим елементам (рис. 3.16). Це пов'язано з тим, що Al, завдяки низькій температурі плавлення, першим розчиняється в інших елементах, які містяться в суміші. Розчинення Al також підтверджується за допомогою СЕМ аналізу структури частинок порошків.

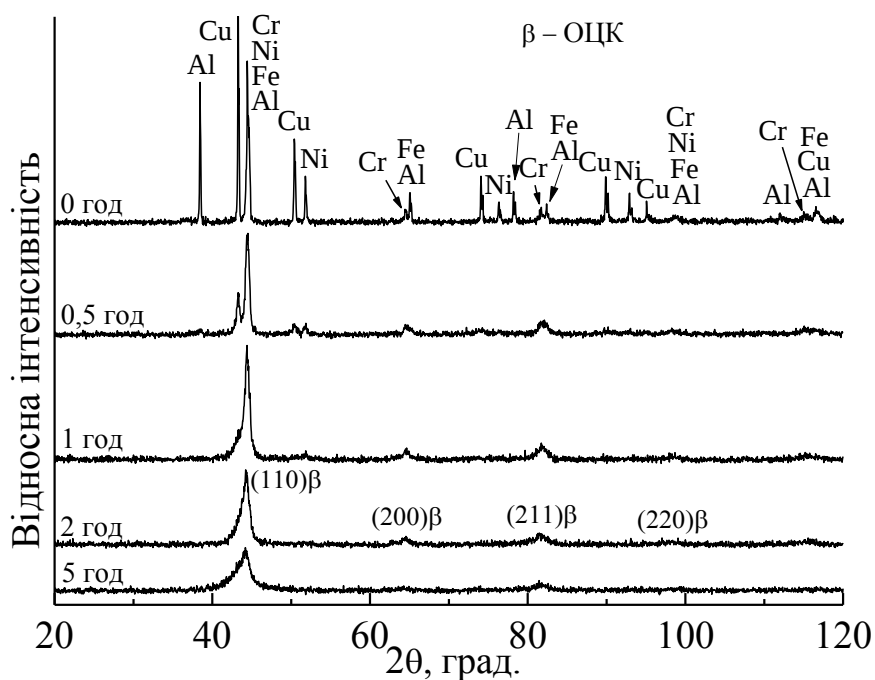


Рис. 3.16. Спектри рентгенівської дифракції еквіатомного CuNiAlFeCr сплаву на різних етапах МЛ в планетарному млині у середовищі бензину

Після 0,5 годин МЛ у структурі частинок можливо розрізнити лише 4-и із 5-и складових, а саме: Cu, Ni, Fe та Cr (рис. 3.17 а). Вже на початковій стадії МЛ (0,5 год) лінії Cu, Ni, Fe та Cr мають настільки сильне розмиття та малу інтенсивність, що на великих кутах дифракції виявити їх дуже складно. Крім того, спостерігається накладання (перекривання) сусідніх рефлексів. Значне розмиття ліній та зменшення їх інтенсивності вказує на значне

мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 3.3), показують, що точковий хімічний склад частинок порошку ще не є однорідним.

Таблиця 3.3. Хімічний склад частинок порошку системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr на різних етапах МЛ в планетарному млині в середовищі бензину

Хімічний елемент	Номінальний склад системи, ат. %	Вміст елементу, ат. %			
		0,5 год	1 год	2 год	5 год
Al	20	10,17	17,2	21,07	18,05
Cr	20	6,14	44,87	19,43	22,03
Fe	20	9,7	5,28	17,82	19,61
Ni	20	44,37	22,61	24,01	18,94
Cu	20	29,62	10,04	17,67	21,37

Зі збільшенням часу МЛ до 2 годин в дифракційному спектрі спостерігаються лише максимуми ОЦК-твердого розчину (β -фази), які зазнають значного зменшення інтенсивності та розширення, що свідчить про подальше подрібнення структури до нанокристалічної, викривлення решітки та підвищення рівня внутрішніх мікронапружень. При цьому параметр ґратки ОЦК-твердого розчину (β -фази) збільшується та складає $a = 0,2894$ нм. Збільшення періоду кристалічної ґратки може бути пов'язано з інтенсивним розчиненням атомів Al з найбільшим атомним радіусом (серед складових даного сплаву) на початковому етапі МЛ, що призвело до стрімкого збільшення параметру ґратки (рис. 3.18) [103, 104].

Структура частинок стає однорідною і при збільшенні скануючого електронного мікроскопа неможливо зафіксувати відмінності або неоднорідності в розподілі елементів у частинках порошку (рис. 3.17 в). Але, при дослідженні точкового хімічного складу частинок встановлено, що на даному етапі МЛ розподіл елементів не є повністю однорідним, і відхилення концентрації елементів від номінального складу (20 ат. %) може досягати до 4 ат. % (табл. 3.3).

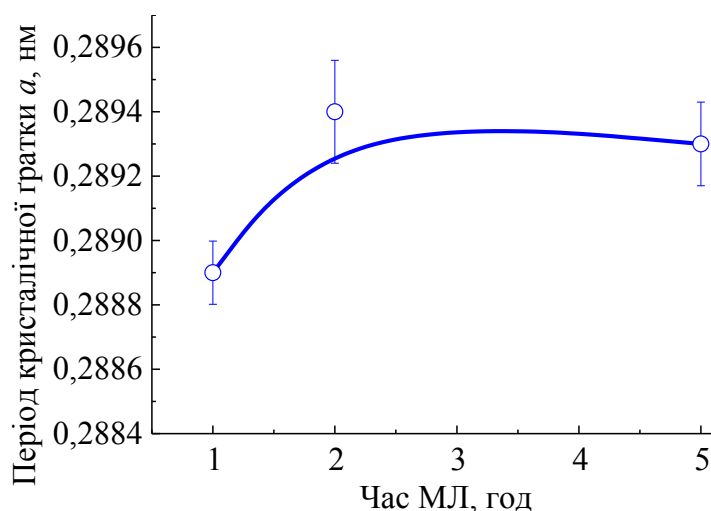


Рис. 3.18. Зміна періоду кристалічної ґратки ОЦК твердого розчину у сплаві CuNiAlFeCr під час МЛ в середовищі бензину

За 5 год обробки в планетарному млині в частинках порошку формується однорідна структура, без чітко виражених границь між компонентами сплаву (рис. 3.17 г), що підтверджує завершення процесу формування сплаву [64].

Про повне проходження процесу сплавоутворення, також, свідчить точковий хімічний аналіз за яким встановлено, що відхилення концентрації складових в різних точках частинки порошку і на різних частинках порошку не перевищує відхилення від номінального хімічного складу більше ніж на 2 ат. % (табл. 3.3). Однорідний розподіл всіх складових по об'єму усіх частинок порошку також підтверджено за допомогою дослідження в характеристичному випромінюванні поелементного розподілу складових у порошку (рис.3.19). Аналогічне явище рівномірного розподілу елементів в об'ємі порошку багатокомпонентної металевої системи із відхиленням від теоретичного вмісту не більше ніж на 2 ат. % зафіксували також, автори роботи [66].

Розчинення елементів з найнижчою дифузійною активністю (Fe та Cr) в кінці процесу МЛ (5 год), приводить до зменшення періоду кристалічної ґратки ОЦК-твердого розчину (β -фази) який складає $a = 0,2893$ нм. Незначна

зміна періоду гратки порівняно з 2 год МЛ, також свідчить про повне розчинення усіх складових у сплаві і завершення процесу сплавоутворення.

Розмір частинок конгломерату після 5 год МЛ становить від 1 до 50 мкм з середнім значенням 14 мкм (рис. 3.20).

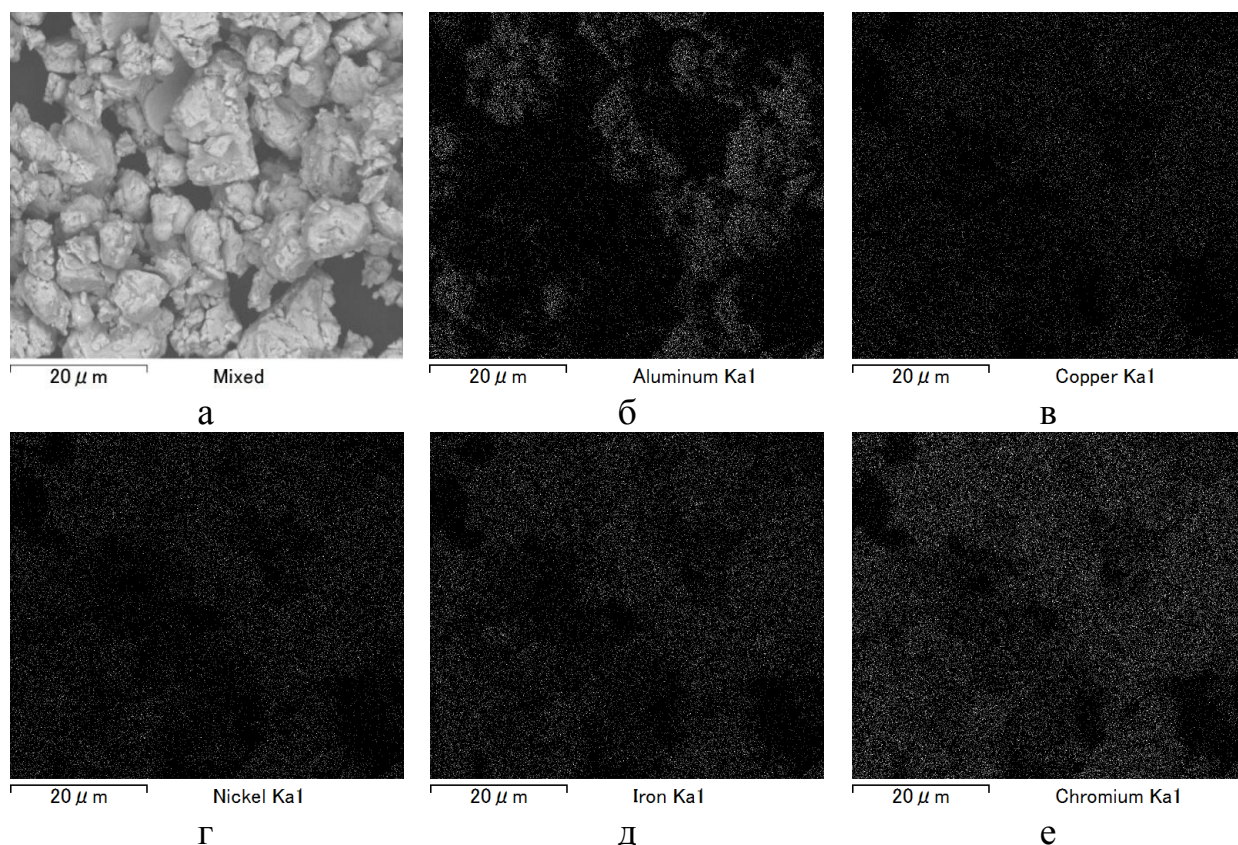


Рис. 3.19. Мікроструктури AlCuNiFeCr сплаву після 5 год МЛ в планетарному млині (середовище – бензин): а) у відбитих електронах та в характеристичному випромінюванні: б) Al- $K_{\alpha 1}$; в) Cu- $K_{\alpha 1}$; г) Ni- $K_{\alpha 1}$; д) Fe- $K_{\alpha 1}$; е) Cr- $K_{\alpha 1}$

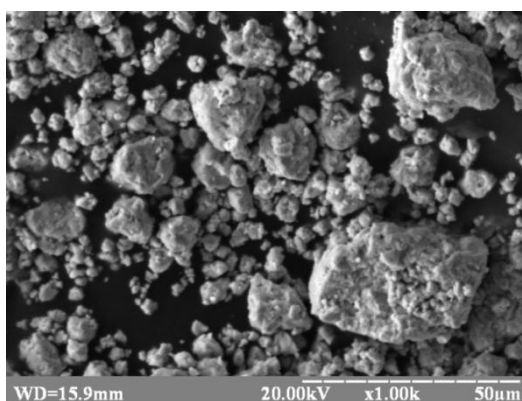


Рис. 3.20. СЕМ зображення морфології порошку CuNiAlFeCr сплаву після 5 год МЛ в планетарному млині в середовищі бензину

Як зазначалось у роботах [99, 100], процес МЛ починає протікати тоді, коли істотно збільшується щільність дефектів у матеріалі та площа контакту між складовими, в зв'язку з подрібненням зеренної структури до нанометрових розмірів. Процес сплавоутворення в системі Cu-Ni-Al-Fe-Cr починає протікати в часовому інтервалі від 0,5 до 1 год, що корелюється з часом необхідним для досягнення наноструктурного стану в даній системі. Середній розмір кристалітів після 1 год МЛ становив ≈ 60 нм і зменшувався в процесі обробки протягом 5 год в планетарному млині приблизно до 17 нм (рис. 3.21). Це встановлено за допомогою оціночних розрахунків, за даними рентгеноструктурного аналізу, а також за допомогою аналізу ПЕМ (рис. 3.22), значення розмірів кристалітів в обох випадках корелюють між собою.

В роботі [96] зазначалось, що при досягненні деякого критичного значення розміру кристалітів, відбувається формування аморфної структури в сплавах, що й спостерігається на кінцевій стадії МЛ, формується рентгеноаморфна фаза (часткова аморфізація твердого розчину), на що вказує значне розширення та зменшення інтенсивності дифракційного максимуму з центром ваги біля 44° . Це показує, що інтенсивна пластична деформація під час МЛ може поступово руйнувати ВЕС або дестабілізувати дальній порядок розташування атомів у сплаві.

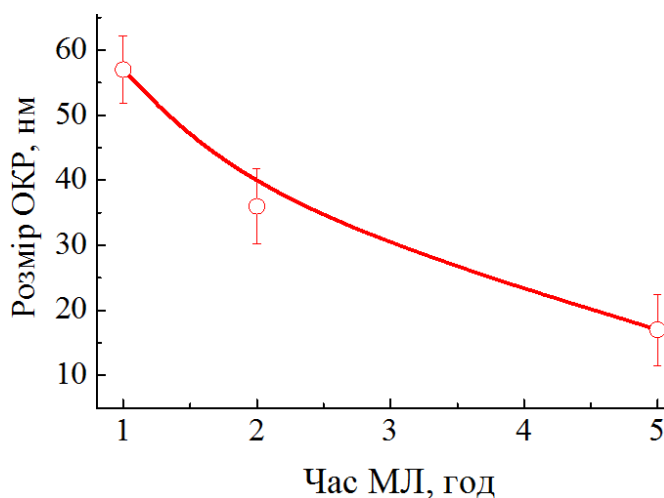


Рис. 3.21. Зміна розміру кристалів у сплаві CuNiAlFeCr під час МЛ в планетарному млині у середовищі бензину

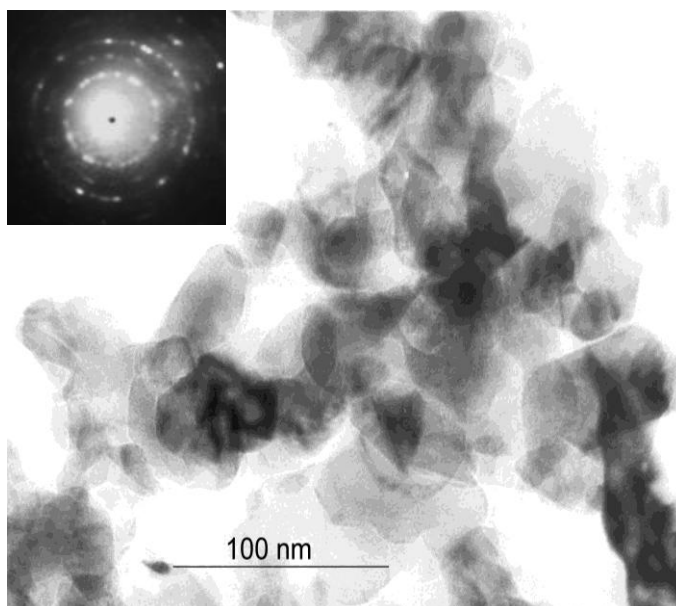


Рис. 3.22. ПЕМ зображення структури порошку CuNiAlFeCr сплаву після 5 год МЛ в середовищі бензину

Рентгеноструктурні дослідження показали, що зі збільшенням компонентів сплаву від трьох до п'яти, параметр решітки ОЦК твердого розчину зменшується (табл. 3.4).

Таблиця 3.4. Структура та параметр решітки сплавів після механічного легування

Сплав	Структура твердого розчину	Параметр решітки, нм
CuNi	ГЦК	0,3602
CuNiAl	ОЦК	0,2907
CuNiAlFe	ОЦК	0,2896
CuNiAlFeCr	ОЦК	0,2893

Цей закономірний факт пов'язаний зі зменшенням відносної кількості Al, який має найбільший атомний радіус (0,143 нм) зі всіх компонентів у сплаві (табл. 2.3). Тому, коли атомна частка Al зменшується від 33,33 в CuNiAl сплаві до 25 ат. % в CuNiAlFe та 20 ат. % в CuNiAlFeCr сплаві при додаванні Fe та Cr, атомні радіуси яких 0,127 та 0,128 нм, відповідно, період ґратки твердого розчину зменшується.

В процесі механічного легування еквіатомних сумішей порошків (від 2-х до 5-ти компонентних) формується проста кристалічна структура з ГЦК та ОЦК твердих розчинів, тоді як інтерметалідні фази відсутні. Різниця атомних радіусів між компонентами сплавів невелика, окрім Al, (табл. 2.3.), отже атоми можуть легко взаємно заміщуватись і мають однакову можливість займати місця в кристалічній решітці для формування твердого розчину. Також, ентальпія змішування ΔH_{mix} досліджених сплавів системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr, недостатньо негативна (табл. 2.1) для утворення інтерметалідних сполук [104, 131, 136]. Додатково, для 5-ти компонентного сплаву, висока ентропія змішування знижує тенденцію до упорядкування та сегрегації, полегшує формування твердих розчинів і збільшує їх стабільність порівняно з інтерметалідами [5]. Збільшення розчинності в твердому стані, викликане також нерівноважним станом процесу МЛ. Легування відбувається, коли розмір кристалітів зменшується до нанометрового рівня і, таким чином, завдяки великій об'ємній частці границь зерен в нанокристалічних сплавах накопичується значна кількість енергії (ентальпії), яка служить рушійною силою формування твердого розчину і її збільшення призводить до розширення розчинності в твердому стані [57, 96, 133].

В усіх досліджених сплавах, крім подвійного CuNi сплаву, встановлено переважне формування ОЦК-твердих розчинів. Формування ГЦК фази в подвійному CuNi сплаві є тривіальним, тому що Cu та Ni є ГЦК металами, які утворюють безперервний ряд ГЦК-твердих розчинів у відповідності з рівноважною діаграмою стану Cu-Ni. Виникнення впорядкованого ОЦК твердого розчину в CuNiAl сплаві, не зважаючи на те, що Al, Cu та Ni є ГЦК металами, зрозуміло, оскільки упорядкований ОЦК-твердий розчин складу (Ni,Cu)Al є рівноважною фазою в Cu-Ni-Al діаграмі стану. З термодинамічної точки зору Cu та Ni утворюють ГЦК-гратку з перехідними металами, у той час коли Al, при концентрації більше 15 % є стійким ОЦК утворювачем з перехідними металами завдяки формуванню спрямованих p-d гібридних орбіталей [9, 21]. Також Al виступає ОЦК-утворювачем не дивлячись на те,

що має ГЦК кристалічну решітку, через великий атомний радіус, йому важко вбудовуватись у більш щільні ГЦК чи ГЦУ решітки твердого розчину, що і приводить до формування більш відкритої ОЦК структури. ОЦК ґратка має коефіцієнт заповнення 0,68, на відміну від більш щільноупакованих ГЦК і ГЦУ структур. Отже, ОЦК решітка забезпечує розчинення (розміщення) інших елементів без значного розширення і викривлення решітки порівняно з ГЦК. Тому, всі елементи суміші розчиняються в Fe і Cr, що має більш відкриту ОЦК кристалічну структуру. Наявність Al, Fe та Cr в еквіатомних CuNiAlFe і CuNiAlFeCr сплавах стабілізують ОЦК-тверді розчини, що формуються в процесі МЛ [21].

Також встановлено, що розчинення/сплавлення компонентів сплаву прямо залежить від фізичних властивостей елементів. В табл. 2.3 наведено основні властивості елементів, що входять до сплавів системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr, які є найбільш впливовими чинниками [134, 135]. Кристалічна структура та дифузійні властивості надано для температури 400 K (127°C), тому що це типова температура розмолу, виміряна в процесі МЛ. З теорії дифузії добре відомо, що в традиційних системах сплавів існує строгий зв'язок (співвідношення) між коефіцієнтом дифузії та температурою плавлення $T_{пл}$ (так звана температурна залежність коефіцієнта дифузії). Тобто метал з більш високою температурою плавлення має підвищену міцність зв'язку і тому менший коефіцієнт самодифузії. Отже елемент з більш високою $T_{пл}$ буде мати менший коефіцієнт самодифузії порівняно із елементом з меншою $T_{пл}$ і елемент з меншою $T_{пл}$ буде в більшій степені дифундувати у кристалічну решітку елемента з вищою температурою плавлення. Тобто більш тугоплавкий елемент розчиняє в собі елемент з меншою температурою плавлення [103]. Хоча це емпіричне співвідношення базується на дифузії різних видів атомів в однакову матрицю з головного елемента, отримані дані рентгеноструктурного аналізу показують, що вищезгадана температурна залежність коефіцієнта дифузії може бути поширена також на самодифузію елементів в багатоконпонентній матриці [136]. Тобто, існує простий

взаємозв'язок між послідовністю легування/розчинення та температурою плавлення. Елементи з більш високою температурою плавлення мають більш низьку швидкість розчинення/сплавлення.

Виходячи з отриманих в роботі даних рентгеноструктурного аналізу, з точки зору кінетики та у відповідності з температурною залежністю коефіцієнту дифузії, розчинення/сплавлення компонентів під час формування сплавів системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr може відбуватися у такій послідовності: $Al \rightarrow Cu \rightarrow Ni \rightarrow Fe \rightarrow Cr$.

Також встановлено, що в сплавах, CuNiAl, CuNiAlFe, CuNiAlFeCr, наприкінці процесу МЛ відбувається формування рентгеноаморфної фази (часткова аморфізація нанокристалічної структури ОЦК-твердого розчину), що виявляється в істотному зниженні інтенсивності дифракційних максимумів викликаному значним дифузним розсіюванням у зв'язку зі значною дисторсією кристалічної ґратки, завдяки розчиненню елементів з різними атомними розмірами.

Форма та розміри частинок порошків в усіх сплавах (CuNi, CuNiAl, CuNiAlFe, CuNiAlFeCr) мають оцільчасту форму з розміром від 1 до 10 мкм, які під дією розмольних тіл під час зіткнень ущільнюються і утворюють конгломерати, що мають розміри до 50 мкм. Однакові характеристики порошків сплавів різних за хімічним складом свідчать про однакові механізми подрібнення та сплавлення, досягнення максимальної твердості і вузького діапазону розмірів частинок (рис 3.11, 3.13, 3.15, 3.20).

Вивчено вплив кількості компонентів еквіатомного складу на зміну механічних властивостей. Встановлено що збільшення кількості компонентів від 2-х до 5-и у сплавах системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr приводить до збільшення значення модуля Юнга від 95 ГПа у сплаві CuNi до 145 ГПа у п'ятикомпонентному сплаві CuNiAlFeCr (рис.3.23 а). Зміна модуля Юнга від кількості компонентів у сплаві має лінійну залежність. Аналогічна залежність встановлена і для мікротвердості даних сплавів, так мікротвердість H_n , визначена методом безперервного індентування зростає

від 5,3 до 10,5 ГПа, а мікротвердість по Віккерсу HV від 4,9 до 9,2 ГПа (рис. 3.23 б). Підвищення механічних властивостей сплавів може бути пов'язано з ефектом твердорозчинного зміцнення. Крім того, збільшення кількості компонентів істотно впливає на підвищення різниці атомних радіусів у системі, а отже викликає сильне спотворення (викривлення) ґратки [5, 8, 12, 15-18], що приводить до її зміцнення. Наявність великої кількості типів атомів з різними атомними радіусами приводить до зменшення дифузійної активності атомів і зменшуватиме швидкість руху дислокацій, що також зменшуватиме пластичність та підвищуватиме характеристики міцності [1, 3, 14].

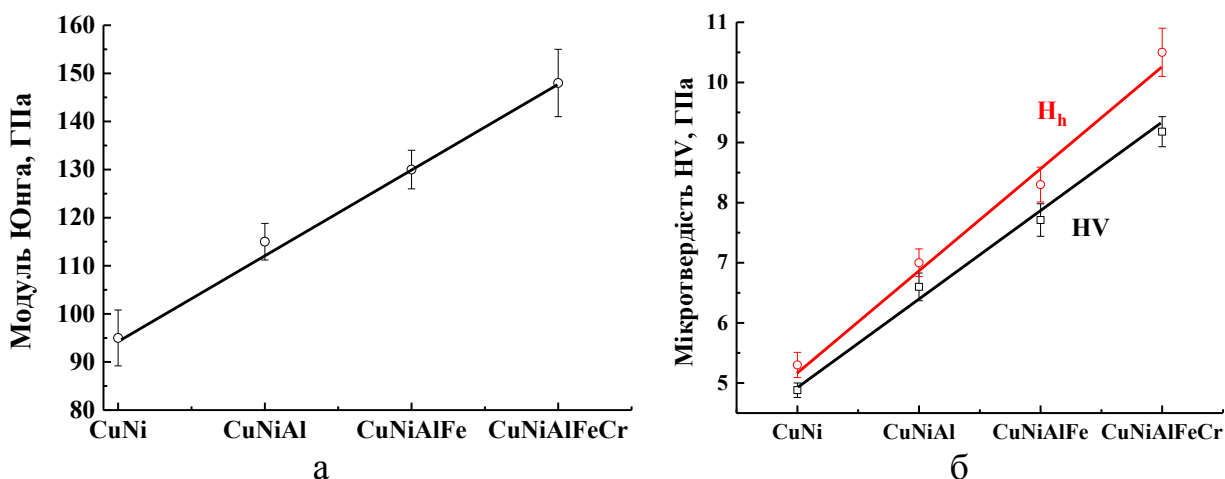


Рис. 3.23. Залежність модуля Юнга E (а) та мікротвердості H_b , визначеної методом безперервного індентування, та мікротвердості HV по Віккерсу (б) від кількості складових у сплавах системи Cu-Ni-Al-Fe-Cr, отриманих МЛ протягом 5 год та компактованих

3.3. Вплив Ti, Cr та V на формування високоентропійних сплавів

3.3.1 Формування сплаву AlCuNiFeTi під час МЛ в середовищі спирту

З метою більш докладного вивчення етапів формування фазового складу і структури сплавів, процес МЛ проводили у планетарному млині в

середовищі спирту, в якому сплавоутворення відбувається повільніше порівняно з середовищем бензину (підрозділ 3.1.2).

Серії перетворень під час механічного легування еквіатомної порошкової суміші Al-Cu-Ni-Fe-Ti на різних етапах легування наведено на рис. 3.24. Спектр рентгенівської дифракції, що відповідає вихідному стану порошкової суміші, представляє собою накладання дифракційних максимумів вихідних чистих компонентів.

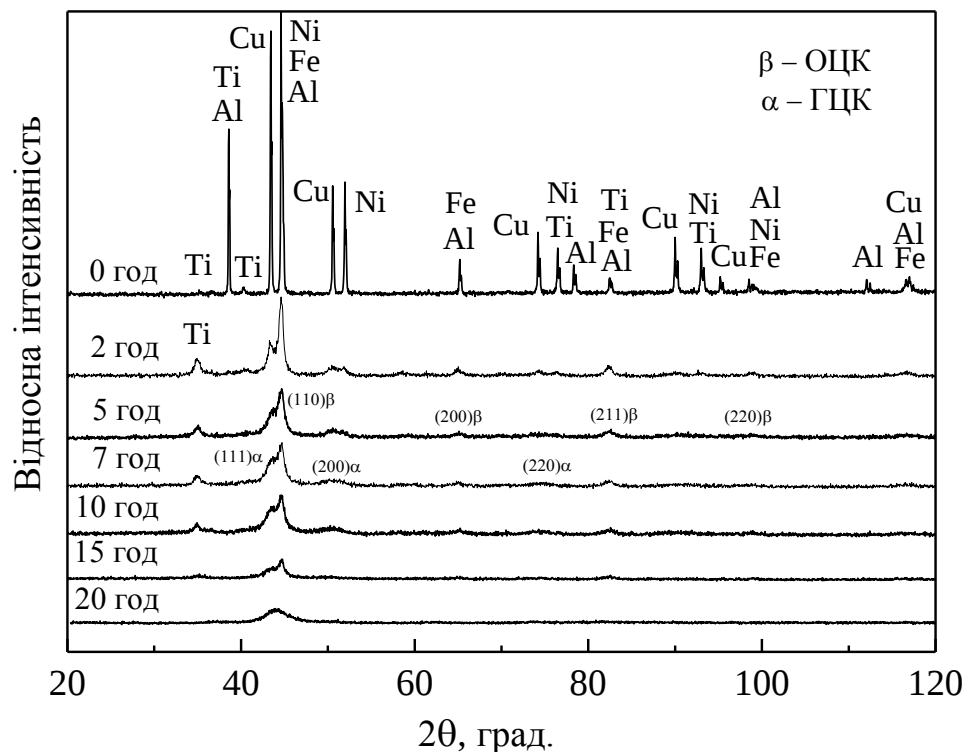


Рис. 3.24. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомного сплаву AlCuNiFeTi у середовищі спирту

На початковій стадії МЛ вихідної суміші порошків спостерігається значне розширення та зниження інтенсивності дифракційних максимумів, а на великих кутах їх виявити дуже складно. Як видно з наведених даних (рис. 3.3, 3.24), дифракційні максимуми, що належать Al, зникають значно швидше у порівнянні з максимумами, що належать іншим компонентам. Це пов'язано з тим, що Al завдяки низькій температурі плавлення (табл. 2.3) першим розчиняється в інших елементах, які містяться в суміші. При цьому в дифракційному спектрі, рефлекси від інших компонентів мають настільки

сильне розмиття та малу інтенсивність, що на великих кутах дифракції виявити їх неможливо. Крім того, спостерігається перекривання сусідніх рефлексів, зменшення інтенсивності та значне розширення максимумів, що є невід'ємною ознакою формування нанокристалічної структури з високим рівнем мікронапружень внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі МЛ [124, 137]. Формування нанокристалічного стану є передумовою початку механічного легування в зв'язку зі значним підвищенням коефіцієнтів дифузії компонентів порошкової суміші.

Отже, через 2 год МЛ спостерігається одночасне формування ГЦК- та ОЦК-твердих розчинів (α - та β -фази), про що свідчать зміни в дифракційному спектрі, а саме: злиття максимумів Cu і Ni та зсув максимумів Fe в бік менших кутів у зв'язку з розчиненням в ньому компонентів суміші. При цьому дифракційний максимум, що належить Ti, ще присутній. Параметри кристалічної решітки a ГЦК- та ОЦК- твердих розчинів, розраховані за положенням центрів ваги максимумів (220) α та (211) β , дорівнюють 0,3564 та 0,2883 нм, відповідно. Збільшення часу МЛ до 5 та 10 год, не приводить до зміни фазового складу сплаву, що формується, але сприяє подальшому подрібненню структури, збільшенню величини мікронапружень в твердих розчинах та окремих компонентах (Ti), про що свідчить поступове зменшення інтенсивності та розширення максимумів дифракції (рис. 3.24) [58, 96, 124-127]. Після 10 год МЛ параметри кристалічної решітки a ГЦК- та ОЦК- твердих розчинів дорівнюють 0,3573 та 0,2905 нм, відповідно.

Збільшення часу МЛ до 15 год приводить до повного зникнення дифракції від Ti та ГЦК твердого розчину (α -фази), тобто, сплав стає однофазним і має ОЦК кристалічну решітку, параметр якої збільшується у порівнянні з попереднім значенням і становить 0,2914 нм. Це свідчить про розчинення залишкового Ti та α -фази в ОЦК твердому розчині (β -фазі). Після 20 год МЛ період решітки твердого розчину порівняно з періодом після 15 год МЛ, майже не змінюється (рис. 3.25), що свідчить про завершення процесу МЛ та повне взаємне розчинення компонентів суміші. Про

завершення процесу МЛ також свідчить однорідний розподіл елементів по всьому об'єму порошку (рис. 3.26).

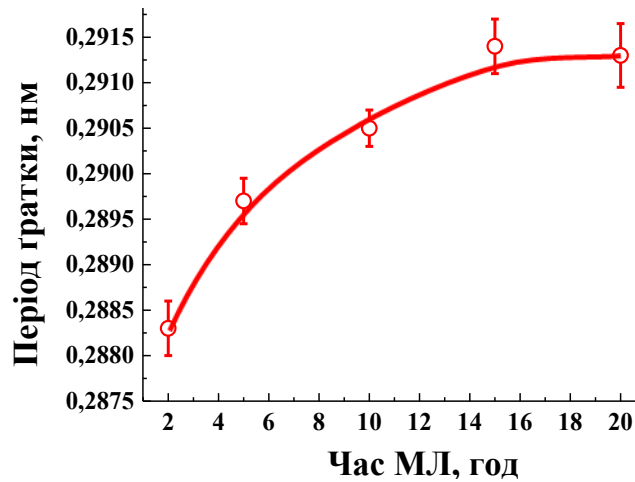


Рис. 3.25. Зміна періоду кристалічної ґратки ОЦК твердого розчину у сплаві AlCuNiFeTi під час МЛ в середовищі спирту

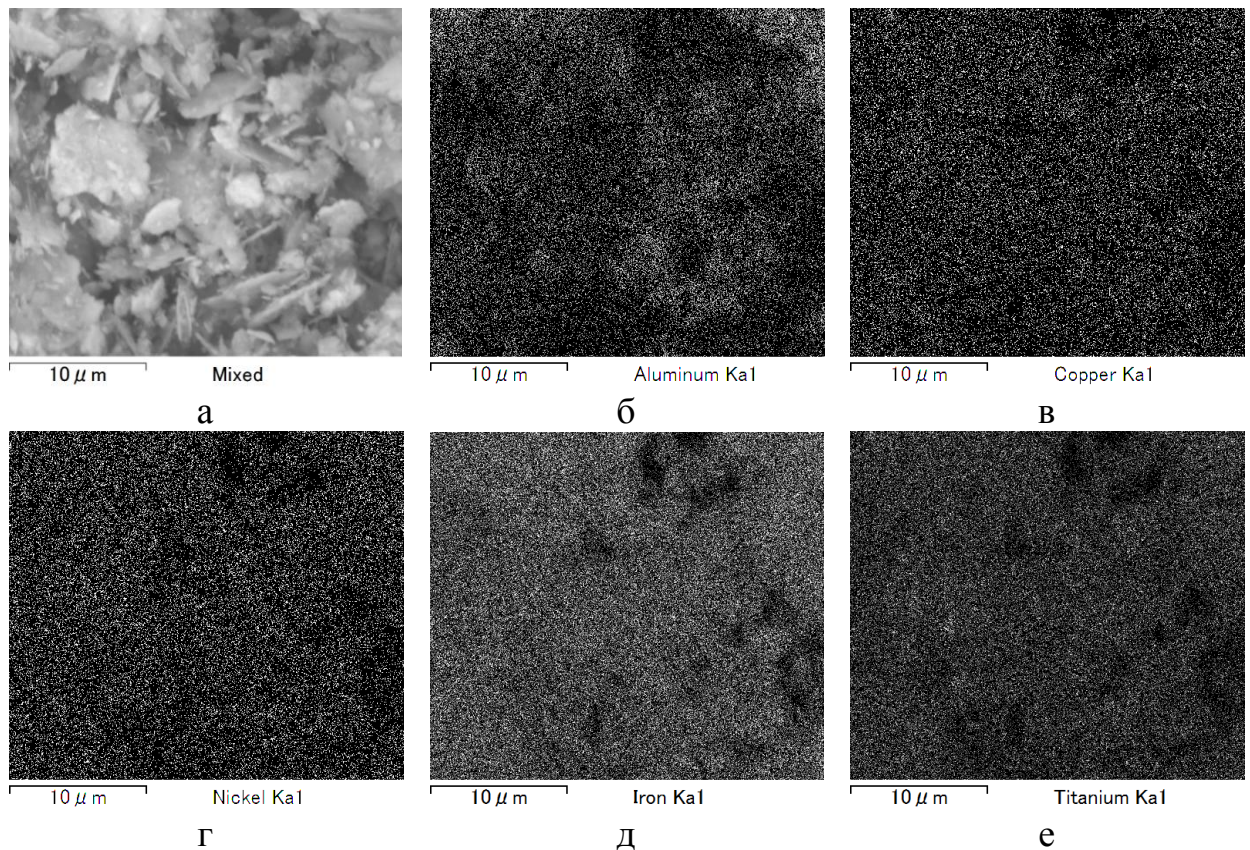


Рис. 3.26. Мікроструктури AlCuNiFeTi сплаву після 20 год МЛ в планетарному млині (середовище – спирт): а) у відбитих електронах та в характеристичному випромінюванні: б) Al- $K_{\alpha 1}$; в) Cu- $K_{\alpha 1}$; г) Ni- $K_{\alpha 1}$; д) Fe- $K_{\alpha 1}$; е) Ti- $K_{\alpha 1}$

Середнє значення розмірів кристалітів, визначали за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Встановлено, що в сплаві AlCuNiFeTi після 20 год МЛ в середовищі спирту, середнє значення становить ≈ 15 нм (рис. 3.27), що дозволяє атестувати даний матеріал, як нанокристалічний.

З точки зору кінетики процесу сплавоутворення, Cu та Ni, так само як і Al, є елементами з нижчою температурою плавлення (табл. 2.3) в дослідженому сплаві в порівнянні з Fe та Ti і тому легше розчиняються на ранніх стадіях МЛ. Повільне зникнення дифракційних максимумів, що відповідають Fe і Ti, пов'язане з більш високою енергією зв'язку (найвищою температурою плавлення у системі Al-Cu-Ni-Fe-Ti) в порівнянні з іншими елементами сплаву і отже, найменшою дифузійною рухомістю в процесі МЛ, що і зумовлює таку послідовність розчинення компонентів системи: Al→Cu→Ni→Fe→Ti.

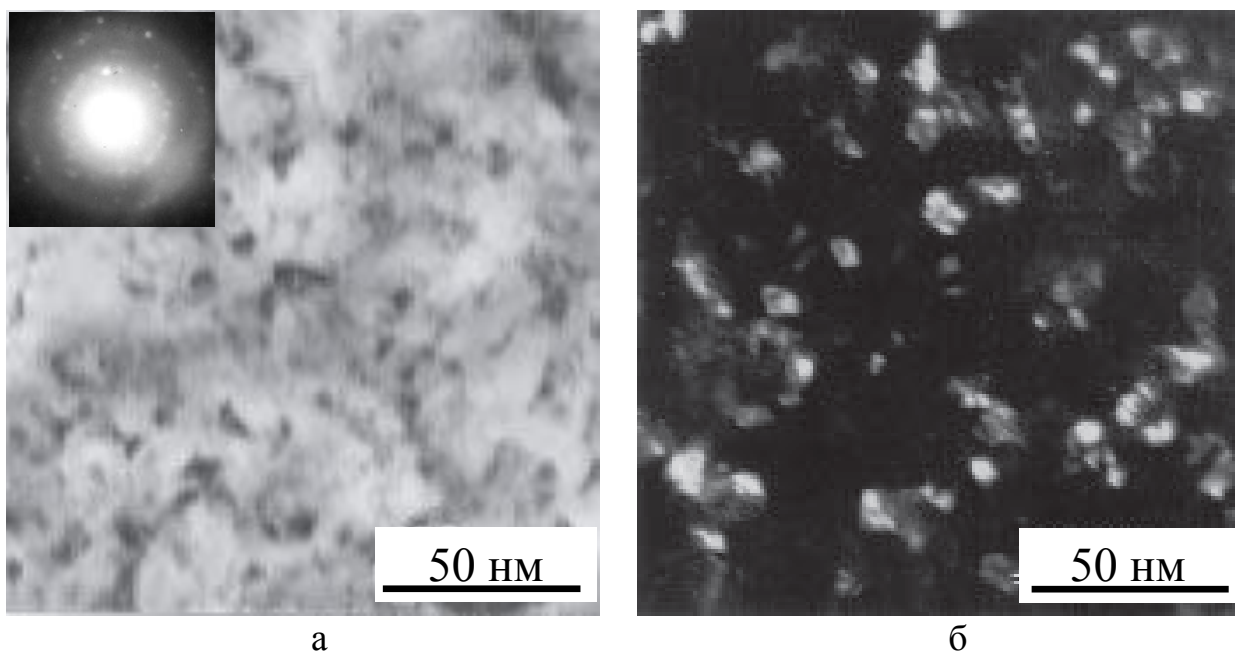


Рис. 3.27. ПЕМ зображення структури порошку AlCuNiFeTi сплаву отриманого методом МЛ в середовищі спирту протягом 20 год: а) світлопольне; б) темнопольне зображення

3.3.2 Формування сплаву AlCuNiFeCr під час МЛ в середовищі спирту

Протягом 1 год МЛ системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr еквіатомного складу відбувається розчинення Al (зникають його дифракційні максимуми), з одночасним розширенням піків інших елементів та зменшенням їх інтенсивності (рис. 3.28). Після 2 год МЛ, спостерігається злиття дифракційних максимумів Cu і Ni (відбувається їх перекриття) та зменшення інтенсивності, що є свідченням розчинення металів та формування твердого розчину заміщення. Збільшення часу МЛ до 5 год приводить до формування твердих розчинів з ОЦК і ГЦК кристалічними ґратками, які формуються на базі кристалічних ґраток Fe та Cr (ОЦК твердий розчин) та на базі кристалічних ґраток Cu і Ni (ГЦК твердий розчин), що утворюють між собою неперервні ряди твердих розчинів. Порівняно із процесом МЛ системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr в середовищі бензину де утворюється однофазний пересичений твердий розчин із ОЦК кристалічною структурою, МЛ в середовищі спирту проходить повільніше і приводить до формування більш рівноважного фазового складу із двома фазами ОЦК і ГЦК, що корелюється із умовами формування фазового складу у багатокомпонентних металевих сплавах КВЕ=7,6 ел./ат. Збільшення часу МЛ до 20 год, сприяє розчиненню ГЦК-фази і формуванню однофазного сплаву на основі пересиченого ОЦК твердого розчину з нанокристалічною структурою 24 нм, та періодом кристалічної ґратки 0,2893 нм. Однорідність розподілу всіх складових по об'єму порошку в кінці процесу МЛ (20 год) підтверджено за допомогою дослідження поелементного розподілу складових у порошку (рис.3,29). Згідно якого можемо стверджувати, що всі складові сплаву мають однорідний розподіл по всьому об'єму.

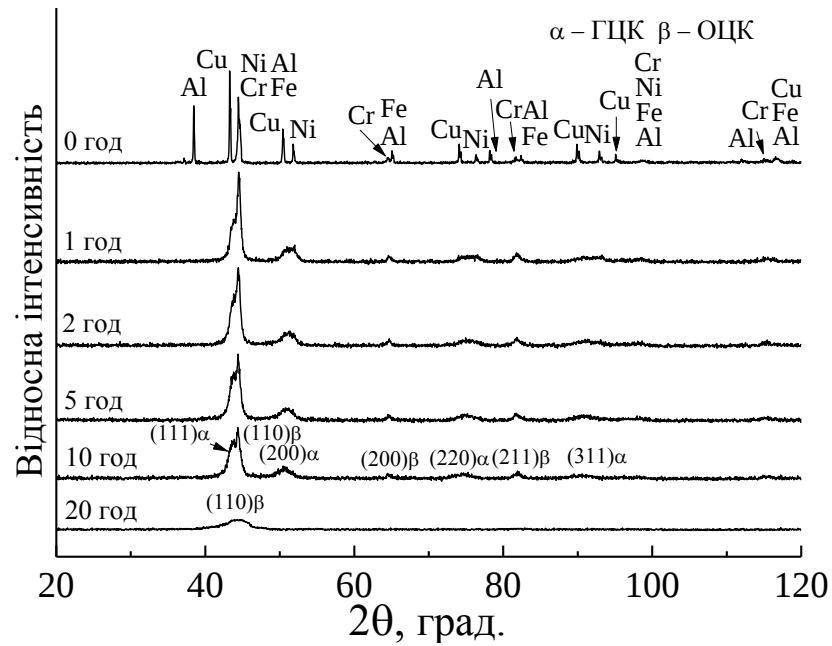


Рис. 3.28. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомного сплаву AlCuNiFeCr у середовищі спирту

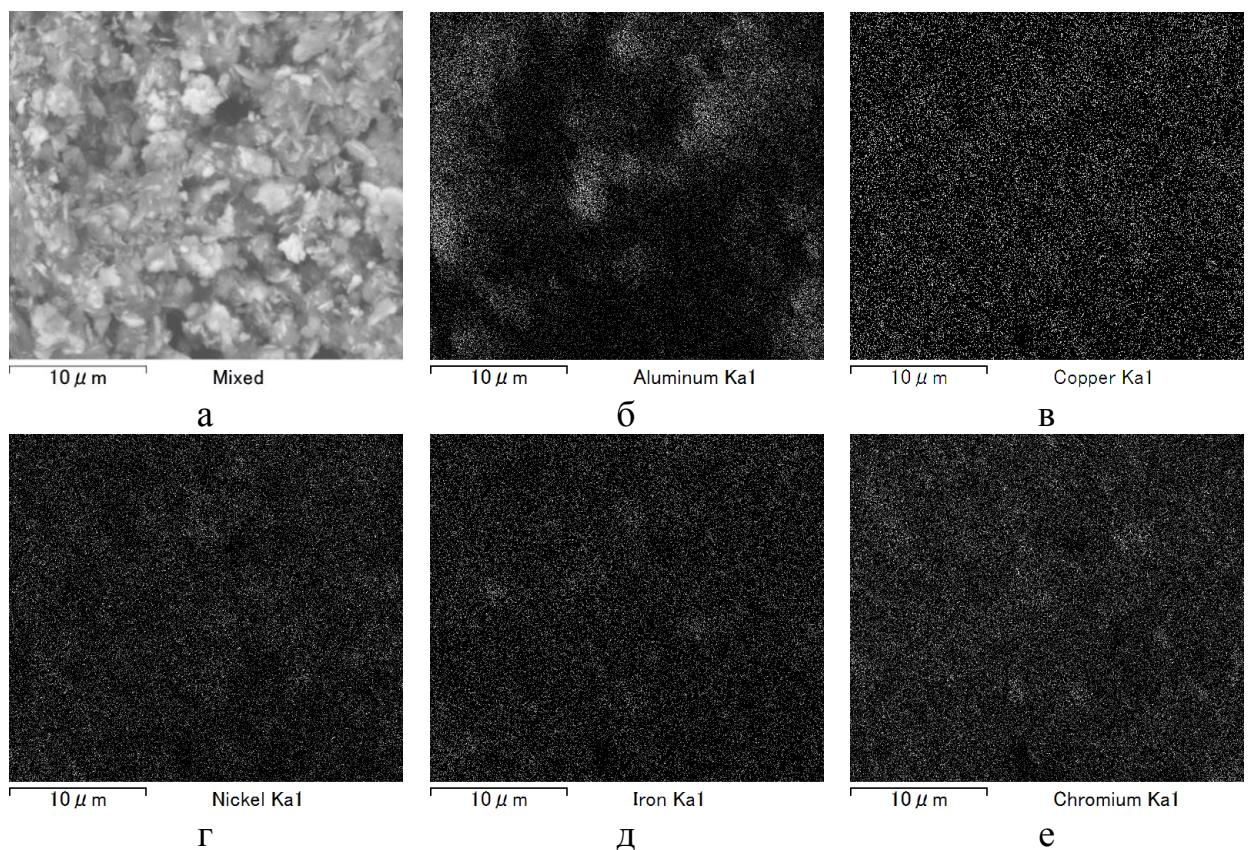


Рис. 3.29. Мікроструктури AlCuNiFeCr сплаву після 20 год МЛ в планетарному млині (середовище – спирт): а) у відбитих електронах та в характеристичному випромінюванні: б) Al- $K_{\alpha 1}$; в) Cu- $K_{\alpha 1}$; г) Ni- $K_{\alpha 1}$; д) Fe- $K_{\alpha 1}$; е) Cr- $K_{\alpha 1}$

3.3.3 Формування сплаву AlCuNiFeCrTi під час МЛ в середовищі спирту

МЛ системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti еквіатомного складу протягом перших 5 год, приводить, також, до формування сплаву, який складається із двох фаз на основі ОЦК та ГЦК кристалічних ґраток (рис. 3.30). Збільшення часу МЛ до 10 год, приводить до подрібнення зеренної структури [124-127] і збільшення вмісту ОЦК-фази в сплаві, що формується.

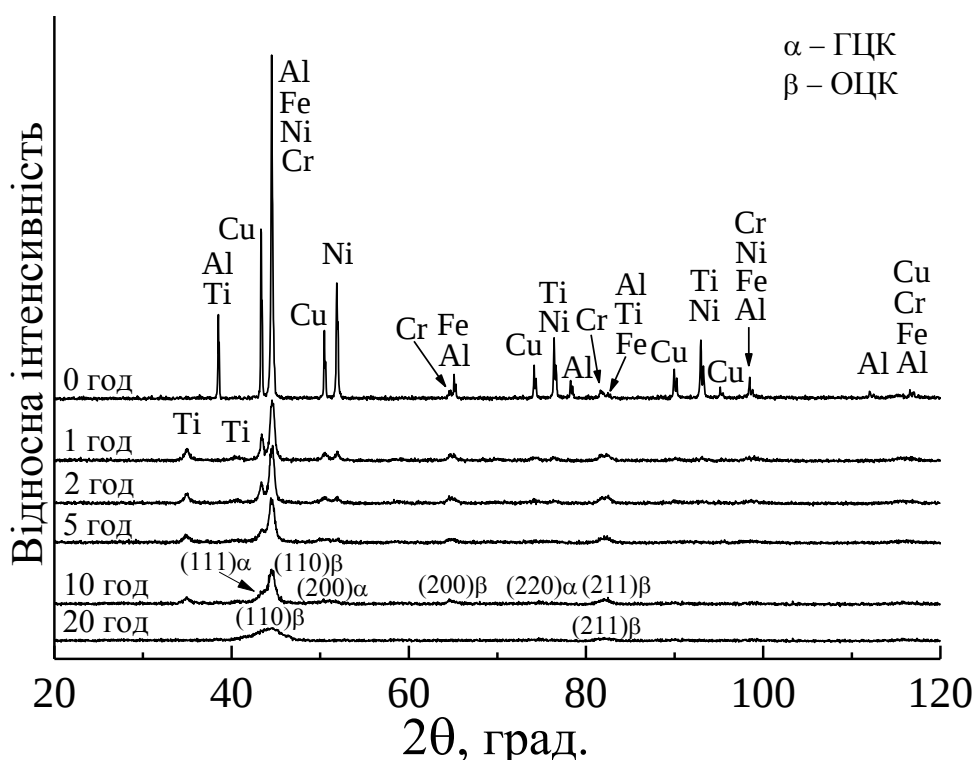


Рис. 3. 30. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомного сплаву AlCuNiFeCrTi у середовищі спирту

На кутах $2\theta \sim 35^\circ$ присутній дифракційний максимум від Ti, що свідчить про неповне його розчинення у сформованому твердому розчині заміщення, протягом 10 год МЛ. Подальший процес МЛ до 20 год, приводить до розчинення ГЦК-фази і формування однофазного сплаву на основі пересиченого ОЦК-твердого розчину, який має період кристалічної ґратки рівний 0,2902 нм. Період ґратки дещо більший у порівнянні з періодом

кристалічної ґратки твердого розчину у сплаві AlCuNiFeCr, що пов'язано з додаванням в систему Ti, який має великий атомний радіус.

Дослідження розподілу компонентів сплаву в об'ємі частинок порошку показало, що зі збільшенням часу МЛ зростає однорідність розподілу складових у об'ємі сплаву, а хімічний склад сформованого сплаву наближається до еквіатомного (табл. 3.5) і після 20 год МЛ, відхилення різниці концентрації елементів від номінального складу на площі діаметром до 2 –х мкм не перевищує 2 ат. %.

Таблиця 3.5. Хімічний склад частинок порошку системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti на різних етапах МЛ в планетарному млині в середовищі спирту

Хімічний елемент	Номінальний склад системи, ат. %	Вміст елементу, ат. %				
		1 год	2 год	5 год	10 год	20 год
Al	16,67	15,05	18,5	16,11	17,28	15,93
Ti	16,67	4,56	20,15	13,41	20,33	18,12
Cr	16,67	23,53	12,72	20,22	17,71	15,43
Fe	16,67	5,79	6,28	9,87	11,83	18,69
Ni	16,67	30,69	20,61	19,43	18,54	16,06
Cu	16,67	20,38	21,74	20,96	14,31	15,77

3.3.4 Формування сплаву AlCuNiFeCrV під час МЛ в середовищі спирту

Додавання V до системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr приводить до формування однофазного твердого розчину з ОЦК решіткою (рис. 3.31). Протягом перших 5 год МЛ відбувається розчинення складових системи та формування твердого розчину на основі кристалічної решітки Fe та Cr із періодом 0,2891 нм. Через 10 год МЛ формується сплав на основі твердого розчину з ОЦК решіткою та незначною кількістю фази з ГЦК структурою. Збільшення часу МЛ до 20 год, приводить до повного розчинення ГЦК-фази, формування пересиченого твердого розчину з ОЦК-структурою. Розраховане значення періоду решітки ОЦК-твердого розчину становить 0,2898 нм. Однорідність

розподілу складових системи у сплаві визначено за допомогою локального рентгеноспектрального аналізу, свідчить, про збільшення ступеню однорідності зі збільшенням часу МЛ (табл. 3.6) [67]. Після 20 год легування, розбіжність фактичного складу від номінального не перевищує 2 ат. %. Сплав стає однорідним, що підтверджує завершення процесу його формування.

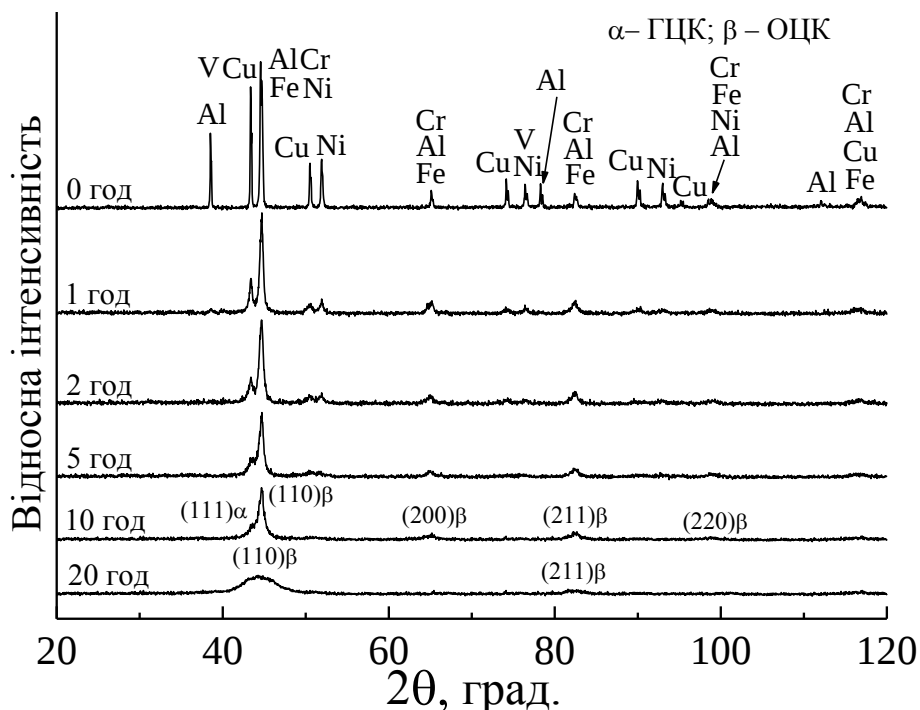


Рис. 3.31. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомного сплаву AlCuNiFeCrV у середовищі спирту

Таблиця 3.6. Хімічний склад частинок порошку системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-V на різних етапах МЛ в планетарному млині в середовищі спирту

Хімічний елемент	Номінальний склад системи, ат. %	Вміст елементу, ат. %				
		1 год	2 год	5 год	10 год	20 год
Al	16,67	14,62	15,33	15,91	16,06	15,88
V	16,67	6,84	10,62	11,92	16,31	17,27
Cr	16,67	18,51	22,36	20,83	18,33	15,11
Fe	16,67	7,92	11,53	12,19	14,11	18,47
Ni	16,67	27,03	19,12	21,74	16,2	17,56
Cu	16,67	25,08	21,04	17,41	18,99	15,71

З розглянутих вище систем AlCuNiFeTi, AlCuNiFeCr, AlCuNiFeCrV, AlCuNiFeCrTi можемо зробити висновок, що на початкових етапах МЛ до 10 год відбувається формування двофазних сплавів на основі твердих розчинів із ОЦК-структурою (основна фаза) та ГЦК-структурою. Вміст ГЦК-фази у сплавах після 10 год МЛ зменшується від максимального у сплаві AlCuNiFeCr із КВЕ рівним 7,6 ел./ат., до мінімального, у сплавах AlCuNiFeCrV і AlCuNiFeCrTi із КВЕ рівним 7,16 та 7,00 ел./ат. (рис. 3.24, 3.28, 3.30, 3.31). Концентрація та тип фаз корелює із умовами формування фазового складу (твердих розчинів) у ВЕСах, однак, збільшення часу обробки та нерівноважні умови процесу МЛ приводять до розчинення ГЦК фази та формування пересичених твердих розчинів з ОЦК структурою (рис. 3.32). Через збільшення величини енергії, що накопилась в границях зерен, яка слугує рушійною силою у формуванні пересиченого ОЦК твердого розчину [57], оскільки приводить до збільшення розчинності компонентів у твердому стані [96].

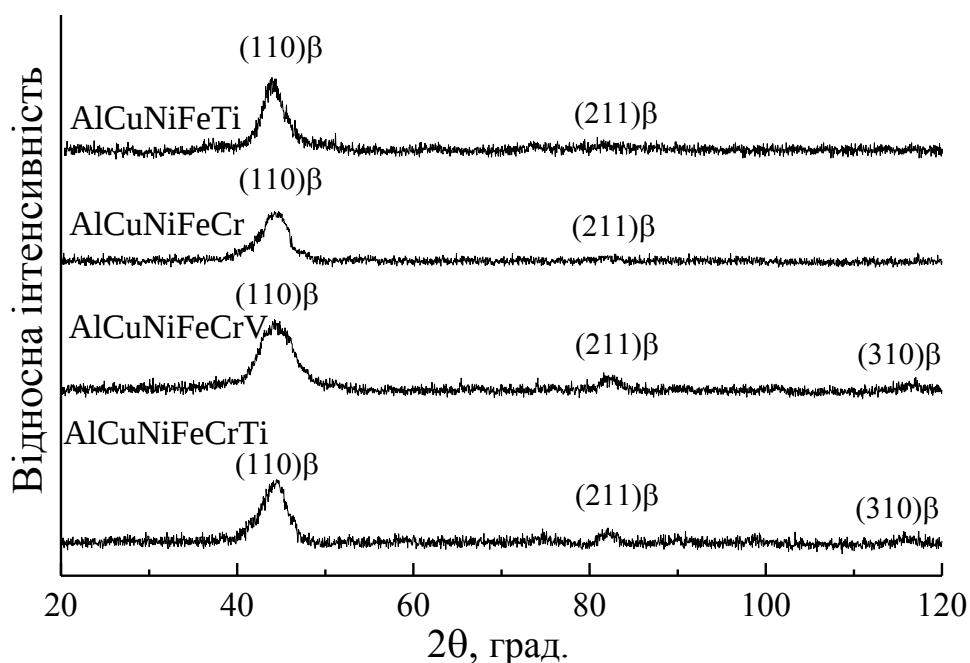


Рис. 3.32. Спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeTi, AlCuNiFeCr, AlCuNiFeCrV та AlCuNiFeCrTi сплавів, що отримані методом МЛ у планетарному млині в середовищі спирту протягом 20 год

3.4. Вплив концентрації Al на формування сплавів системи Al_x -Cu-Ni-Fe-Ti

Елементний склад є вирішальним фактором в конструюванні сплавів та впливає на формування структури та властивостей ВЕСів. Більшість розроблених ВЕСів містять Al, атоми якого мають великий радіус і значно впливають на їх структуру та властивості. Додавання Al до Cu та Ni (потрійний сплав) приводить до формування твердого розчину з ОЦК структурою під час МЛ (підрозділ 3.2.2) незважаючи на те, що всі метали мають ГЦК решітку. Алюміній має 3 електрони на зовнішньому рівні та інтенсивно знижує середню електронну концентрацію системи (володіє дуалізмом – подвійністю характеристик: металу та неметалу, завдяки специфічній електронній структурі). Тому на прикладі системи Al_x -Cu-Ni-Fe-Ti ($x=0; 0,5; 1; 2$ моля) досліджено вплив Al на формування структури та фазового складу ВЕСів в процесі МЛ. В якості ПАР використано спирт, оскільки в ньому процес сплавоутворення проходить повільніше ніж у бензині, що дозволяє детальніше вивчити процес формування сплавів і розчинення складових системи. Процес МЛ проводили у високоенергетичному планетарному млині.

На рис. 3.33 зображено етапи формування сплаву $Al_{0,0}CuNiFeTi$. Після 1 год МЛ на дифрактограмі лінії Cu, Ni і Fe мають сильне розмиття і малу інтенсивність. Також після 1 год МЛ з'являється дифракція від Ti на куті $2\theta \approx 35^\circ$, це пов'язано з чутливістю якісного фазового аналізу та пояснюється тим, що Ti має ГЦУ решітку, яка порівняно з іншими металами з ГЦК і ОЦК решітками (Cu, Ni, Fe, Al) має менший структурний фактор інтенсивності, в результаті чого дифракційні максимуми титану в вихідному спектрі від суміші компонентів (рис. 3.33) практично не виявляються та знаходяться майже на рівні фону (за межами чутливості). Але вже після 1 год МЛ піки титану стають помітними, коли зменшується інтенсивність дифракції від

інших складових суміші, через те, що відбувається значне подрібнення та взаємне розчинення компонентів.

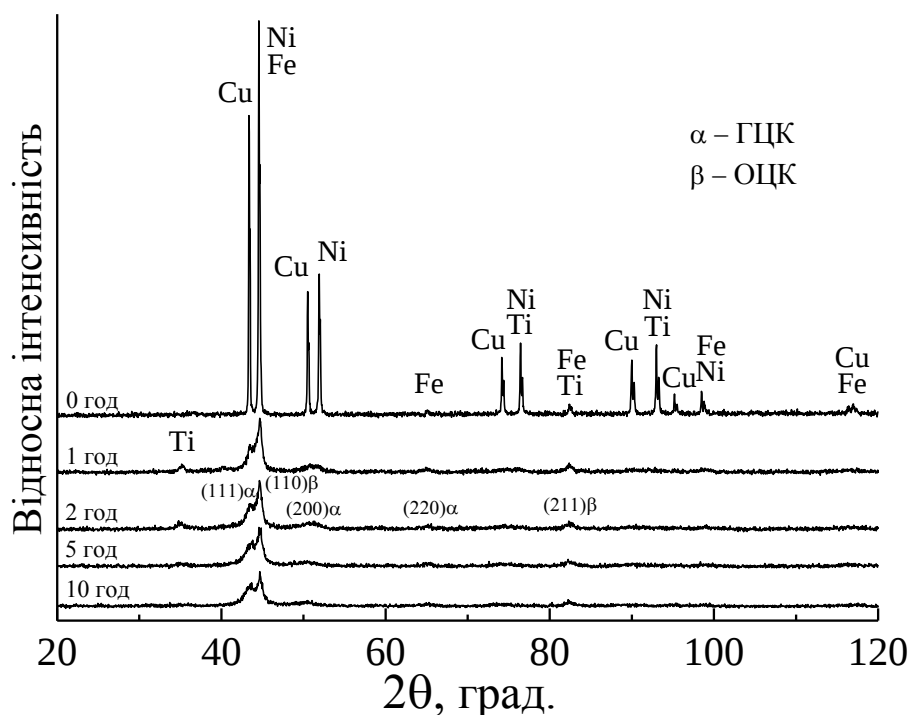


Рис. 3.33. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині еквіатомного сплаву CuNiFeTi у середовищі спирту

Після 2 год МЛ спостерігається дифракція від двох сформованих твердих розчинів із ОЦК і ГЦК кристалічними решітками. При цьому на куті $2\theta \approx 35^\circ$ присутня дифракція від Ti, що не розчинився у твердому розчині. Параметри кристалічної решітки для ГЦК- та ОЦК-твердих розчинів, розраховані за положенням центрів ваги максимумів $(220)\alpha$ та $(211)\beta$, і становлять 0,3574 та 0,2881 нм, відповідно. Після 5 год МЛ зникає дифракційний максимум від Ti, що свідчить про його повне розчинення у твердих розчинах. Параметри кристалічної решітки для ГЦК- та ОЦК-твердих розчинів збільшуються, порівняно зі значеннями після 2 год МЛ, та становлять 0,3591 та 0,2887 нм, відповідно. Збільшення періодів кристалічних решіток пов'язано з розчинення Ti, який має найбільший атомний радіус серед усіх компонентів системи. Також після 5 год МЛ відбувається зменшення інтенсивності дифракції від твердих розчинів, що

свідчить про значне спотворення кристалічної решітки через розчинення Ti, підвищення ступеня внутрішніх напружень та зменшення розмірів кристалітів. Через 10 год МЛ параметри кристалічної решітки ГЦК- та ОЦК-твердих розчинів становлять 0,3593 та 0,2891 нм, відповідно. Збільшення періодів кристалічних ґраток свідчить про розчинення залишків Ti в ГЦК та ОЦК – фазах. Також можна припустити, що залишки Ti в більшій мірі розчинялись в ОЦК – фазі, оскільки зміна періодів кристалічних ґраток для ГЦК – фази становить 0,0002 нм, а для ОЦК- фази 0,0004 нм.

Розмір частинок після 10 год МЛ становить від 2 до 15 мкм в діаметрі, з середнім значенням 4 мкм та товщиною до 1 мкм (рис. 3.34).

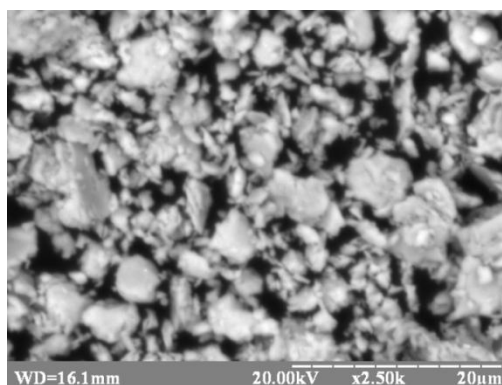


Рис. 3.34. СЕМ зображення морфології порошку сплаву CuNiFeTi після 10 год МЛ в планетарному млині

Швидкість процесу сплавоутворення при додаванні 0,5 моль Al зменшується. Після 1 год МЛ в дифракційному спектрі присутні максимуми від усіх складових суміші, також з'являється дифракція від Ti (рис. 3.35). Порівняно з чотирьохкомпонентним CuNiFeTi сплавом, в якому через 1 год відбувається формування твердого розчину, у сплаві $Al_{0,5}CuNiFeTi$ процес сплавоутворення не протікає. Через 2 год МЛ повністю зникають дифракційні максимуми від Al, що може свідчити про його розчинення. Починає протікати процес сплавоутворення, оскільки піки від Cu, Ni, Fe та Ti присутні на дифрактограмі починають зливатись. Протягом 5 год МЛ відбувається процес формування двофазного твердого розчину, що має ОЦК

кристалічну решітку (β -фаза) та ГЦК кристалічну решітку (α -фаза). Так після 5 год МЛ зникають дифракційні максимуми Cu і Ni, формуються піки, що належать твердим розчинам заміщення.

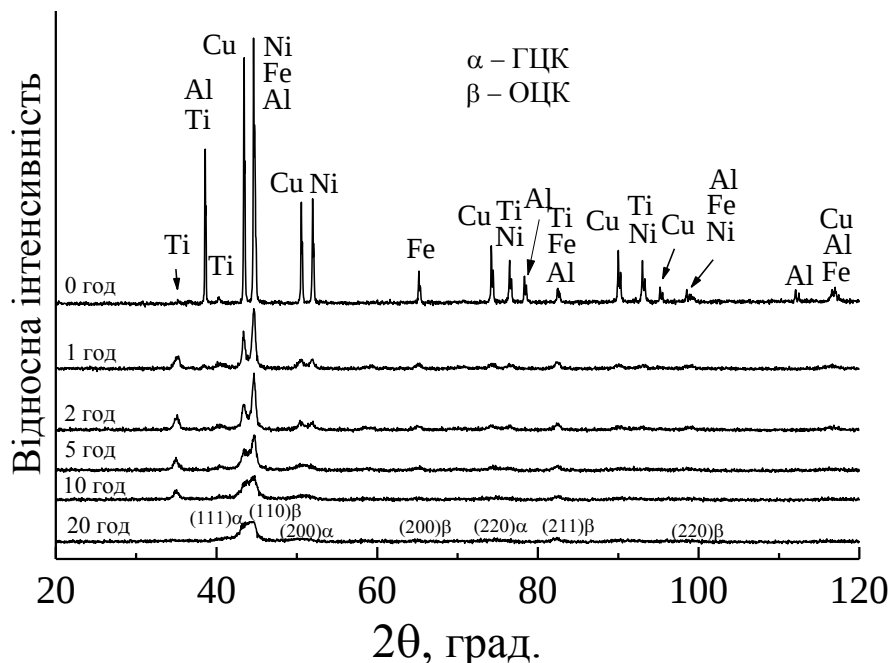


Рис. 3.35. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ в планетарному млині сплаву $\text{Al}_{0.5}\text{CuNiFeTi}$ у середовищі спирту

Розраховані значення періоду кристалічної решітки для ОЦК і ГЦК твердих розчинів становить 0,2890 і 0,3603 нм, відповідно. На кутах 2θ 35 та 42° присутні піки нерозчиненого у сплаві Ti. Після 10 год МЛ відбувається формування сплаву із ОЦК-твердого розчину і невеликою кількістю ГЦК-фази, про наявність якої можна судити по максимуму (200). Через невеликий вміст ГЦК-фази, сильне розмиття і малу інтенсивність дифракційних максимумів, її дуже складно визначити. Також мала інтенсивність дифракційних максимумів і їх розмитість свідчить про високий рівень напружень та нанокристалічну структуру сплаву. Значення періодів кристалічних решіток ОЦК і ГЦК твердого розчину становлять 0,2895 і 0,3635 нм відповідно. Також присутній пік Ti на куті 2θ 35° , що свідчить про неповне його розчинення протягом 10 год МЛ. Збільшення часу МЛ до 20 год приводить до повного розчинення Ti і формування сплаву на основі

двох твердих розчинів: ГЦК – міститься у сплаві в незначній кількості та ОЦК, що є основою сплаву. В зв'язку з значним подрібненням кристалічної структури та сильним розмиттям дифракційних максимумів, після 20 год МЛ, період кристалічної ґратки вдалося встановити лише для ОЦК-фази, який становить 0,2901 нм. Частинки порошоків мають лускоподібну форму після 20 год МЛ, а їх розмір в діаметрі становить від 1 до 20 мкм із середнім значенням 4 мкм (рис. 3.36).

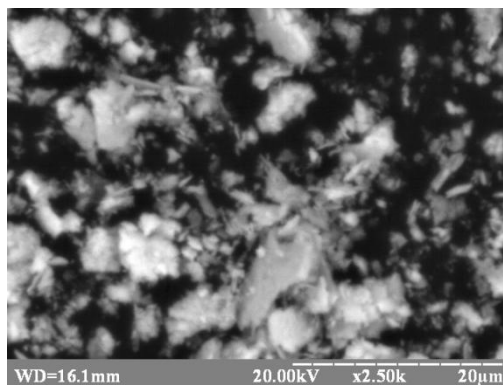


Рис. 3.36. СЕМ зображення морфології порошку сплаву $\text{Al}_{0.5}\text{CuNiFeTi}$ після 20 год МЛ в планетарному млині

МЛ сплаву $\text{Al}_x\text{CuNiFeTi}$ з вмістом Al 1 моль розглянуто в підрозділі 3.3.1 (рис. 3.24). Як зазначалося вище, через 2 год МЛ починає відбуватись формування ГЦК- і ОЦК-твердих розчинів, протягом 20 год МЛ відбувається повне розчинення Ti і ГЦК-фази з утворенням пересиченого твердого розчину із ОЦК кристалічною решіткою.

Збільшення вмісту Al у сплавах $\text{Al}_x\text{CuNiFeTi}$ до 1,5 та 2,0 моля, приводить до формування однофазних пересичених твердих розчинів з ОЦК кристалічною структурою протягом 20 год МЛ. (рис. 3.37). Під час перших 2-х год МЛ відбувається повне розчинення Al та злиття дифракційних максимумів Cu та Ni. Збільшення часу МЛ до 5 год приводить до формування двохфазних твердих розчинів з ОЦК та ГЦК кристалічними структурами, також на дифрактограмах присутні залишковий дифракційний максимум від Ti. Збільшення часу МЛ до 10 год приводить до розчинення ГЦК твердого розчину (α -фази) в ОЦК твердих розчинах (β -фазах) із

формуванням однофазного пересиченого твердого розчину з ОЦК ґраткою, при цьому на дифрактограмі на малих кутах присутні дифракційні максимуми, що належить Ti, який не розчинився в сформованому сплаві. Збільшення часу МЛ до 20 год, приводить до повного розчинення Ti в обох сплавах $Al_{1,5}CuNiFeTi$ та $Al_{2,0}CuNiFeTi$, що свідчить про повне розчинення всіх компонентів та закінчення процесу сплавоутворення. Формуються ОЦК тверді розчини із періодами кристалічної ґратки рівними 0,2921 та 0,2932 нм, відповідно. Отже зі збільшенням вмісту Al від 0 до 2-х молей, відбувається збільшення періоду кристалічної ґратки (рис. 3.38), про що свідчить здвиг дифракційних максимумів (110) та (211) ОЦК в сторону менших брегівських кутів (рис. 3.39 а,б). Також збільшення вмісту Al інтенсифікує процес формування ОЦК твердого розчину у сплавах з його вмістом 1,5 та 2 молей. Однофазний ОЦК твердий розчин формується вже протягом 10 год МЛ, при цьому також збільшується ступінь подрібнення кристалічної структури сплаву від 20 до 60 нм (рис. 3.40), свідченням чого є зменшення інтенсивності дифракційних максимумів та їх розширення (рис. 3.39 а,б) [124-127].

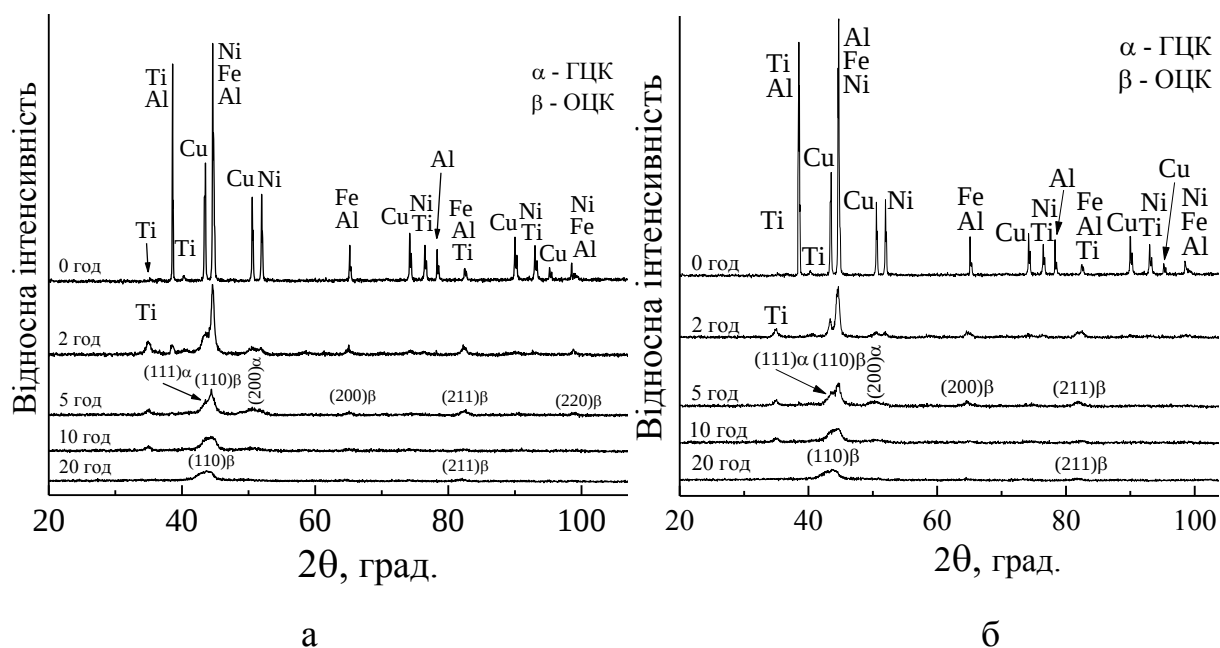


Рис. 3.37. Спектри рентгенівської дифракції на різних етапах МЛ у середовищі спирту в планетарному млині сплавів: а) $Al_{1,5}CuNiFeTi$; б) $Al_{2,0}CuNiFeTi$

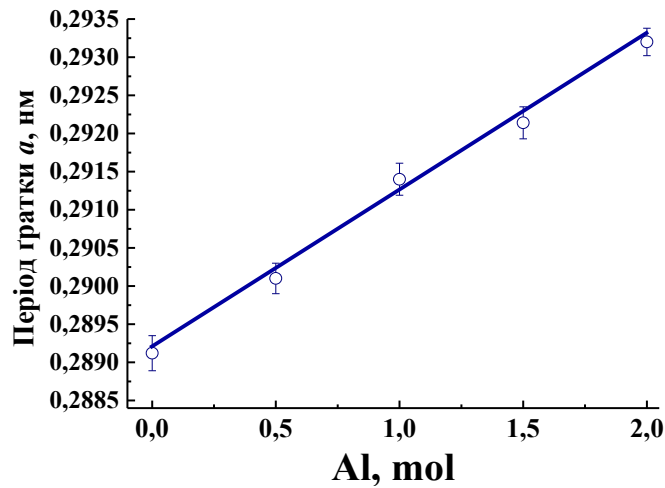


Рис. 3.38. Залежність зміни періоду кристалічної ґратки у сплавах системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti від вмісту Al

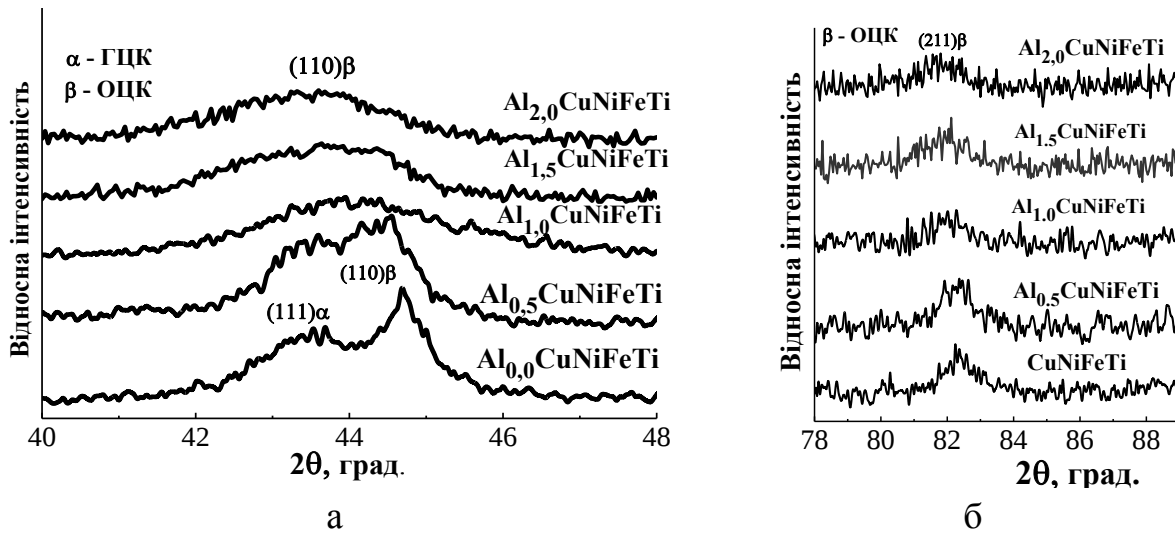


Рис. 3.39. Залежність позиції розташування дифракційних максимумів: а) (110)-ОЦК; б) (211)-ОЦК від концентрації Al у сплавах системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti

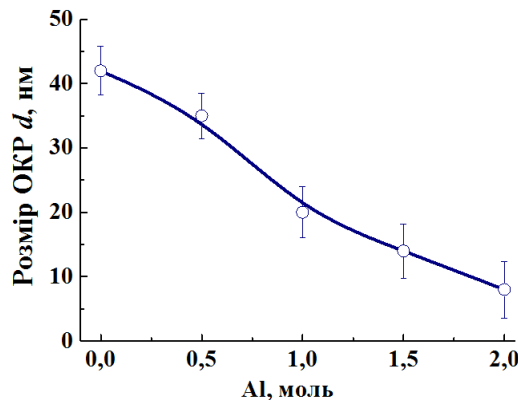


Рис. 3.40. Залежність розмірів кристалітів від концентрації Al у сплавах системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti отриманих МЛ

З вищерозглянутих досліджень зроблено висновок, що алюміній є стабілізатором ОЦК-фази, оскільки в сплавi без Al присутні дві фази ОЦК і ГЦК. При додаванні 0,5 моль Al в сплав, вміст ОЦК фази збільшується. Збільшення концентрації Al до 1, 1,5 та 2 молі привело до формування однофазного сплаву з ОЦК-структурою (рис. 3.41). Дана закономірність зміни фазового складу від вмісту Al корелюється з правилами утворення фазового складу у ВЕСах [7, 8, 21].

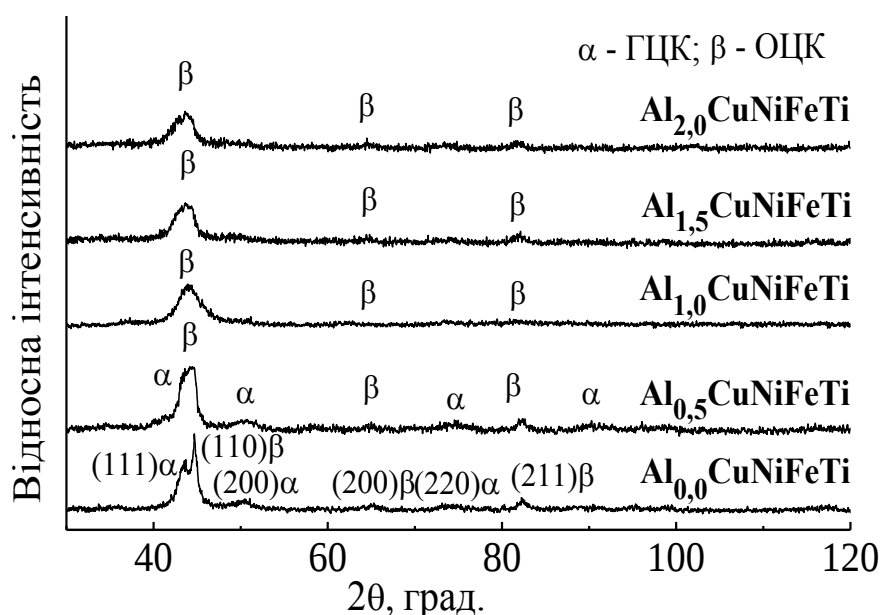


Рис. 3.41. Залежність фазового складу сплавів системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti від вмісту Al

Додавання Al у сплави системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti, сповільнює процес сплавоутворення. Так формування твердого розчину заміщення у сплавi CuNiFeTi починається через 1 год МЛ і за 10 год проходить повне розчинення Ti, що свідчить про закінчення процесу МЛ. Додавання 0,5 моль Al приводить до збільшення часу МЛ потрібного для початку синтезу, так сплавоутворення починає протікати через 2 год МЛ, а час розчинення Ti збільшується від 10 до 20 год. Це може бути спричинено розчиненням Al з великим атомним радіусом (табл. 2.3) у початковий період МЛ, що приводить до сповільнення процесу взаємної дифузії атомів металів, особливо Ti із найбільшим атомним радіусом.

3.5 Висновки до розділу 3

1. Методом механічного легування отримано багатокомпонентні еквіатомні високоентропійні сплави системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti-Cr-V та ідентифіковано їх фазовий склад і структуру. Встановлено, що в синтезованих сплавах присутні два типа пересичених твердих розчинів заміщення з ОЦК та ГЦК структурою при відсутності інтерметалідних фаз.

2. На прикладі багатокомпонентної еквіатомної системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti встановлено, що при МЛ з використанням різних млинів (як атриторного, так і планетарного), напрямок твердофазних реакцій має схожу тенденцію – утворення твердих розчинів заміщення. Проте, показано, що зміна енергетичних умов обробки змінює кінетику процесу формування (швидкість утворення) твердих розчинів. Під час МЛ (в середовищі спирту) AlCuNiFeTi сплаву в атриторному млині процес сплавоутворення починає протікати в інтервалі часу від 10 до 26 год, але не завершується, тоді як у планетарному млині сплавоутворення активується в часовому інтервалі від 2 до 5 год та завершується протягом 20 год МЛ. Підвищення інтенсивності обробки (планетарний млин) приводить до підвищення фонові температури всередині реактору, що сприяє прискоренню масопереносу (розчинення компонентів) та сплавоутворенню.

3. На прикладі AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів досліджено вплив середовища МЛ на кінетику процесу сплавоутворення в планетарному млині та встановлено, що процес сплавоутворення в середовищі бензину відбувається значно інтенсивніше, ніж у середовищі спирту. Це може бути пов'язано з тим, що бензин має меншу питому теплоємність (менше значення коефіцієнта теплопровідності) порівняно зі спиртом ($2,05 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ проти $2,47 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), поглинання теплової енергії на контактних поверхнях компонентів під час МЛ менше, що приводить до більш високого локального нагріву контактів частинок та викликає прискорення взаємної дифузії компонентів та сплавоутворення.

4. Показано, що послідовність розчинення вихідних компонентів порошкових сумішей еквіатомної системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti-Cr-V в процесі механічного легування корелює з їх температурою плавлення, а утворення пересиченого твердого розчину заміщення відбувається на основі елементу з низькою дифузійною активністю, що підтверджує дифузійний характер фазоутворення під час МЛ.

5. Встановлено, що формування твердих розчинів (сплавоутворення) тісно пов'язане з формуванням нанокристалічного стану. Процес сплавоутворення в досліджених багатокомпонентних порошкових сумішах починає протікати при подрібненні структури до нанокристалічного стану (менше 60 нм).

Доведено, що в процесі механічного легування досліджених порошкових еквіатомних сумішей системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti-Cr-V досягається повна взаємна розчинність компонентів, обмежено розчинних або зовсім нерозчинних в рівноважних умовах, що пов'язано з ефектом високої ентропії змішування та нерівноважним станом процесу МЛ. Методом МЛ можливо розширити межі твердих розчинів заміщення за межі, що встановлені для рівноважного стану.

7. Показано, що фази, які утворюються під час МЛ, в усіх вивчених системах, характеризуються нанорозмірною шкалою (з середнім значенням ~ 15 нм), що характеризує синтезовані сплави як нанокристалічні.

8. На прикладі системи Al_x -Cu-Ni-Fe-Ti експериментально показано, що Al сприяє формуванню твердого розчину заміщення з ОЦК кристалічною структурою завдяки утворенню направлених р-d гібридних орбіталей між атомами Al та перехідними металами. При цьому, зі збільшенням вмісту алюмінію зменшується розмір кристалітів (ОКР) ОЦК фази завдяки гальмуванню дифузійних процесів зі зростанням спотворення кристалічної решітки атомами алюмінію з великим радіусом. Зі збільшенням вмісту Al також збільшується період решітки ОЦК твердого розчину.

РОЗДІЛ 4

ТЕРМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВЕСів, ОТРИМАНИХ МЛ

Важливим технологічним питанням залишаються умови компактування порошків ВЕСів, отриманих МЛ, при цьому метод отримання компактів не повинен істотно змінювати структурний стан і фазовий склад матеріалу. Тому в цьому розділі вивчено вплив температури на фазові перетворення, встановлено температурно-концентраційні інтервали існування метастабільних твердих розчинів та наноструктурного стану в порошкових високоентропійних сплавах отриманих в умовах інтенсивної пластичної деформації методом механічного легування.

4.1 Вплив температури на структуру та фазовий склад сплавів системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti-V отриманих МЛ в середовищі бензину

4.1.1 Термічна стабільність сплаву AlCuNiFeCr

На рис. 4.1 представлено результати диференційної скануючої калориметрії AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину протягом 5 год. Інтерпретацію даних, отриманих за методом ДСК, здійснювали із залученням результатів фазового рентгеноструктурного аналізу зразків після відпалів.

Під час першого нагріву, на кривій ДСК спочатку спостерігається ендотермічний пік при 72 °С, пов'язаний із поглинанням енергії під час випаровування адсорбованих речовин. Широкий екзотермічний ефект в діапазоні від 100 до 520 °С пов'язаний із реорганізацією дислокаційної структури, релаксацією внутрішніх мікро напружень (деформація кристалічної решітки), набутих під час МЛ, а також збільшення розмірів ОКР, що узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень відпалених зразків (рис. 4.2) та даними [31, 56, 57, 59].

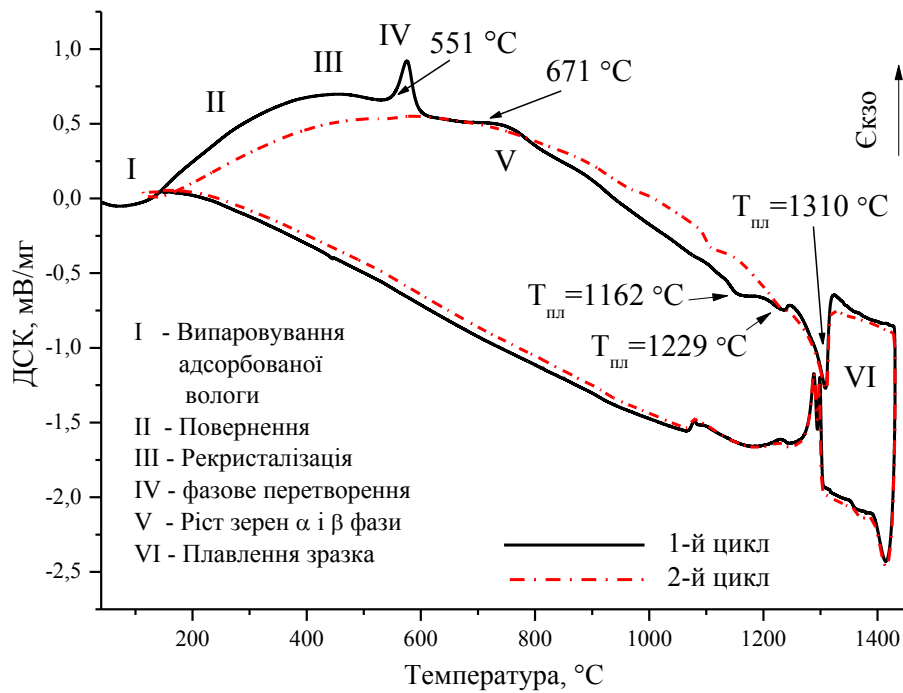


Рис. 4.1. Результати ДСК порошку AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину

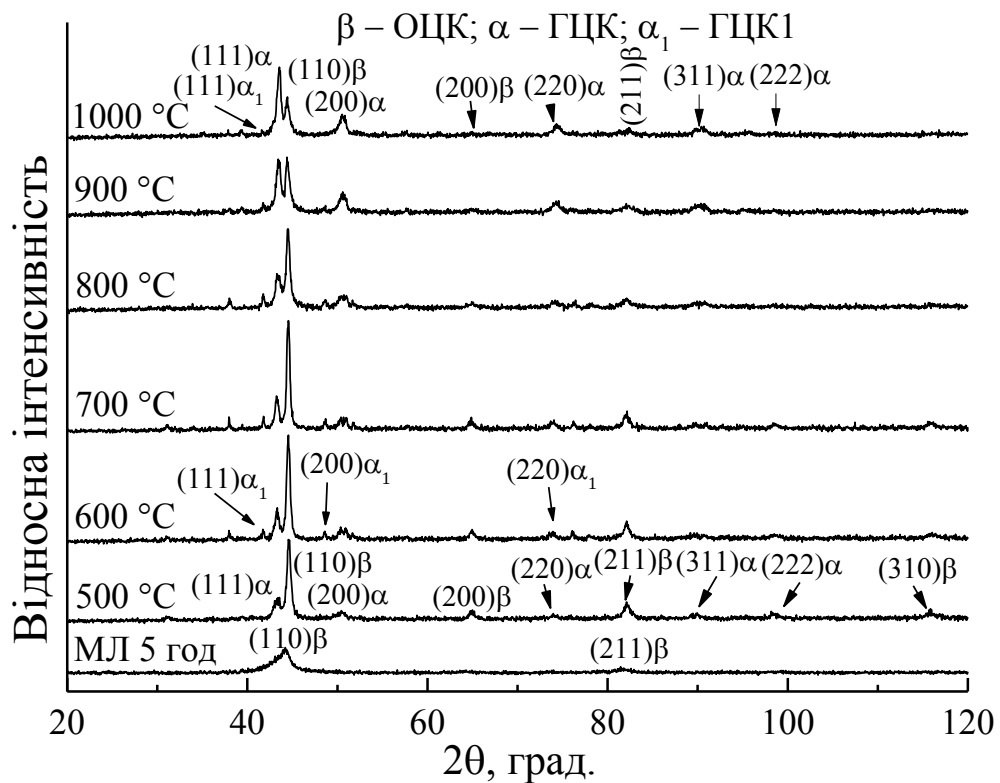


Рис. 4.2. Спектри рентгенівської дифракції порошкового AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, після відпалу при різних температурах протягом 1 години

Наступний екзотермічний ефект, який починає протікати при 551 °С, свідчать про виділення енергії під час фазового перетворення (виділення α -фази). Горизонтальна площадка, що з'являється при 671 °С і зберігається до температури 800 °С, свідчить про ріст кристалітів. Наступна протяжна ендотермічна ділянка на ДСК кривій вказує на поступове руйнування кристалічної будови при високих температурах аж до плавлення суміші трьох твердих розчинів про що свідчать три екзотермічні піки, які з'являються при температурах 1162 °С, 1229 °С та 1310 °С, дані явища також спостерігаються у роботах [56, 57, 59, 138]. При повторному нагріві зразка відсутні екзотермічні піки, які свідчать про термодинамічну стабільність фазового складу сформованого багатокомпонентного сплаву.

Спектри рентгенівської дифракції порошкового AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину протягом 5 годин і відпаленого протягом 1 год при різних температурах, наведені на рис. 4.2. Після відпалу при температурі 500 °С в спектрі рентгенівської дифракції крім ліній β -фази (ОЦК твердого розчину), інтенсивність яких значно зростає, виявляється система ліній, що відповідає α -фазі (ГЦК-твердому розчину) і сплав стає двофазним. Крім цього, спостерігається зсув дифракційних максимумів β -фази у бік більших кутів, що свідчить про зменшення періоду кристалічної решітки ОЦК твердого розчину (табл. 4.1), це пов'язано з виділенням α -фази та перерозподілом елементів між α - та β -фазами. Зменшення ширини інтерференцій від β -фази разом зі збільшенням їх інтенсивності вказує на зменшення дефектності кристалічної решітки та збільшення середнього розміру кристалітів (ОКР) за рахунок процесів повернення і рекристалізації, що повністю відповідає даним ДСК (рис. 4.1), аналогічне явище автори описують в роботі при дослідженні термічної стабільності сплаву CoCrFeNiAl отриманого МЛ [59].

Після відпалу при температурі 500 °С за даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що порошок сплаву є двофазним і складається із 2-х твердих розчинів із ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками. Поява

дифракційних максимумів ГЦК-фази може бути пов'язана з її виділенням із пересиченого ОЦК-твердого розчину, що підтверджує екзоэффект на 551 °С на кривій ДСК, але в зв'язку із більшою витримкою в часі (1 год) під час відпалу, порівняно із ДСК (швидкість нагріву 20 °/хв) цей процес можливо проходить при нижчих температурах.

Таблиця 4.1. Зміна фазового складу та періоду кристалічної ґратки AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ у середовищі бензину, після ізотермічного відпалу при різних температурах протягом 1 години

Т відпалу, °С	Фазовий склад, мас. %			Період решітки a , нм	
	ГЦК	ГЦК1	ОЦК	ГЦК	ОЦК
МЛ	0	0	100	--	0,2893
500	21	0	79	0,3618	0,2899
600	22	7	71	0,3626	0,2895
700	21	8	71	0,3615	0,2887
800	25	10	65	0,3616	0,2894
900	46	7	47	0,3613	0,2903
1000	61	2	37	0,3609	0,2899

Після відпалу при температурі 600 °С відбувається виділення в незначної кількості ще однієї ГЦК фазової складової – ГЦК1 твердого розчину (α_1 -фаза). З дифракційного спектру (рис. 4.2) видно, що фази ГЦК (α -фаза) і ГЦК1 (α_1 -фаза) чітко розділяються на кутах дифракції $2\theta < 44^\circ$ та $2\theta < 50^\circ$ та мають різні періоди ґратки. Також спостерігається незначне збільшення розмірів ОКР ОЦК та ГЦК твердих розчинів, свідченням чого є деяке збільшення інтенсивності та зменшення ширини їх дифракційних максимумів (рис. 4.2).

Підвищення температури відпалу до 700 °С не приводить до структурних і фазових перетворень, фазовий склад та структурний стан сплаву залишається незмінним. Відпали при температурах 800, 900 та 1000 °С приводять до збільшення вмісту в сплаві α -фази (ГЦК твердого розчину), на що вказує зростання інтенсивності відповідних інтерференційних максимумів, в той же час інтенсивність ліній, що

відповідають β -фазі (ОЦК твердому розчину), зменшується. Після відпалу при 900 °С інтенсивність інтерференційних ліній від α_1 -фази (ГЦК1 твердого розчину) значно зменшується, а після відпалу при температурі 1000 °С вони майже повністю зникають з дифракційного спектру, вміст α_1 -фази становить близько 2 мас. %. Схожий ефект фазового перетворення пересиченого ОЦК-твердого розчину на фази з ОЦК та ГЦК кристалічними структурами зафіксовано в роботах [56, 57].

Фазові перетворення, що відбуваються при підвищених температурах можуть бути пов'язані із метастабільним станом пересичених твердих розчинів, утворених в процесі інтенсивної пластичної деформації під час МЛ, які в процесі відпалу переходять у більш термодинамічно стабільні ГЦК та ОЦК тверді розчини, але виходячи з дифракційної картини, структура сплаву залишається нанокристалічною. При цьому, відбувається зміна періодів кристалічних решіток твердих розчинів. В інтервалі температур від 700 °С до 900 °С відбувається зсув інтерференційних максимумів: β -фази (ОЦК) в сторону менших кутів, а α -фази (ГЦК) – в сторону більших кутів, що свідчить про зміну періодів кристалічних ґраток (табл. 4.1). Очевидно, це пов'язане з перерозподілом компонентів, особливо алюмінію, який має великий атомний радіус.

4.1.2 Термічна стабільність сплаву AlCuNiFeTi отриманого МЛ в середовищі бензину

На рис. 4.3 представлено результати ДТА порошку AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину протягом 15 год. Під час першого нагріву, на кривій ДСК, як і для AlCuNiFeCr сплаву, спочатку спостерігається ендотермічний ефект з максимумом при температурі 95,6 °С, пов'язаний із поглинанням енергії під час випаровування адсорбованих речовин [56, 57, 59]. Потім, починає протікати екзотермічна реакція, яка пов'язана із реорганізацією дислокаційної структури, релаксацією внутрішніх напружень і збільшенням розмірів ОКР (аналогічно попередньому випадку).

Однак у сплаві AlCuNiFeTi цей екзотермічний ефект починається при більш високих температурах, порівняно з AlCuNiFeCr сплавом, і проходить в діапазоні від 320 до 510 °С.

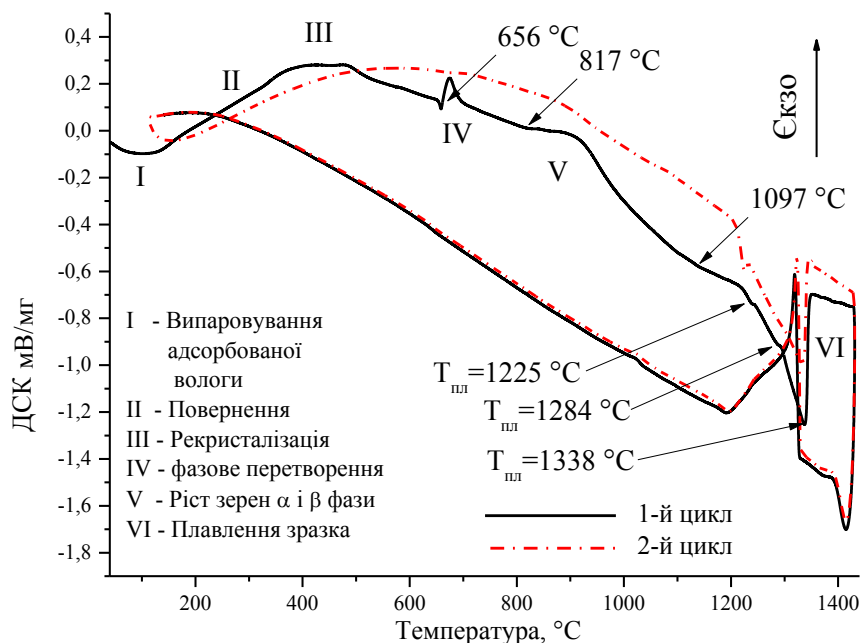


Рис. 4.3. Результати ДСК порошку AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину

Другий екзотермічний ефект починається при температурі 656 °С і свідчить про перебіг фазового перетворення та узгоджується з даними дифракційних досліджень відпалених зразків (рис. 4.4) та даними [56, 57, 59]. Наступні два екзотермічні ефекти в широкому інтервалі температур, що починають протікати при температурах 817 °С свідчить про ріст кристалітів та зерен α -ГЦК та β -ОЦК фаз. Подальше збільшення температури до 1097 °С, приводить до ще одного екзотермічного ефекту, який може бути пов'язаний із поступовим розпадом кристалічних ґраток твердих розчинів. Далі відбувається плавлення трьох фаз, які починають плавитись при температурах 1225 та 1248 °С, про що свідчать незначні ендотермічні ефекти на кривій, повне розплавлення сплаву відбувається при температурі 1338 °С. Наявність 3-х фаз добре узгоджується з даними дифрактометричного аналізу сплаву після відпалу (рис. 4.4). А автори роботи [57] повідомляють про

аналогічний механізм плавлення BeCu CoCrFeNiTiAl . Повторний нагрів показав, що AlCuNiFeTi сплав після фазових перетворень під час першого нагріву стає термодинамічно стабільним (відсутність екзотермічних піків під час повторного нагріву), при цьому, у сплаві присутні три фази, які плаваються при температурах 1225, 1284 та 1337,6 °C.

Спектри рентгенівської дифракції порошку AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину протягом 15 год та відпаленого протягом 1 год при різних температурах, зображено на рис. 4.4. Сплав AlCuNiFeTi , сформований в процесі МЛ, має високу термічну стабільність до 600 °C. Після відпалу при температурі 500 °C в дифракційній картині сплаву відбуваються деякі зміни: максимумами ОЦК твердого розчину стають більш гострими, краще виявляються на кутах $2\theta > 60^\circ$, що пов'язано з реорганізацією дислокаційної структури, зменшенням мікронапружень та можливим зростанням кристалітів в процесі відпалу. Підтвердженням цього є широкий екзотермічний ефект в діапазоні температур 320-510 °C на кривій ДСК (рис. 4.3). Після відпалу при температурі 600 °C в дифракційній картині сплаву відбуваються зміни: інтенсивність максимумів трохи зростає, а максимум (110) β змінює свою форму і стає менш симетричним, що може бути пов'язане з початком розпаду метастабільного пересиченого ОЦК твердого розчину та виділенням ГЦК твердого розчину (α -фази). Після відпалу при температурі 700 °C відбувається значне збільшення в сплаві вмісту α -фази – ГЦК твердого розчину, його максимуми чітко виділяються в дифракційному спектрі, тоді як інтенсивність максимумів ОЦК твердого розчину (β -фази) зменшується і на кутах $2\theta > 60^\circ$ виявити їх стає складніше. Внаслідок цього фазового перетворення і виникає екзотермічний ефект на кривій ДСК з максимумом при температурі 674,4 °C. При цьому відбуваються зміни періоду кристалічної ґратки ОЦК-твердого розчину в зв'язку з перерозподілом концентрацій елементів в фазах (табл. 4.2).

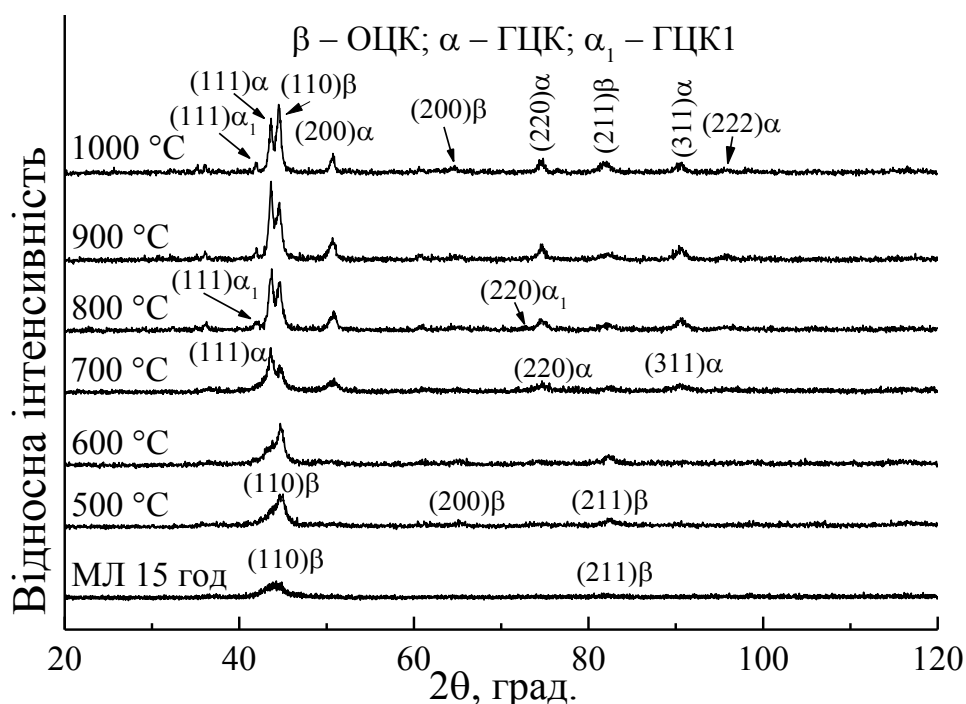


Рис. 4.4. Спектри рентгенівської дифракції порошкового AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину після відпалу при різних температурах протягом 1 години

Таблиця 4.2. Зміна фазового складу та періоду кристалічної ґратки AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ у середовищі бензину, після ізотермічного відпалу при різних температурах протягом 1 години

Т відпалу, °C	Фазовий склад, мас. %			Період решітки a , нм	
	ГЦК	ГЦК1	ОЦК	ГЦК	ОЦК
МЛ	0	0	100	--	0,2914
500	0	0	100	--	0,2881
600	0	0	100	--	0,2881
700	63	0	37	0,3603	0,2893
800	52	7	41	0,3603	0,2898
900	52	7	41	0,3602	0,2893
1000	42	7	51	0,3603	0,2897

Відпал при температурі 800 °C викликає виділення незначної кількості ще однієї фази з ГЦК структурою – α_1 -фази. Крім того, кількість ОЦК фази в сплавi зростає, а ГЦК – зменшується (рис. 4.4, табл. 4.2). Відпали при температурах, 900 та 1000 °C не приводять до істотних змін фазового складу і сплав залишається трифазним. Але після відпалу при температурі 1000 °C

кількість ОЦК твердого розчину (β -фази) збільшується і стає переважною в сплаві. Аналогічний ефект коливання концентрації фаз при збільшенні температури відпалу описують автори роботи [57]. Вони пояснюють це явище як розпад пересиченого ОЦК –твердого розчину (сформованого під час МЛ) на метастабільні ОЦК і ГЦК тверді розчини, які трансформуються в інші метастабільні проміжні фази, а потім в стабільні рівноважні фази на кінцевому етапі відпалу.

4.1.3 Термічна стабільність сплаву AlCuNiFeCrV отриманого МЛ в середовищі спирту

Дослідження фазових перетворень під час термічного відпалу сплаву AlCuNiFeCrV отриманого МЛ в середовищі спирту протягом 20 год показано на рис. 4.5. Під час відпалу при температурі 500 °С, відбувається розпад пересиченого ОЦК-твердого розчину, утворюється двофазний сплав, що складається із 2-х твердих розчинів із ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками, при цьому вміст ОЦК-фази переважає над вмістом ГЦК-фази (табл. 4.3), про що свідчить співвідношення дифракційних максимумів (111) – ГЦК і (110) – ОЦК.

Також зафіксовано дифракційні максимуми на малих кутах, які належать оксидам, їх утворення може бути пов'язано із окисненням порошку під час відпалу в результаті реакції між адсорбованою на поверхні частинок порошку вологою та киснем. Під час відпалу, також, проходить процес реорганізації дислокаційної структури, релаксації внутрішніх напружень та незначний ріст ОКР, свідченням чого є зменшення розміття і розділення дифракційних максимумів (111) α – ГЦК та (110) β – ОЦК.

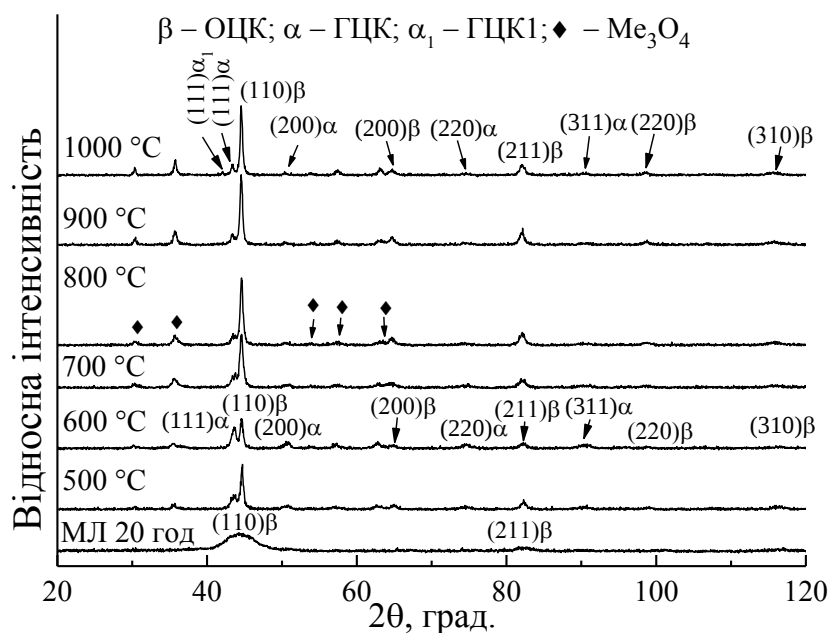


Рис. 4.5. Спектри рентгенівської дифракції порошкового AlCuNiFeCrV сплаву, отриманого МЛ в середовищі спирту, після відпалу при різних температурах протягом 1 години

Таблиця 4.3. Зміна фазового складу та періоду кристалічної ґратки AlCuNiFeCrV сплаву, отриманого МЛ у середовищі спирту, після ізотермічного відпалу при різних температурах протягом 1 години

Т відпалу, °C	Фазовий склад, мас. %			Період решітки a , нм	
	ГЦК	ГЦК1	ОЦК	ГЦК	ОЦК
МЛ	0	0	100	--	0,2898
500	25	0	75	--	0,2881
600	42	0	58	--	0,2877
700	22	0	78	--	0,2870
800	14	0	86	--	0,2876
900	13	0	87	--	0,2885
1000	12	4	84	--	0,2881

Можемо припустити, що V стабілізує ОЦК твердий розчин, оскільки його вміст при збільшенні температури відпалу не зменшується, а термічно нестабільним в даному випадку є ГЦК твердий розчин, оскільки при збільшенні температури відпалу (вище 700 °C), його концентрація поступово зменшується. Також зменшення ГЦК-фази у сплав може бути пов'язана з формуванням оксиду Me_3O_4 , в результаті чого відбувається зміна хімічного складу системи, що приводить до зміни фазового складу. Відпал при

температурі 1000 °С приводить до утворення ще однієї фази з ГЦК кристалічною структурою (ГЦК1), при цьому відбувається незначне зменшення вмісту ОЦК-фази.

У сплавах отриманих методом вакуумно-дугового переплаву в складі яких присутній V (CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV і $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNiV}$) також формуються фази із простими кристалічними структурами типу ОЦК та ГЦК, але на відміну від сплаву отриманого методом МЛ в даних сплавах присутня σ -фаза [76, 78], що підтверджує ефективність використання методу МЛ над методом вакуумно-дугового переплаву для отримання ВЕСів.

За розглянутими вище аналізами ДСК (рис. 4.1, 4.3) і дифрактограмами відпалених сплавів AlCuNiFeCr, AlCuNiFeTi і AlCuNiFeCrV (рис. 4.2, 4.4, 4.5), робимо висновок, що стабільність фазового складу в сплавах зберігається до температур 500 °С у сплаві AlCuNiFeCrV, до 550 °С для AlCuNiFeCr та 650 °С для AlCuNiFeTi, при цьому наноструктурний стан у даних сплавах зберігається до температур до 700, 800 і 1000 °С, відповідно. Підвищення термічної стабільності відбувається паралельно зі збільшенням значення різниці атомних радіусів сплавів від 5,18 і 5,62 % у сплавах AlCuNiFeCrV, AlCuNiFeCr, відповідно, до 7,16 % у сплаві AlCuNiFeTi. Зростання значення різниці атомних радіусів сплавів і наявність атомів з великими атомними радіусами (Ti та Al), приводить до сильнішого викривлення кристалічної ґратки, що ускладнює протікання дифузійних процесів чим підвищує їх термічну стабільність.

Як зазначалося вище, кількість фаз у сплавах навіть після відпалів при температурі 1000 °С, не перевищує 3-х, в той час, як згідно з правилом фаз Гібса повинно становити 6, 7. При цьому усі фази складаються з простих кристалічних структур типу ОЦК та ГЦК згідно з критерієм прогнозування типу кристалічної структури твердого розчину (підрозділ 2.1.1). Оскільки всі розглянуті сплави мають КВЕ в діапазоні від 6,87 до 8 ел./ат., вони повинні утворювати сплави на основі фаз з двома типами кристалічних структур ОЦК і ГЦК [7,8, 21].

4.2 Зміни фазового складу та параметрів тонкої кристалічної структури порошкового $\text{Al}_x\text{CuNiFeTi}$ сплаву при нагріві

4.2.1 Термічна стабільність сплаву $\text{Al}_{0,0}\text{CuNiFeTi}$ отриманого МЛ в середовищі спирту

З метою дослідження впливу концентрації Al на термічну стабільність проведено відпал при різних температурах сплавів $\text{Al}_{0,0}\text{CuNiFeTi}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CuNiFeTi}$, отриманих МЛ в середовищі спирту. Дифрактограми відпаленого сплаву $\text{Al}_{0,0}\text{CuNiFeTi}$, отриманого МЛ протягом 10 год, зображено на рис. 4.6. Після відпалу при температурі 500 °С спостерігається збільшення вмісту ГЦК - фази, що пов'язано із розпадом пересиченого ОЦК твердого розчину на більш стабільний ГЦК [56, 57, 59]. При цьому з'являються дифракційні максимуми, які відповідають оксиду FeO_3Ti . Збільшення температури відпалу до 600 °С не приводить до істотних змін фазового складу. Відпал при температурі 700 °С приводить до збільшення вмісту ОЦК твердого розчину в об'ємі сплаву і збільшення періоду кристалічної ґратки ОЦК-фази (табл. 4.4). Це може бути пов'язане із утворенням незначної кількості оксиду у складі сплаву, чим порушується початковий хімічний склад системи і приводить до формування більш термодинамічно стійкого ОЦК твердого розчину. Збільшення температури відпалу від 800 °С до 1000 °С приводить до зменшення вмісту ГЦК твердого розчину у порошковому сплаві і збільшення вмісту ОЦК-фази. Також при температурі відпалу 900 °С відбувається збільшення періодів кристалічної ґратки ГЦК-фази.

Після відпалу, фазовий склад сплаву $\text{Al}_{0,0}\text{CuNiFeTi}$, як і після МЛ є двохфазний і складається з ОЦК і ГЦК фаз, хоча згідно з критерієм прогнозування типу кристалічної структури твердого розчину (підрозділ 2.1.1), сплав має складатись з фаз із ГЦК кристалічними структурами. Формування сплаву з двома типами кристалічних структур може бути пов'язано з тим фактом, що перехідна точка має значення 8 ел./ат., а сплав має значення 8, 25 ел./ат. й знаходиться біля границі переходу (відхилення

становить 3 %). При цьому дане правило побудоване на основі статистичних досліджень фазового складу та КВЕ сплавів, а не на основі конкретних фізичних явищ та математичних розрахунків, тому може мати деякі неточності і виключення. Наприклад в таких сплавах, як: AlCoNiCu, AlCuCoCr_{0,5}FeNi та MnCrFeNiCu КВЕ становить ≥ 8 ел./ат., при цьому в їх складі присутня фаза з ОЦК структурою [13].

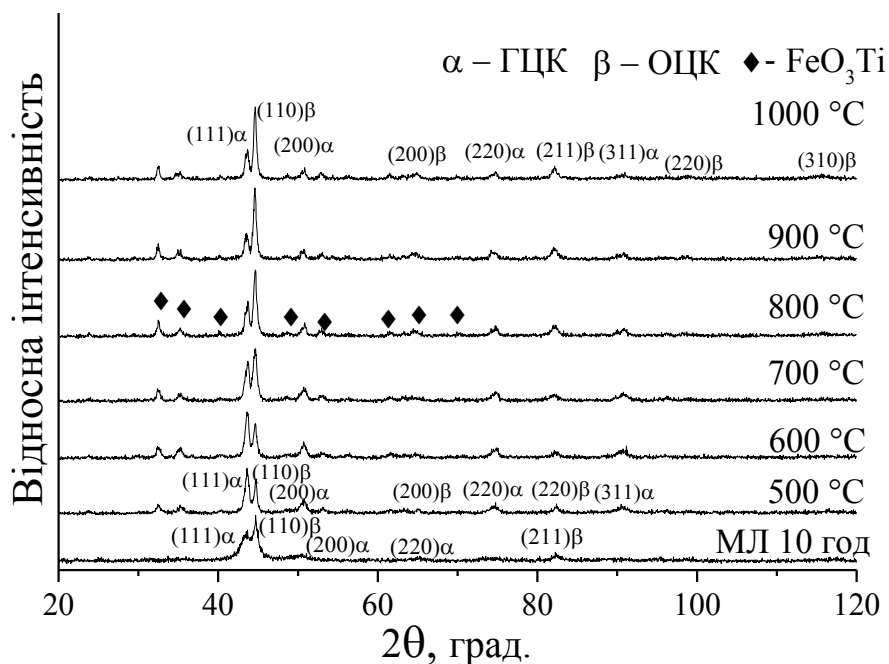


Рис. 4.6. Спектри рентгенівської дифракції порошкового Al_{0,0}CuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі спирту, після відпалу при різних температурах протягом 1 години

Таблиця 4.4. Зміна фазового складу та періоду кристалічної ґратки Al_{0,0}CuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ у середовищі бензину, після ізотермічного відпалу при різних температурах протягом 1 години

Т відпалу, °C	Фазовий склад, мас. %		Період решітки <i>a</i> , нм	
	ГЦК	ОЦК	ГЦК	ОЦК
МЛ	39	61	0,3593	0,2891
500	72	28	0,3588	0,2890
600	64	35	0,3588	0,2898
700	46	54	0,3596	0,2899
800	41	59	0,3583	0,2900
900	34	66	0,3597	0,2899
1000	37	63	0,3588	0,2898

4.2.2 Термічна стабільність сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CuNiFeTi}$ отриманого МЛ в середовищі спирту

Рентгеноструктурні дослідження відпаленого порошку сплаву $\text{Al}_{0,5}\text{CuNiFeTi}$, отриманого МЛ в середовищі спирту протягом 20 год, зображено на рис. 4.7. При температурі 500 °С відбувається фазове перетворення із формуванням твердого розчину з ГЦК кристалічною структурою і зникненням дифракційного максимуму від ОЦК-твердого розчину, що свідчить про термічну нестабільність ОЦК- фази [31, 56, 57, 59]. Також відбувається зменшення ширини дифракційних максимумів, що пов'язано із реорганізацією дислокаційної структури, релаксацією внутрішніх напружень (структурна деформація, деформація кристалічної решітки), набутих під час МЛ, також, відбувається збільшення розмірів кристалітів ≈ 80 нм [56, 57, 59, 124-127]. Збільшення температури відпалу до 600 °С приводить до появи дифракційних максимумів на малих кутах, що може належати оксидам FeO_3Ti та $\text{Al}_{0,028}\text{Fe}_{2,387}\text{O}_4\text{Ti}_{0,585}$, які утворюються в результаті взаємодії з адсорбованим киснем та волого із атмосфери під час їх транспортування та зберігання. Цьому сприяє висока розвинена питома поверхня порошку і висока активність після МЛ [98]. Збільшення температури відпалу до 700 і 800 °С, приводить до збільшення періоду кристалічної ґратки (табл. 4.5). Збільшення періоду кристалічної ґратки може бути пов'язано з переходом Fe в оксид та збільшенням концентрації атомів елементів з великим атомним радіусом (Al та Ti). Відпали при температурах 800 та 900 °С приводять до зростання розмірів кристалітів, при цьому фазові перетворення відсутні з чого можемо зробити висновок, що утворений твердий розчин із ГЦК кристалічного ґраткою є термодинамічно стабільним [56, 57, 59]. Формування сплаву лише з ГЦК кристалічною ґраткою може бути пов'язаний не тільки з частковим окисленням сплаву, оскільки автори роботи [59] повідомляють, що в отриманому методом МЛ ВЕСі CoCrFeNiAl під час відпалу при температурах вище 800 °С фаза з ОЦК структурою практично повністю зникає. При цьому сплав CoCrFeNiAl має значення КВЕ – 7,2 ел./ат.,

а сплав $\text{Al}_{0,5}\text{CuNiFeTi}$, – 7,67 ел./ат., обидва сплави повинні складатись із фаз з двома типами кристалічних ґраток (ОЦК та ГЦК), отже, як бачимо, правило формування фазового складу ВЕСів виконується не завжди.

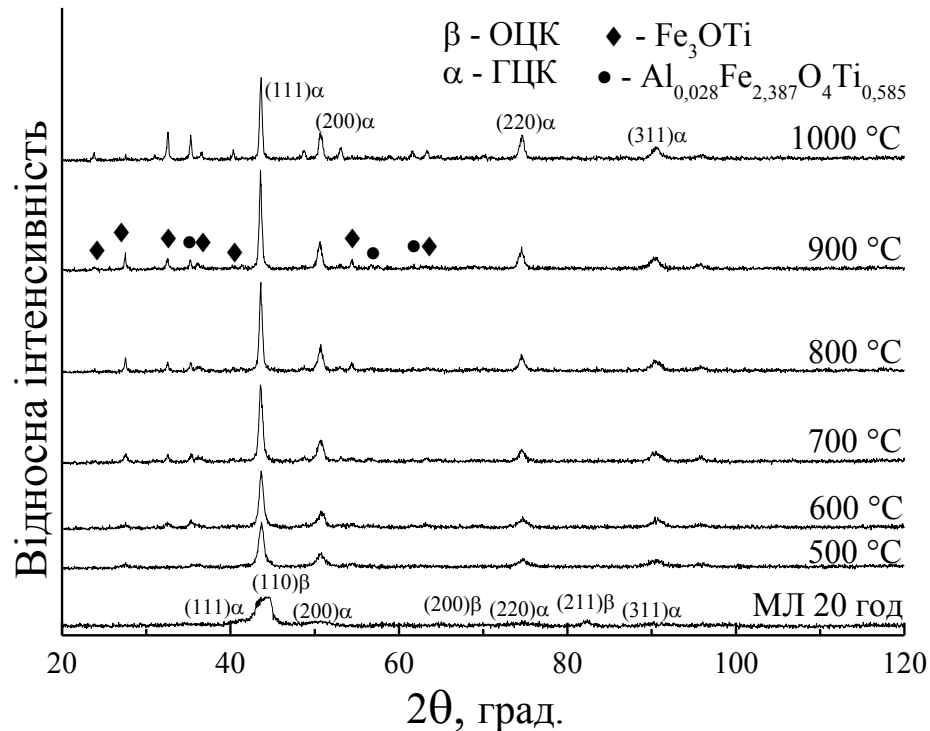


Рис. 4.7. Спектри рентгенівської дифракції порошкового $\text{Al}_{0,5}\text{CuNiFeTi}$ сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, після відпалу при різних температурах протягом 1 години

Таблиця 4.5. Зміна фазового складу та періоду кристалічної ґратки $\text{Al}_{0,5}\text{CuNiFeTi}$ сплаву, отриманого МЛ у середовищі бензину, після ізотермічного відпалу при різних температурах протягом 1 години

Т відпалу, °C	Фазовий склад, мас. %		Період решітки a , нм	
	ГЦК	ОЦК	ГЦК	ОЦК
МЛ	0	100	--	0,2901
500	100	--	0,3601	--
600	100	--	0,3599	--
700	100	--	0,3602	--
800	100	--	0,3608	--
900	100	--	0,3608	--
1000	100	--	0,3601	--

4.3 Висновки до розділу 4

1. Методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та рентгеноструктурного аналізу досліджено термостабільність фазового складу та структури високоентропійних AlCuNiFeCrV, AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, отриманих в процесі МЛ.

2. Встановлено, що під час нагріву ВЕС, синтезованих в процесі МЛ, відбувається розпад метастабільного пересиченого ОЦК твердого розчину на стабільні тверді розчини з ОЦК та ГЦК структурою, а їх кількісне співвідношення залежить від складу сплаву.

3. Показано, що збільшення різниці атомних радіусів δ сплавів AlCuNiFeCrV, AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi ВЕСів, отриманих в процесі МЛ, від 5,18 до 7,16 % підвищує термічну стабільність: їх фазовий склад зберігається до температур 500; 550 і 650 °С, а наноструктурний стан до 700, 800 і 1000 °С, відповідно. Більш висока термостабільність фазового складу та структури AlCuNiFeTi сплаву пояснюється значним гальмуванням дифузійних процесів при підвищених температурах під час відпалу внаслідок більш сильного спотворення кристалічної решітки ОЦК твердого розчину при розчиненні атомів Ti, які мають більший атомний радіус по відношенню до атомів V та Cr.

4. Встановлено, що навіть після відпалу при температурі 1000 °С кількість фаз в усіх досліджених сплавах залишається значно меншою (3 фази), ніж максимальна рівноважна кількість, дозволена правилом фаз Гіббса (6-7), а сплави складаються лише з твердих розчинів. Переважне формування простих твердих розчинів над інтерметалідними сполуками в багатокомпонентних еквіатомних сплавах головним чином забезпечується впливом високої ентропії змішування, яка зменшує енергію Гіббса, сприяє зменшенню тенденції до упорядкування та сегрегації, полегшує формування твердих розчинів і збільшує їх стабільність у порівнянні з інтерметалідними та іншими упорядкованими фазами.

РОЗДІЛ 5

КОНСОЛІДАЦІЯ ПОРОШКІВ ВЕСіВ, ОТРИМАНИХ МЛ, ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

В даному розділі розглянуто вплив умов та методів компактування порошків високоентропійних сплавів, отриманих методом МЛ, на їх структуру, фазовий склад та фізико-механічні властивості. За результатами досліджень встановлено температурно-часові режими спікання, виявлено, що доцільно використовувати порошки, отримані МЛ в середовищі бензину, а компактування необхідно здійснювати методами електророзрядного спікання та спікання під тиском.

5.1. Консолідація порошків ВЕСіВ систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr, їх структура, фазовий склад

5.1.1. Ізотермічне спікання порошків ВЕСіВ систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr

На першому етапі проведено спікання порошків AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, отриманих МЛ в середовищі бензину та спирту, методом ізотермічного спікання в середовищі інертного газу Ar протягом 1 год при температурі 1000 °С.

Спечені порошки AlCuNiFeTi сплаву, що отримані легуванням в середовищі спирту та бензину, мають пористість 4,9 та 15,6 об. %, відповідно (рис. 5.1 а, б). Висока пористість, 15,6 об. %, в AlCuNiFeTi сплаві, спеченому після МЛ в середовищі бензину, може бути пов'язана з великим розміром частинок (до 20 мкм) і їх високою твердістю, в результаті чого у пресовці висока вихідна пористість, яка зберігається у процесі ізотермічного спікання. Також між частинки порошку (зернами) присутні границі розділу (рис. 5.1 б) – це свідчить про відсутність міцного металевого зв'язку між

частинками, який мав утворитись в процесі спікання. Підтвердженням цьому є низька мікротвердість зразку: $HV=3$ ГПа.

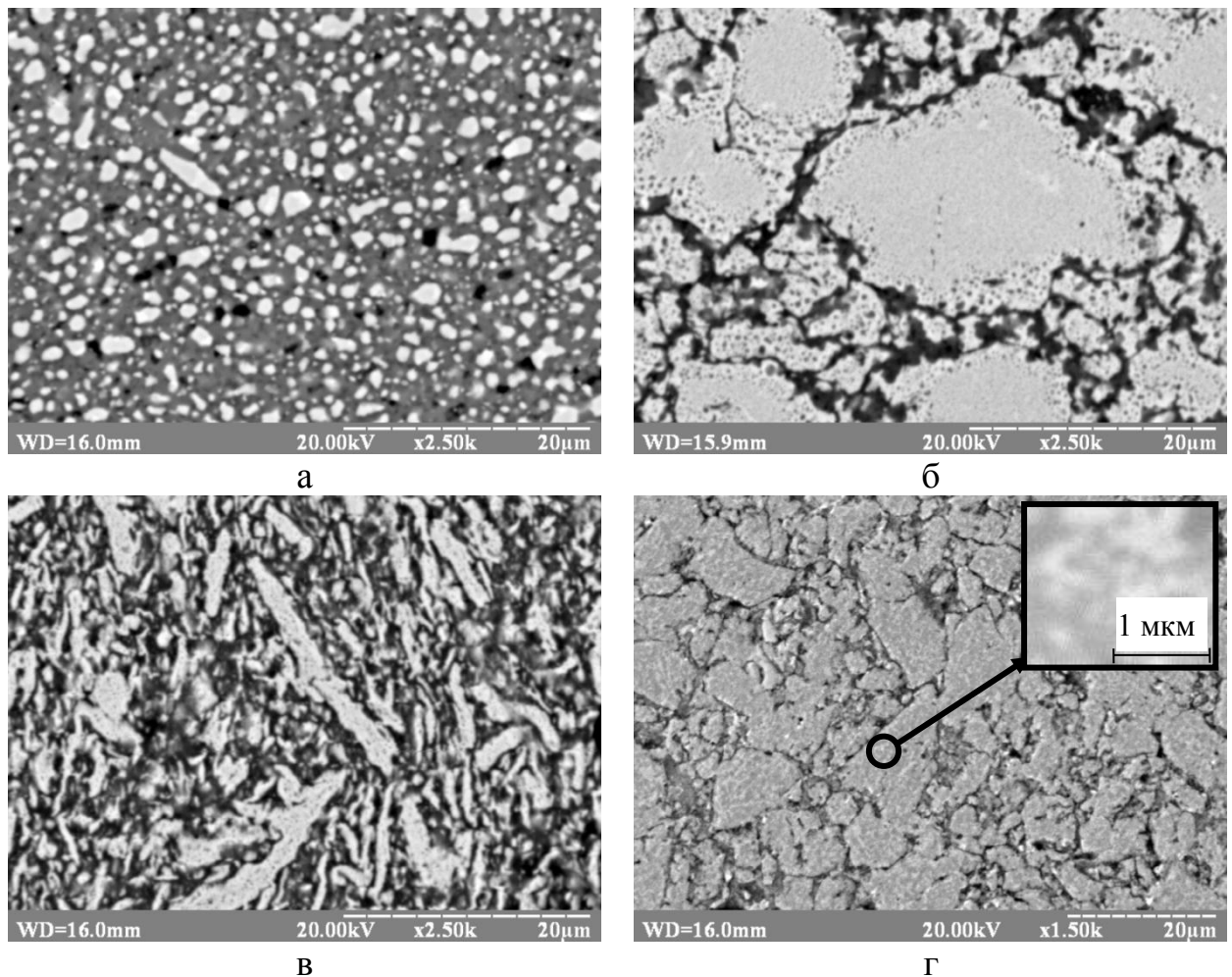


Рис. 5.1. Мікроструктура зразків після ізотермічного спікання в Ar протягом 1 год при температурі 1000 °C: а) AlCuNiFeTi сплав, отриманий МЛ в середовищі спирту; б) AlCuNiFeTi сплав, отриманий МЛ в середовищі бензину; в) AlCuNiFeCr сплав, отриманий МЛ в середовищі спирту; г) AlCuNiFeCr сплав, отриманий МЛ в середовищі бензину

Структура зразка, отриманого із порошку AlCuNiFeTi сплаву, легованого в середовищі спирту, є матричною (рис. 5.1 а). Матриця (фаза сірого кольору) збагачена такими елементами, як Fe, Al та Ti, а фаза білого кольору (включення) складається з Cu та Ni. Проаналізувавши фазовий склад, мікроструктуру та їх хімічний склад фаз, можемо припустити, що обидві фази, матриця та включення, мають однакові кристалічні ґратки

(ГЦК), з близькими періодами решітки, що приводить до їх накладання і неможливості їх ідентифікації.

Також у сплаві присутні оксидні фази FeO_3Ti , Al_2CuO_4 , AlFeO_4Ti , що встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу проведеного після спікання (рис. 5.2). Значне окиснення може бути пов'язане з великою питомою поверхнею легованого порошку та їх високою активністю після МЛ, що призводить до їх інтенсивної взаємодії з атмосферними газами. Мікротвердість такого композиту становить лише 5 ГПа, що є меншим у порівнянні з механічними властивостями ВЕСів зі схожим хімічним складом, отриманих методом порошкової металургії [62, 64].

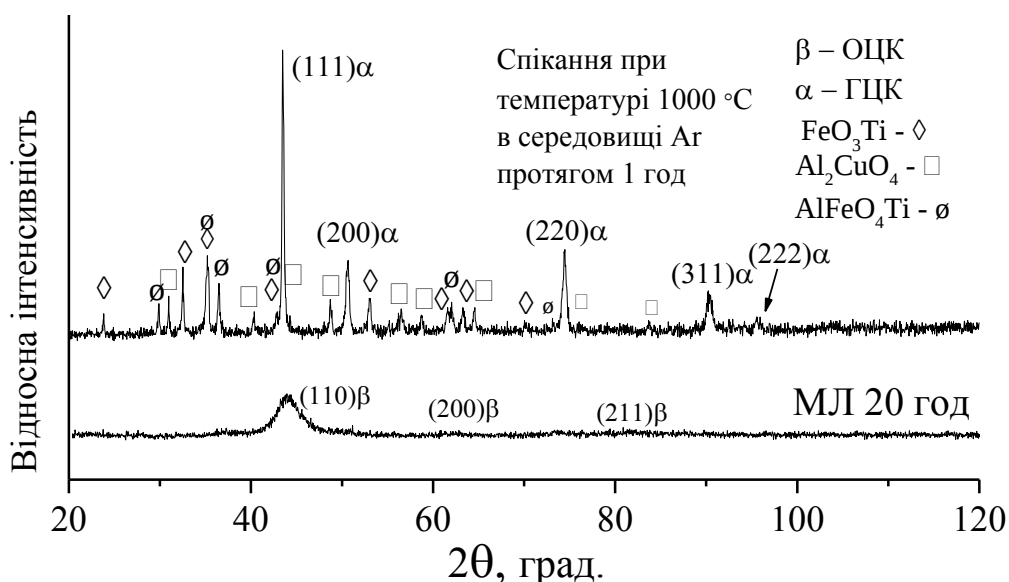


Рис. 5.2. Спектр рентгенівської дифракції AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі спирту, після ізотермічного спікання при температурі 1000 °C, протягом 1 год у середовищі Ar

Зразок, спечений з порошку AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, має однорідну структуру частинок (рис 5.1 б), хоча його склад є трьохфазним, що встановлено за допомогою рентгенівського фазового аналізу після ізотермічного відпалу зразків при температурі 1000 °C (рис. 4.4). Це свідчить про розпад пересиченого ОЦК-твердого розчину та формування сплаву із трьома фазами (ОЦК, ГЦК та ГЦК1).

Зразок, отриманий з порошку AlCuNiFeCr сплаву, легованого в середовищі спирту, теж має високу пористість 20 об. % (рис. 5.1 в), з чого випливає, що зразок не спікся. Підтвердженням цього також є низьке значення мікротвердості: $HV = 1,6$ ГПа. Під час процесу ізотермічного спікання в зразку відбувається формування однофазного сплаву з ГЦК кристалічною структурою, свідченням чого є результати рентгенівського фазового аналізу сплаву після спікання при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.3).

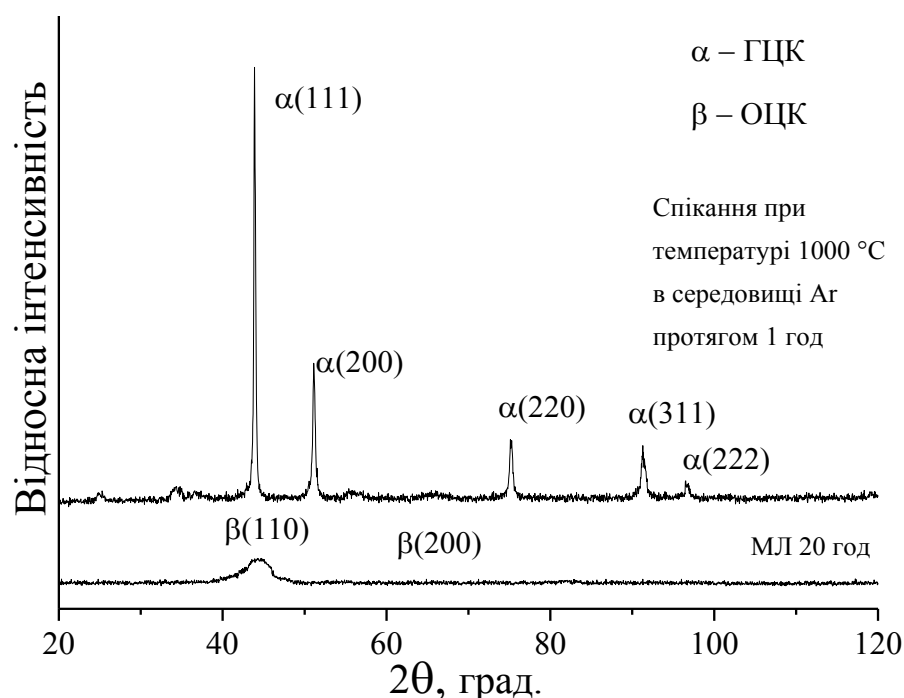


Рис. 5.3. Спектр рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі спирту, після ізотермічного спікання при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, протягом 1 год у середовищі Ar

Спечений порошок AlCuNiFeCr сплаву, легований в середовищі бензину, має ще більшу пористість – близько 28,3 об. %, а його мікротвердість HV становить 3,5 ГПа, з чого виходить, що процеси ущільнення та утворення міцного металевого зв'язку між частинками в процесі ізотермічного спікання не відбулися. Під час спікання відбувається розпад пересиченого ОЦК-твердого розчину із формуванням фаз, які мають ГЦК та ОЦК кристалічні структури, при цьому їх розмір менше 1 мкм

(вставка на рис. 5.1 г). Формування трьох фаз під час спікання встановлено при дослідженні фазового складу відпаленого сплаву при температурі 1000 °С (рис. 4.2). Відбувається формування β -фази її вміст становить 37 мас. %, та двох фаз з ГЦК структурою α - та α_1 -фази, вміст яких становить 61 та 2 мас. % відповідно.

З вищерозглянутого можемо зробити висновок, що отримати компактний матеріал методом ізотермічного спікання порошків ВЕСів отриманих методом МЛ неможливо в зв'язку із їх високою твердістю, що приводить до високої пористості пресовок, яка не зникає в процесі спікання. Отже, потрібно використовувати методи компактування в яких під час процесу спікання до зразків прикладається тиск, що дозволить підвищити їх щільність. Такими методами є методи СПТ та ЕРС. СПТ проводимо на гідравлічному пресі моделі ДО 044, який за своїм першочерговим призначенням використовується для вирощування та термічної обробки монокристалів алмазу при надвисоких тисках [139, 140]. Метод ЕРС є новим методом спікання, який широкої популярності набув в останні 2-а десятиліття, а випуск промислових та лабораторних установок почався в Японії. Даний метод є частково аналогом гарячого пресування, відмінністю якого є принцип нагріву (пропускання струму через порошок і пресформу, що приводить до нагріву за рахунок виділення Джоулівського тепла), що дозволяє скоротити час спікання та збільшити швидкість нагріву [141].

5.1.2. Електророзрядне спікання порошків ВЕСів систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr

Було проведено компактування порошку методом електророзрядного спікання, що дозволяє одночасно з нагрівом пресовки прикладати до неї тиск. Встановлено, що після ЕРС AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, отриманих МЛ в середовищі спирту, навіть при температурі 1000 °С, зразки мають дуже велику залишкову пористість – 39 та 45 об. % (рис. 5.4), відповідно, а їх

мікротвердість HV становить лише 5,4 та 3,1 ГПа, відповідно. Висока пористість компактованих зразків може бути пов'язана з високою дисперсністю порошків після МЛ, в результаті чого утворюються конгломерати, що ускладнює процес спікання. Під час компактування в обох сплавах формуються тверді розчини заміщення із ГЦК структурою (рис. 5.5).

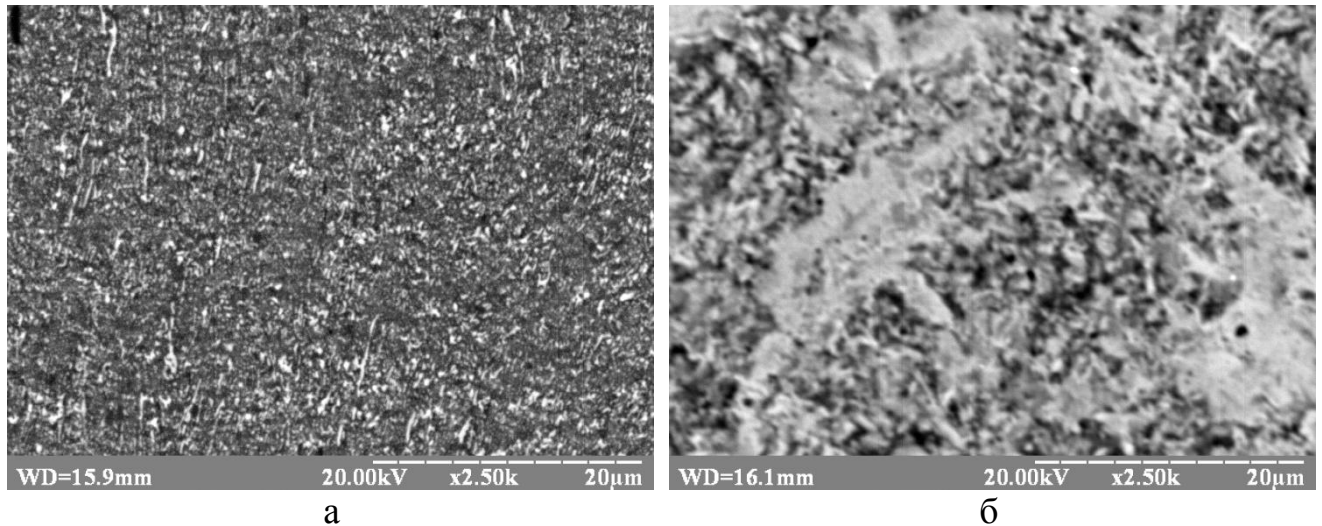


Рис. 5.4. Мікроструктура зразків після ЕРС в Аг протягом 15 хв при температурі 1000 °С: а) AlCuNiFeTi сплав, отриманий МЛ в середовищі спирту; б) AlCuNiFeCr сплав, отриманий МЛ у середовищі спирту

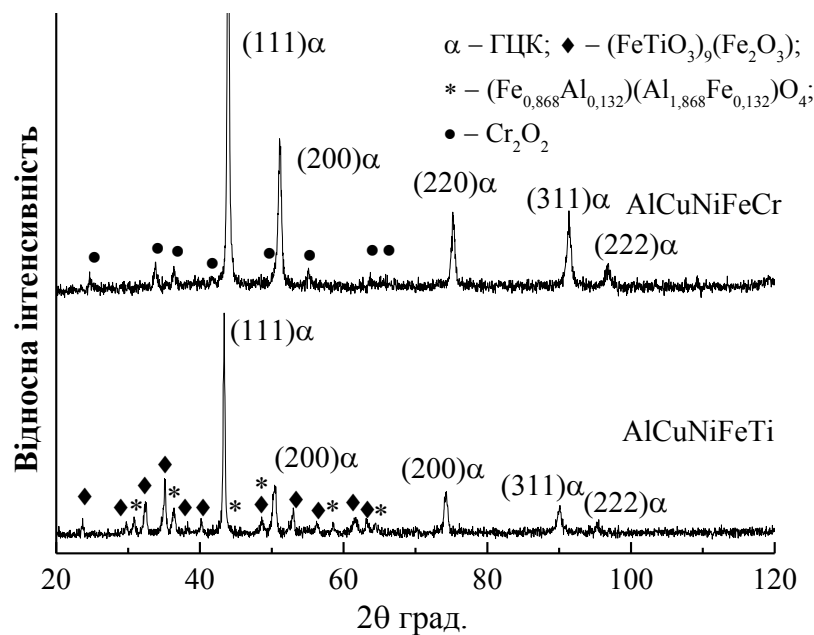


Рис. 5.5. Спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, отриманих МЛ в середовищі спирту, після ЕРС при температурі 1000 °С, протягом 15 хв у середовищі Аг

Мікроструктура AlCuNiFeTi сплаву після спікання складається з матриці сірого кольору та включень білого кольору. Хімічний склад включень та матриці встановити не вдалося в зв'язку з дисперстним розміром включень і їх рівномірним розподілом по всьому об'єму матеріалу, в результаті чого неможливо вибрати зони в діаметрі 2 мкм, яка б складалася лише з однієї фази на якій можливо визначити хімічний склад кожної складової окремо. Але можемо припустити, що, як і в попередньому випадку (ізотермічне спікання порошку сплаву AlCuNiFeTi отриманого МЛ середовищі спирту), ці дві фази мають ГЦК структуру із схожими періодами кристалічної ґратки. Отже, можливо, під час спікання відбувається формування фаз на основі твердих розчинів із ГЦК кристалічними структурами, що мають схожі періоди кристалічних ґраток, в результаті чого їхні дифракційні максимуми накладаються, або одна з двох фаз є оксидами, дифракційні максимуми яких спостерігаються на малих кутах на дифрактограмі (рис. 5.5), які утворюються під час спікання через взаємодію порошку із адсорбованими газами та вологою.

З метою встановлення оптимальних температурно-часових режимів спікання методом ЕРС порошків багатокомпонентних металевих сплавів, отриманих МЛ в середовищі бензину, проведено дослідження впливу часу та температури на процес їх спікання. Дослідження проводили на порошку AlCuNiFeCr сплаву при температурно-часових режимах наведених в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Температурно-часові режими спікання методом ЕРС порошку AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, та характеристики спечених сплавів

Температура спікання, °С	Час спікання, хв	Пористість зразка, об. %	Вміст фаз, мас. %		
			ОЦК	ГЦК	ГЦК1
700	15	5,4	61	29	10
800	5	1,1	63	29	9
800	15	0,6	67	25	8
900	15	0,6	64	27	9

Встановлено, що пористість зразків, спечених при температурі 700 °С протягом 15 хв, становить 5,4 об. % (табл. 5.1), а мікроструктура зразка складається із частинок (зерен), між якими присутні пори та чіткі границі розділу, що свідчить про проходження процесу спікання не в повній мірі (рис. 5.6 а). Також між границями зерен відбувається формування включень із світло-сірої фази, аналогічне явище фазового перетворення описують і автори роботи [59].

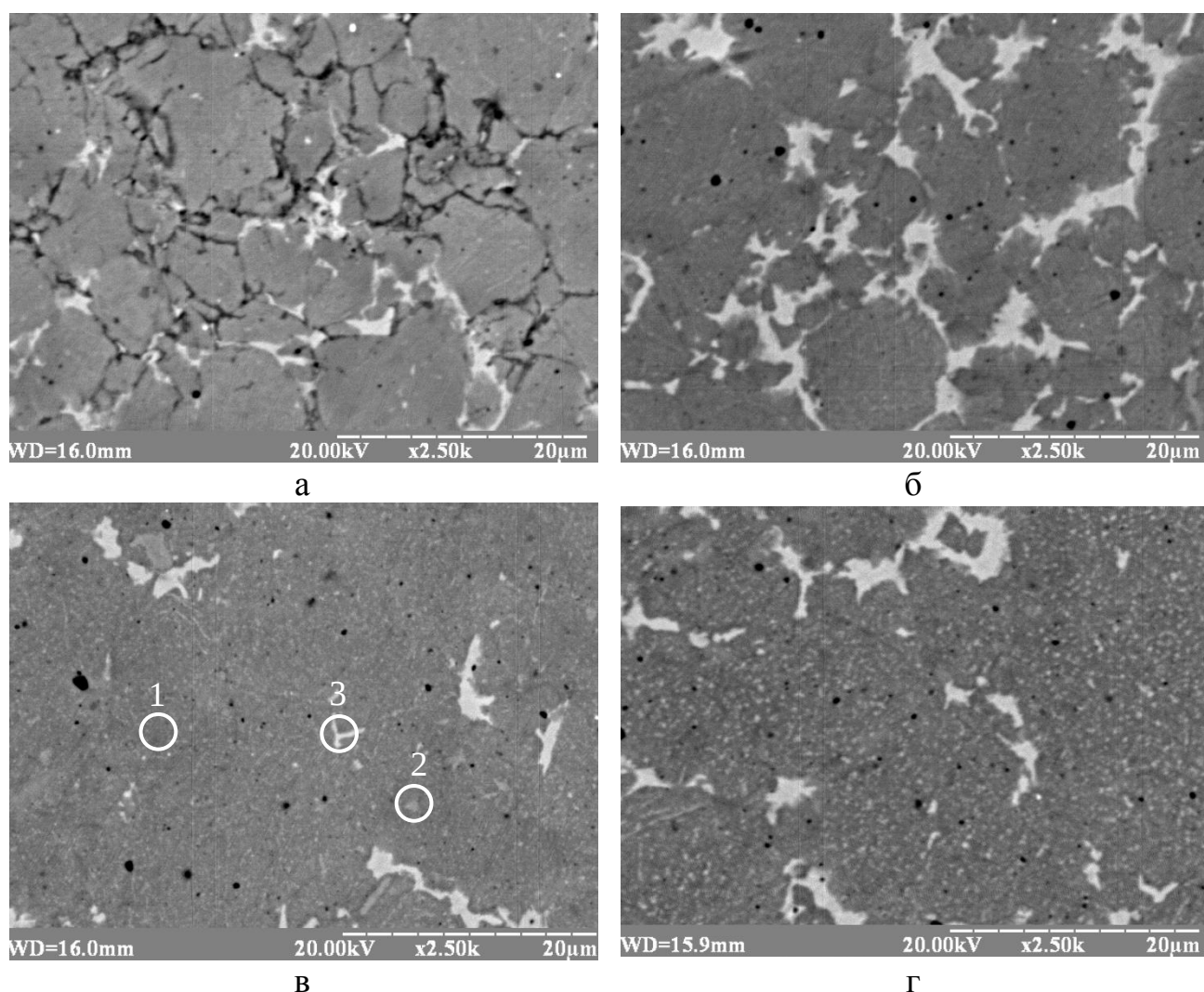


Рис. 5.6. Мікроструктура AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину та спеченого електророзрядним спіканням при різних температурах та часу витримки: а) 700 °С, 15 хв; б) 800 °С, 5 хв; в) 800 °С, 15 хв; г) 900 °С, 15 хв

За допомогою рентгенівської дифрактометрії встановлено, що під час ЕРС при 700 °С пересичений розчин з ОЦК кристалічною структурою, отриманий в процесі МЛ, розпадається на три більш рівноважні фази з ОЦК та двома ГЦК (ГЦК і ГЦК1) кристалічними структурами (рис. 5.7), вміст яких наведено в табл. 5.1. Співставлення інтенсивностей дифракційних максимумів фаз та мікроструктури сплавів, свідчить, що ОЦК твердий розчин складає основу сплаву (матриця темно-сірого кольору), а ГЦК тверді розчини – це включення світло-сірого кольору.

Збільшення температури спікання до 800 °С, з витримкою 15 хв, сприяє зменшенню пористості до 0,6 об. % та зникненню границь розділу між зернами (частинками), що свідчить про проходження процесу спікання та формування міцного металевого зв'язку між частинками порошку (рис. 5.6 в). Кількість фаз, в порівнянні з фазовим складом зразка після спікання при температурі 700 °С, не змінився, а вміст фаз практично такий самий (рис. 5.7, табл. 5.1). При цьому з'являються виділення вторинних фаз у вигляді включень з розміром до 1 мкм в об'ємі зерен (частинок порошку), що говорить про коагуляцію ГЦК-фази з нанорозмірних включень до включень з розмірами близькими до мікронних.

Збільшення температури спікання до 900 °С з часом витримки 15 хв не приводить до зміни щільності матеріалу, при цьому відбувається збільшення розмірів включень ГЦК фази в об'ємі зерен (рис. 5.6 г), а вміст самої фази практично не змінюється (табл. 5.1), про що свідчать дифрактометричні дослідження (рис. 5.7). Коагуляція дрібних включень ГЦК фази під час спікання протікає більш інтенсивно в порівнянні зі спіканням при температурі 800 °С. Це приводить до формування включень з розмірами (до 1 мкм), але з більш вираженими границями розділу між включеннями та матрицею, що свідчить про більш інтенсивний перерозподіл елементів в об'ємі зразка. Отже, доцільно проводити процес спікання при температурі 800 °С. В зв'язку з цим було досліджено вплив часу спікання при температурі 800 °С.

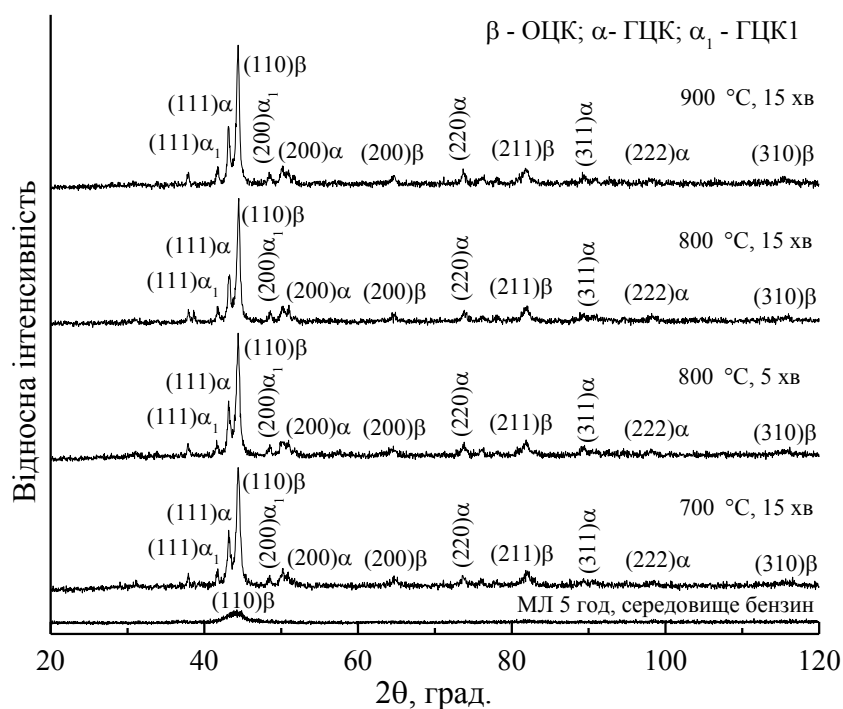


Рис. 5.7. Спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, після електророзрядного спікання при різних температурно-часових режимах у середовищі Ag

Процес ЕРС проведено при температурі 800 °С з часом витримки 5 хв. Після спікання пористість зразків становить 1,1 об. %, а вміст фаз значно не відрізняється від фаз у зразках, отриманих ЕРС при температурі 800 °С з витримкою 15 хв, що підтверджено даними спектрів рентгенівської дифракції зразків (рис. 5.7, табл. 5.1). Після спікання протягом 5 хв вміст дрібних включень ГЦК-фази з розміром ≈ 1 мкм у мікроструктурі сплаву значно менший, що вказує на розміщення в об'ємі зразка ГЦК – фази у вигляді нанорозмірних включень, які неможливо зафіксувати за допомогою скануючого електронного мікроскопу, оскільки концентрація фаз у сплаві майже така сама, як і у зразку спеченому при температурі 800 °С протягом 15 хв.

Дослідження мікротвердості по Віккерсу даних зразків показало, що найбільшу мікротвердість мають зразки, отримані при температурі 800 °С та 900 °С із часом спікання 15 хв, різниця між якими знаходиться в області

похибки вимірювань (більш детально буде розглянуто в наступному підрозділі 5.2).

З вищерозглянутого випливає, що спікання методом ЕРС порошку AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, доцільно проводити протягом 15 хв при температурі 800°C ($\approx 0,6T_{\text{пл}}$) для досягнення якомога меншої пористості, збереження фазового складу наближеного до вихідного стану, як після МЛ (зменшити вплив температурного фактору на структуру та фазовий склад). Отже, спікання методом ЕРС порошків ВЕСів отриманих МЛ, доцільно проводити при температурах $\approx 0,6-0,7T_{\text{пл}}$ в часовому інтервалі ≈ 15 хв.

Зразок сплаву AlCuNiFeCr спеченого методом ЕРС при температурі 800°C протягом 15 хв, має схожий фазовий склад зі зразком після відпалу при температурі 800°C (рис. 4.2), в ньому присутні три фази: ОЦК твердий розчин основа (β -фаза) та два ГЦК тверді розчин (α - і α_1 -фази, які присутній у незначній кількості). Збільшення температури ЕРС до 900°C , як зазначено не приводить до істотної зміни фазового складу, в той час, як відпал при 900°C приводить до збільшення вмісту ГЦК фази. Отже, можемо припустити, що зменшення часу термічної обробки від 1 год до 15 хв, дозволяє зменшити ступінь розпаду ОЦК – фази. Також, це може бути пов'язане з умовами ЕРС: нерівноважного стану процесу, а також за рахунок накладання імпульсного струму, як зазначають автори роботи [59], описуючи аналогічні явища, які проходять під час відпалу та спікання методом ЕРС порошку сплаву CoCrFeNiAl .

Спікання методом ЕРС порошку сплаву AlCuNiFeTi , отриманого МЛ в середовищі бензину, приводить до формування сплаву з трьома фазами, які представляють собою матрицю темно-сірого кольору (зерна) та включення світло-сірого і блогого кольору в міжзеренному просторі, що утворилися в результаті розпаду пересиченого ОЦК – твердого розчину (рис. 5.8).

Ідентифікація піків в спектрі рентгенівської дифракції AlCuNiFeTi сплаву після електророзрядного спікання також підтверджує формування

трьох фаз: ОЦК-фази (β -фаза) – домінуюча фаза (91 об. %), ГЦК (α -фаза) та ГЦК1-фази (α_1 -фаза) про що свідчить співвідношення інтенсивності дифракційних максимумів (рис. 5.9), вміст двох фаз із ГЦК кристалічною структурою становить 9 об. %. Пористість порівняно із зразком сплаву AlCuNiFeCr, отриманим при аналогічній температурі і часі 15 хв, однакова 0,6 об. %.

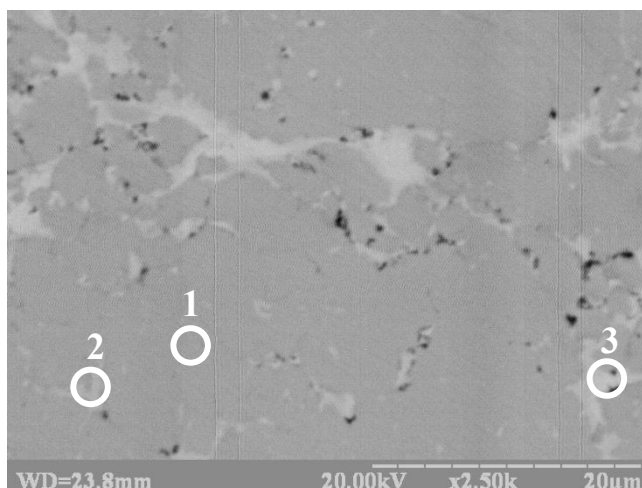


Рис. 5.8. Мікроструктура AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину та спеченого електророзрядним спіканням при температурі 800 °С та часу витримки 15 хв

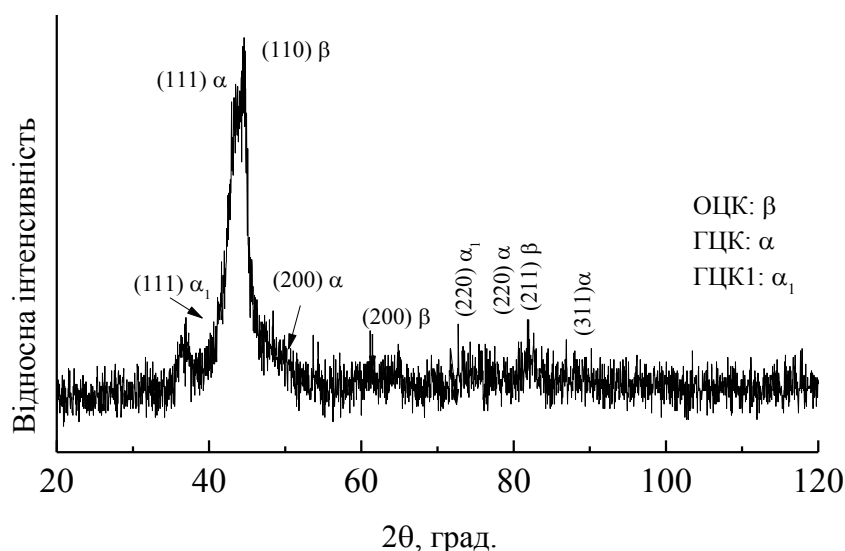


Рис. 5.9. Спектр рентгенівської дифракції AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, після електророзрядного спікання при температурі 800 °С та часу витримки 15 хв у середовищі Ar

В досліджених сплавах AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi (отриманих МЛ в середовищі бензину) під час спікання відбувається формування фаз з ОЦК та ГЦК структурами. Це корелює із умовами формування фазового складу у ВЕСах згідно із значенням КВЕ, які знаходяться в діапазоні від 6,87 до 8,00 ел./ат. і відповідають за формування однієї фази із ОЦК структурою і двох фаз із ГЦК кристалічною ґраткою (рис. 5.7, 5.9) [13, 21].

Дослідження хімічного складу фаз в AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавах, отриманих ЕРС при температурі 800 °С з часом спікання 15 хв, за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що в усіх фазах присутні всі вихідні компоненти, але в різній кількості (табл. 5.2). В обох сплавах присутні фази: темно-сірого кольору (поле 1), світло-сірого (поле 2) та білого кольору (поле 3) (рис. 5.6 в, 5.8).

У процесі спікання відбувається перерозподіл елементів в об'ємі зразку, так у AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавах темно-сіра фаза (поле 1) збагачена такими елементами, як Al, Fe, Cr та Al, Fe, Ti, відповідно (табл. 5.2). Фаза світло-сірого кольору (поле 2) збагачена такими елементами, як Cu і Ni, а фаза білого кольору (поле 3) в основному складається з Cu та незначної кількості інших елементів, в обох сплавах.

Таблиця 5.2 Хімічний склад та концентрація валентних електронів у фазах AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, отриманих методом електророзрядного спікання порошків після МЛ у середовищі бензину

Сплав	Фаза	Вміст елементів, ат.%						КВЕ, ел./ат.
		Al	Cu	Ni	Fe	Cr	Ti	
AlCuNiFeTi	сплав	18,88	19,42	19,71	22,84	—	19,15	7,3
	1	20,99	15,22	16,99	24,85	—	21,95	6,9
	2	9,39	41,30	24,19	12,76	—	12,36	8,8
	3	3,48	72,69	10,63	8,22	—	4,98	10,0
AlCuNiFeCr	сплав	19,44	19,38	19,82	21,62	19,74	—	7,6
	1	21,27	15,22	17,91	22,05	23,55	—	7,3
	2	7,36	46,73	27,48	10,61	7,82	—	9,4
	3	2,33	80,92	9,99	4,69	2,07	—	10,5

Враховуючи інтенсивність дифракційних максимумів β -, α -, α_1 - фаз у спектрах рентгенівської дифракції сплавів AlCuNiFeTi і AlCuNiFeCr (рис. 5.7, 5.9), об'ємних долей фаз на зображеннях мікроструктур (рис. 5.6, 5.8), результатів їх хімічного складу та розрахованих значень КВЕ, згідно з концентрацією хімічних елементів у фазах, можемо припустити, що фази світло-сірого та білого кольору (поля 2 і 3) (табл. 5.2) повинні мати ГЦК структуру, а фази темно-сірого кольору (поле 1) має ОЦК структуру. Однак фаза темно-сірого кольору, в обох сплавах, має КВЕ яке не відповідає формуванню фази з ОЦК кристалічною структурою, а має значення, що відповідає формуванню двох фаз. Це може бути пов'язано із виділеннями включень ГЦК-фази, які в зв'язку із їх нанорозмірністю неможливо зафіксувати за допомогою СЕМ, але вони підвищують загальну КВЕ у даній фазі.

5.1.3. Спінання під тиском порошків ВЕСів систем Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr

На прикладі AlCuNiFeCr сплаву вивчено процес спінання методом СПТ порошків багатокомпонентних металевих сплавів, отриманих МЛ в середовищі спирту. Встановлено, що порошки багатокомпонентних металевих сплавів, не піддаються компактуванню методом СПТ при температурі 1000 °С, часі спінання 30 хв та тиску 5 ГПа після МЛ у спирті. Висока дисперсність вихідного порошку, а отже й висока удільна поверхня частинок, приводить до збільшення ступеню тертя між частинками під час пресування заготовки, через що зменшується її щільність і збільшується пористість. У зв'язку із особливостями будови комірки високого тиску, не можливо досягти її значного зменшення в об'ємі під час спінання, щоб повністю компенсувати усадку заготовки під час спінання. Це приводить до того, що високий тиск (5 ГПа), формується на поверхні комірки, а не в її центрі, що не приводить до необхідної усадки зразка (рис. 5.10). Зразок після спінання має велику пористість і є крихким. Під час СПТ, відбувається

фазове перетворення пересиченого ОЦК твердого розчину на більш термодинамічно-стабільний ГЦК твердий розчин (рис. 5.11).

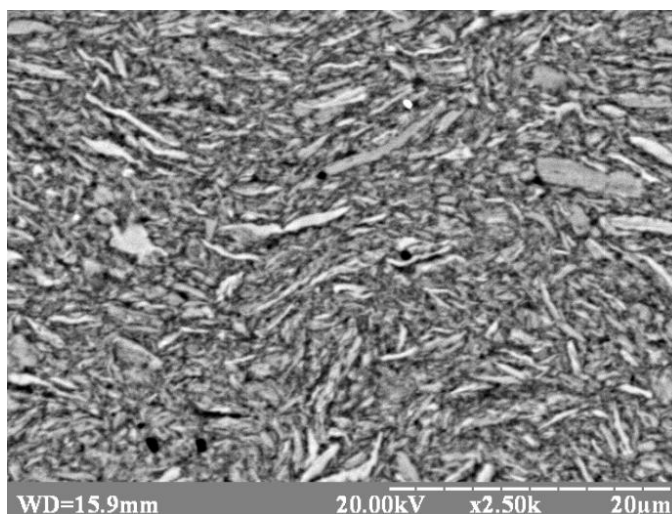


Рис. 5.10. Мікроструктура AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі спирту та спеченого методом спікання під тиском при температурі 1000 °С, часу витримки 30 хв та тиску 5 ГПа

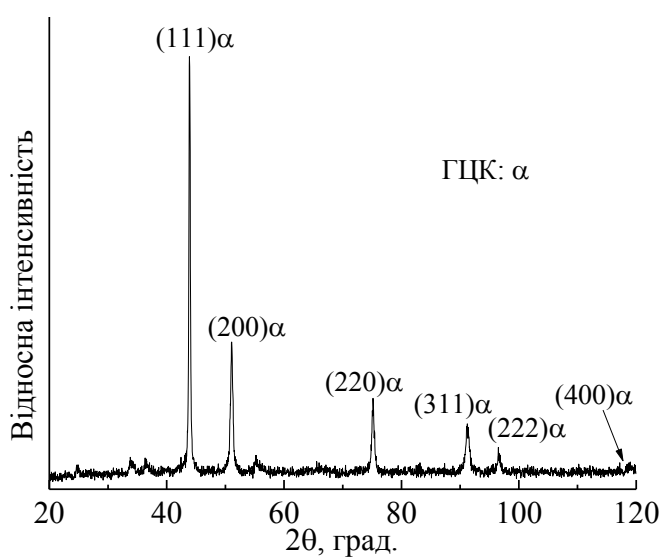


Рис. 5.11. Спектр рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі спирту, після спікання під тиском при температурі 1000 °С, часу витримки 30 хв та тиску 5 ГПа

На прикладі AlCuNiFeTi сплаву вивчено процес спікання методом СПТ порошків багатокомпонентних металевих сплавів, отриманих МЛ в середовищі бензину та досліджено вплив температурно-часових режимів

спікання. Дослідження проводили при температурно-часових режимах наведених в табл. 5.3

Таблиця 5.3. Температурно-часові режими спікання методом СПТ порошку AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, та характеристики спечених сплавів

Температура спікання, °C	Час спікання, хв	Пористість зразків, об. %
600	30	2,3
700	30	1,3
800	10	2,8
800	30	0,6
900	30	0,5

Встановлено, що в процесі спікання при температурі 600 °C та тиску 5 ГПа протягом 30 хв, в зразках AlCuNiFeTi сплаву пористість на рівні 2,3 об. % (табл. 5.3), при цьому сплав залишається однофазним, про що свідчать мікроструктурні дослідження проведені за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 5.12 а) та результати рентгенівського фазового аналізу сплаву (рис. 5.13). Збільшення температури спікання до 700 °C приводить до зменшення пористості до 1,3 об. %. Фазові перетворення не спостерігаються, про що свідчать результати дослідження мікроструктури (рис. 5.12) і фазового складу (рис. 5.13) сплаву після СПТ.

Після спікання під тиском при температурі 800 °C з часом витримки 10 хв зафіксовано формування залишкової пористості 2,8 об. %, яка є вищою ніж у зразків, спечених при температурі 700 °C протягом 30 хв. Це пов'язано з недостатнім часом спікання, оскільки пори не встигають заростати. Зміни фазового складу в цьому випадку також не зафіксовано (рис. 5.12 в, 5.13). Збільшення часу спікання до 30 хв, приводить до зменшення пористості до 0,6 об. %. Спікання при температурі 800 °C приводить до активації процесу фазових перетворень, який зафіксовано зі збільшенням часу витримки до 30 хв. У мікроструктурі спеченого зразка виявляються включення білого кольору (поле 3) та світло-сірого (поле 2) кольору (утворення вторинних фаз), які знаходяться в основі (матриці) (поле 1) (рис. 5.12 г).

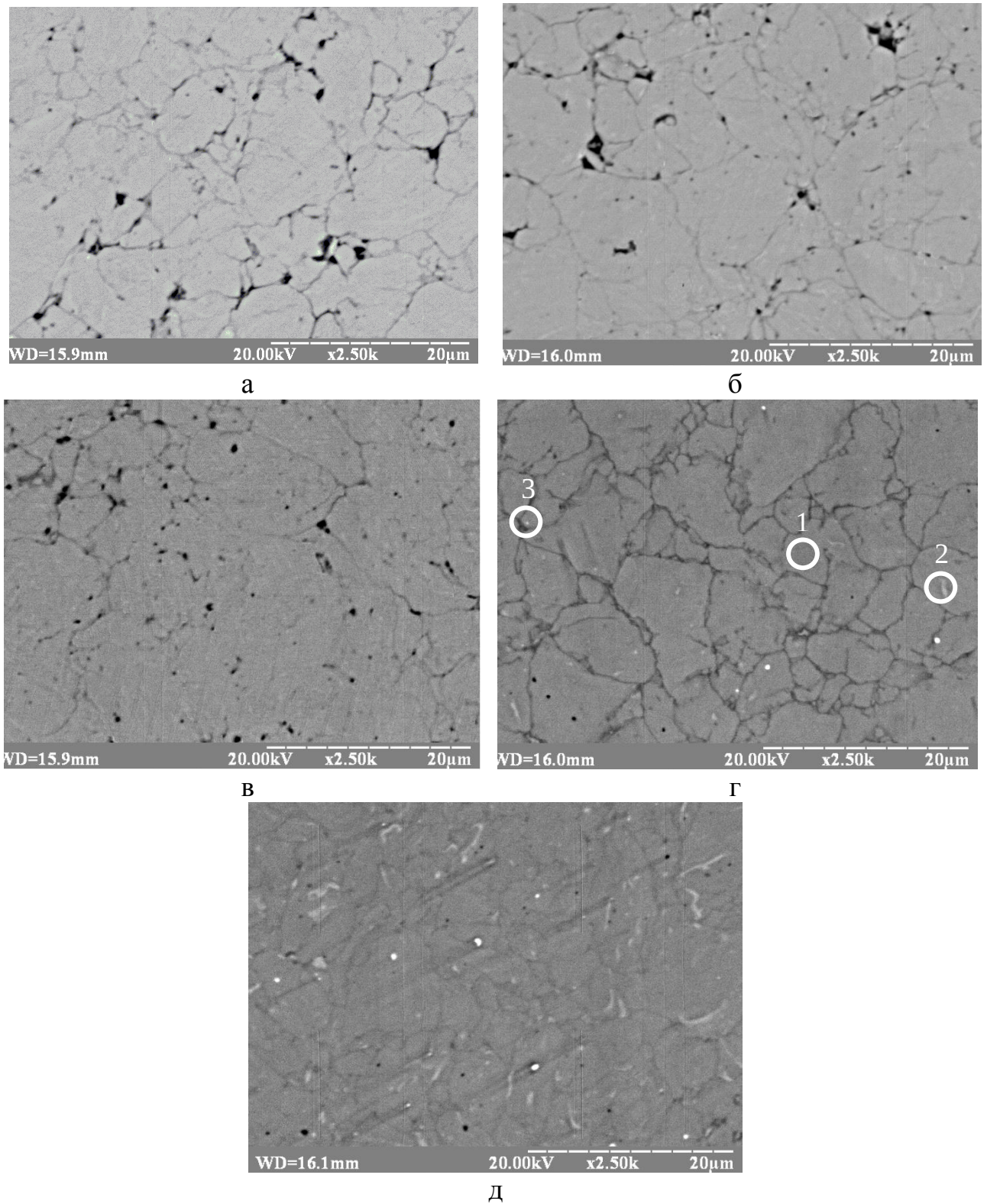


Рис. 5.12. Мікроструктура AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину та спеченого під тиском 5 ГПа при різних температурах та часу витримки: а) 600 °С, 30 хв; б) 700 °С, 30 хв; в) 800 °С, 10 хв; г) 800 °С, 30 хв; д) 900 °С, 30 хв

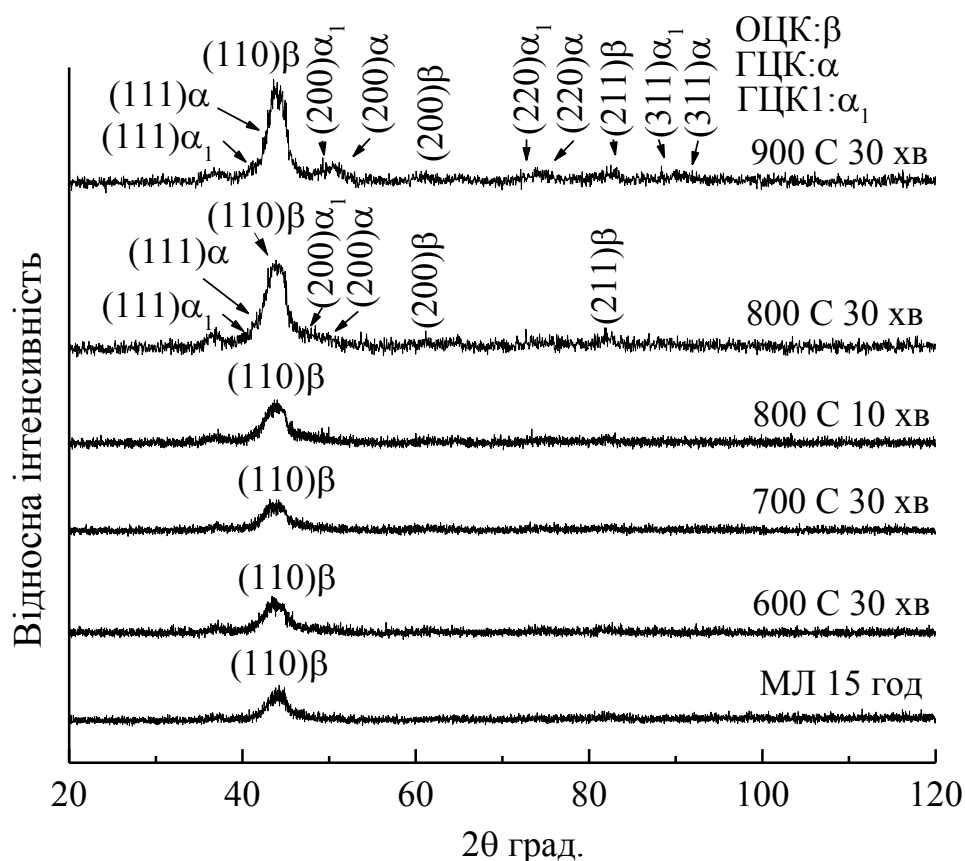


Рис. 5.13. Спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, після спікання під тиском при різних температурно-часових режимах та тиску 5 ГПа

В дифракційній картині сплаву, спеченого методом СПТ, виявляється три системи ліній, які належать ОЦК твердому розчину і двом твердим розчинам з ГЦК кристалічною структурою (ГЦК та ГЦК1-фази) (рис. 5.13). Це пов'язано із розпадом метастабільного пересиченого ОЦК твердого розчину, отриманого в результаті ПД під час МЛ, на більш стабільні рівноважні фази [59]. Факт розпаду пересиченого ОЦК- твердого розчину під час СПТ підтверджується зміною періоду кристалічної ґратки ОЦК- фази, зменшились на 0,0019 нм і становить 0,2895 нм. При цьому сплав складається на 97,5 об. % із ОЦК-фази та на 2,5 об. % із фаз з ГЦК кристалічними структурами.

Спікання під тиском сплаву AlCuNiFeTi при температурі 900 °С протягом 30 хв, також приводить до розпаду пересиченого ОЦК твердого

розчину і формування трьохфазного сплаву з ОЦК та двома ГЦК твердими розчинами, про що свідчать дані рентгеноструктурного (рис. 5.13) та мікроструктурного (рис. 5.12) аналізів. Також, як бачимо із мікроструктур після спікання при температурі 900 °С відбувається збільшення вмісту включень світло сірої фази та збільшення вмісту ГЦК-фази (рис. 5.12, 5.13), оскільки на дифрактограмі сплаву спеченого при 900°С відбувається збільшення інтенсивності дифракційного максимуму (200) α (вміст фаз із ГЦК – структурою збільшується до 4 об. %). Значення пористості зразка є близькими до значень у зразку, спеченому при температурі 800 °С протягом 30 хв (рис. 5.12 д, табл. 5.3), отже, припускаємо, що доцільно проводити процесу СПТ при температурі 800 °С та часу витримки 30 хв.

Дослідження мікротвердості по Віккерсу спеченого AlCuNiFeTi сплаву показали, що мікротвердість зразків отриманих при температурах 600, 700 та 800 °С (у випадку спікання протягом 10 хв), майже однакова і не виходять за межі похибки вимірювання (більш детально буде розглянуто в наступному підрозділі 5.2). Спікання при температурі 800 °С протягом 30 хв приводить до збільшення мікротвердості сплаву і свідчить про формування більш міцного контакту між частинками в процесі спікання. Збільшення температури спікання сплаву AlCuNiFeTi до 900 °С, не приводить до підвищення мікротвердості (значення знаходяться в діапазоні похибки вимірювання). Це також підтверджує доцільність проведення процесу СПТ при температурі 800 °С протягом 30 хв.

Як бачимо, метод СПТ порівняно з відпалом та ЕРС (рис. 4.4, 5.9, 5.13), у сплаві AlCuNiFeTi дозволяє збільшити вміст ОЦК твердого розчину. Це може бути пов'язано з особливостями СПТ: меншим часом спікання (30 хв) порівняно із часом відпалу (1 год), та прикладанням високого тиску (5 ГПа) до системи у процесі спікання, а також методом нагріву пресовки порівняно з методом ЕРС (під час ЕРС можливий локальний розігрів до температур вищих за 800 °С, що може привести до інтенсивного розпаду пересиченого ОЦК твердого розчину). Ширина та інтенсивність дифракційних максимумів

у спектрі рентгенівської дифракції сплаву AlCuNiFeTi, отриманого СПТ, свідчить про більш повільний ріст кристалітів у порівнянні з методом ЕРС не дивлячись на більший час спікання (в 2 рази). Дифракційні максимуми у спектрі рентгенівської дифракції сплаву AlCuNiFeTi компактованого методом СПТ, мають сильне розширення і незначну інтенсивність, що є свідченням збереження нанокристалічної структури під час спікання. За допомогою ПЕМ підтверджено, що зразок знаходиться у нанокристалічному стані (рис. 5.14) з розміром кристалітів від 6 до 50 нм із середнім розміром близько 25 нм (рис. 5.15). Картина мікродифракції, знята з ділянки фольги площею близько $0,5 \text{ мкм}^2$, і складається з багатьох точкових рефлексів, розташованих по колу, діаметр яких відповідає кристалічній ґратці ОЦК-фази. Такий тип електронограм є характерним для ультрадисперсних структур, отриманих методами ПД, та вказує на формування структури зерненого типу з висококутовими границями [124, 142].

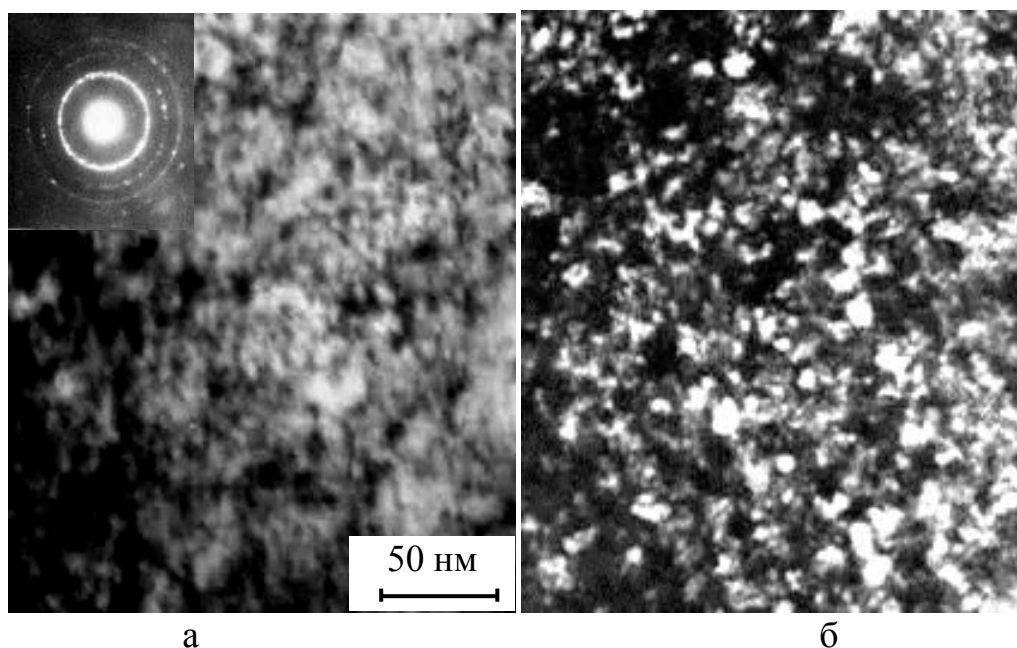


Рис. 5.14. Мікроструктура і картина мікродифракції AlCuNiFeTi сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину та компактованого методом СПТ: а) режим світлого поля; б) режим темного поля

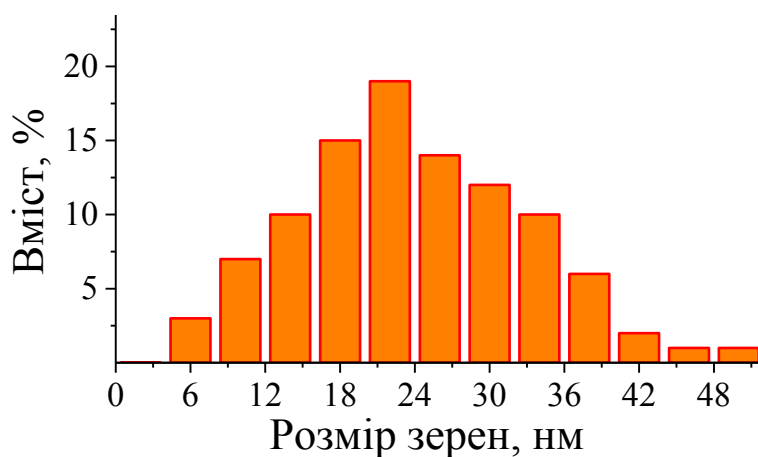


Рис. 5.15. Розподіл розмірів кристалітів у AlCuNiFeTi сплавi, отриманого МЛ в середовищі бензину та компактованого методом СПТ

Спiкання під тиском порошку AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, проводили при температурі 800 °С протягом 30 хв. Під час спiкання, відбувається розпад пересиченого ОЦК твердого розчину, виділяються дві нові фази із ГЦК кристалічною структурою (α - та α_1 -фази). Про розпад пересиченого ОЦК твердого розчину свiдчить зміна періоду кристалічної ґратки ОЦК- фази під час спiкання, зменшилась на 0,0015 нм і становить 0,2878 нм. А підтвердженням формування саме трьохфазного сплаву є дифракційні максимуми від ОЦК і 2-х ГЦК твердих розчинів, як і після відпалу та ЕРС. При цьому, в процесі СПТ формується фазовий склад, як після ізотермічного відпалу при температурі 800 °С і компактування методом ЕРС (800°С, 15 хв) (рис. 5.16). Але вміст ГЦК-фази менший порівняно із зразком отриманим під час відпалу та електророзрядного спiкання, що може бути пов'язано з меншим часом термічної обробки порівняно з відпалом та особливостями нагріву порівняно з електророзрядним спiканням, а також присутністю високого тиску (5ГПа).

Розмір ОКР у сплавi AlCuNiFeCr значно більше ніж у AlCuNiFeTi, що свiдчить про його меншу термічну стабільність та вищу дифузійну активність. Вища термічна стабільність фазового складу і структури у AlCuNiFeTi сплавi, спеченому під тиском порівняно з AlCuNiFeCr сплавом,

може бути пов'язана з сповільненням процесів дифузії під час спікання через великий атомний радіус Ti, що збільшує різницю атомних радіусів у сплавi AlCuNiFeTi порівняно зі сплавом AlCuNiFeCr (табл. 2.1).

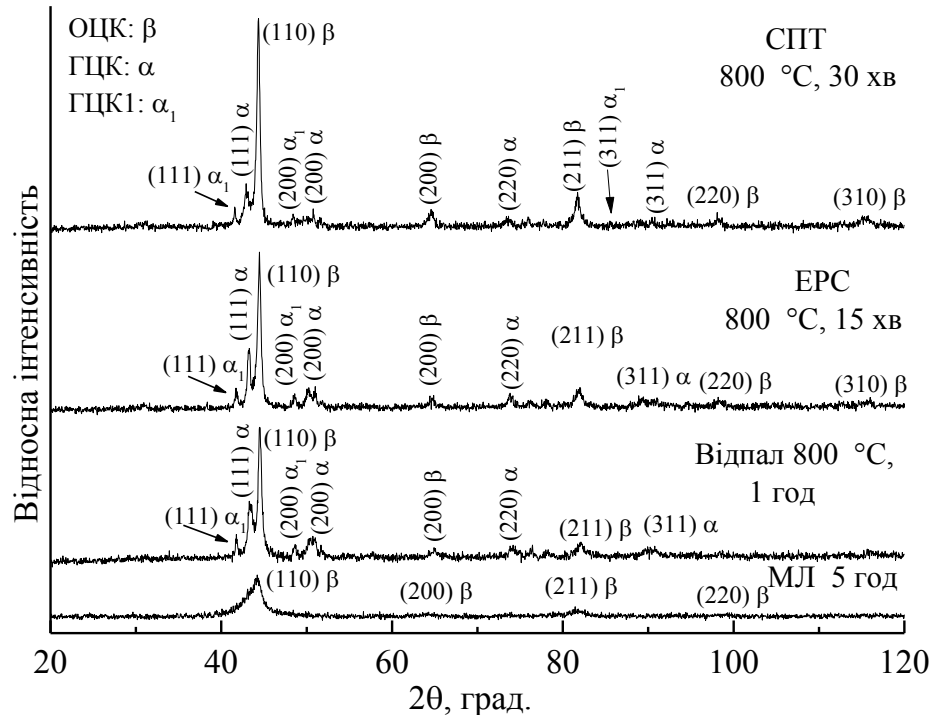


Рис. 5.16. Спектри рентгенівської дифракції AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину, відпалу і спікання методами ЕРС та СПТ

Пористість зразку після спікання становить близько 1,0 об. %. У мікроструктурі спеченого AlCuNiFeCr сплаву виявляються три фази (рис. 5.17): темно-сірого кольору (поле 1), світло-сірого (поле 2) та білого кольору (поле 3). При цьому, виділення вторинної фази в об'ємі зразка відбувається у вигляді включень із середнім розміром ≥ 1 мкм рівномірно розподілених по всьому об'єму (рис. 5.17) (фази світло-сірого та білого кольору). Також, спостерігаються чітко виражені границі розділу між зернами (границями зерен), які представляли собою поверхню частинок порошку до спікання, по яким відбувалися процеси формування міцного контакту між частинками.

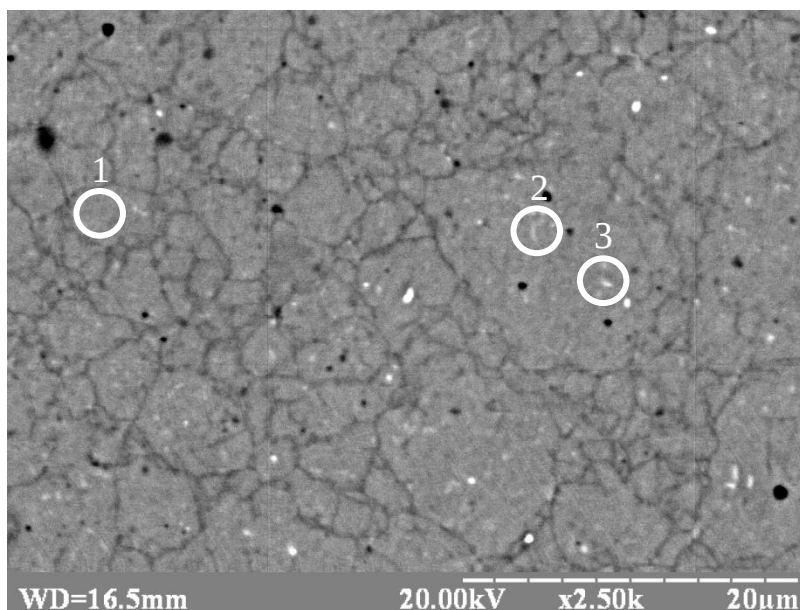


Рис. 5.17. Мікроструктура AlCuNiFeCr сплаву, отриманого МЛ в середовищі бензину та спеченого методом спікання під тиском при температурі 800 °С, часу витримки 30 хв та тиску 5 ГПа

За допомогою рентгеноспектрального аналізу встановлено, що у сплавах AlCuNiFeCr AlCuNiFeTi спесених методом СПТ фази з ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками містять всі вихідні компоненти (табл. 5.4), але з різною концентрацією компонентів. Так у сплаві AlCuNiFeTi фаза темно-сірого кольору збагачена Fe, Ti та Al, а у сплаві AlCuNiFeCr – Fe, Cr та Al. Фаза світло-сірого (поле 2) збагачена Cu, Ni та Ti у сплаві AlCuNiFeTi і Cu та Ni у сплаві AlCuNiFeCr. Фаза білого кольору (поле 3) в обох сплавах збагачена Cu та Ni, концентрація яких порівняно з фазою світло-сірого кольору зростає. Проаналізувавши хімічний склад фаз і розрахувавши значення КВЕ для кожної із них, а також порівнявши ці дані з інтенсивністю дифракційних максимумів та концентрацією цих фаз за об'ємом можемо припустити, що фази темно-сірого кольору, в обох сплавах, мають ОЦК кристалічну структуру, а фази світло-сірого та білого кольору мають ГЦК кристалічну ґратку (фази: ГЦК та ГЦК1).

Таблиця 5.4. Хімічний склад та концентрація валентних електронів у фазах AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, отриманих методом спікання під тиском порошків після МЛ в середовищі бензину

Сплав	Фаза	Хімічний склад, ат. %						КВЕ, ел./ат.
		Al	Cu	Fe	Ni	Ti	Cr	
AlCuNiFeTi	сплав	19,7	19,9	20,7	19,9	19,8	–	7,2
	1	22,6	9,8	29,6	16,2	21,8	–	6,6
	2	13,5	31,4	15,8	24,6	21,8	–	8,5
	3	11,7	42,6	13,2	22,9	9,6	–	8,8
AlCuNiFeCr	сплав	19,6	19,9	21,0	19,8	–	19,7	7,6
	1	22,9	8,5	30,2	13,2	–	25,2	6,9
	2	12,1	39,4	10,6	25,2	–	12,7	8,8
	3	9,8	45,9	10,3	23,3	–	10,7	9,1

5.2. Вивчення властивостей спечених сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr

5.2.1 Механічні властивості сплавів після спікання

Комплекс механічних властивостей (мікротвердість HV та H_b , характеристику пластичності δ_H , границю пружності σ_e та умовну границю плинності $\sigma_{0,2}$, модуль Юнга E , пружну деформацію ε_{es} , границю плинності σ_{es}) високоентропійних AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів після спікання під тиском та електро-розрядного спікання визначали в умовах мікроіндентування при статичному та безперервному вдавлюванні відповідно до методик зазначених в (підрозділі 2.6). Значення мікротвердості за Віккерсом HV наведено на (рис. 5.18), мікротвердості порошку AlCuNiFeTi сплаву компактованого методом СПТ має найвищу мікротвердість порівняно з порошком AlCuNiFeTi сплаву спеченим методом ЕРС та сплавом AlCuNiFeCr спеченим методами СПТ та ЕРС. Це може бути пов'язано з збереження нанокристалічної структури в процесі спікання методом СПТ (у випадку сплаву AlCuNiFeTi), а також зі збільшенням вмісту ГЦК та ГЦК1 фаз у сплавах спечених методом ЕРС порівняно із методом СПТ. Значення H_b для сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr компактованих методом СПТ

становить $11,8 \pm 0,4$ і $10,5 \pm 0,4$ ГПа, пружна деформації становлять 3,04 і 2,36 %, а напруження σ_{es} 3,62 і 3,22 ГПа, відповідно. Різні значення мікротвердості HV та H_n сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr пов'язані з різними методами вимірювання. Модуля Юнга E , сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr становить 127 ± 9 і 148 ± 7 ГПа, відповідно.

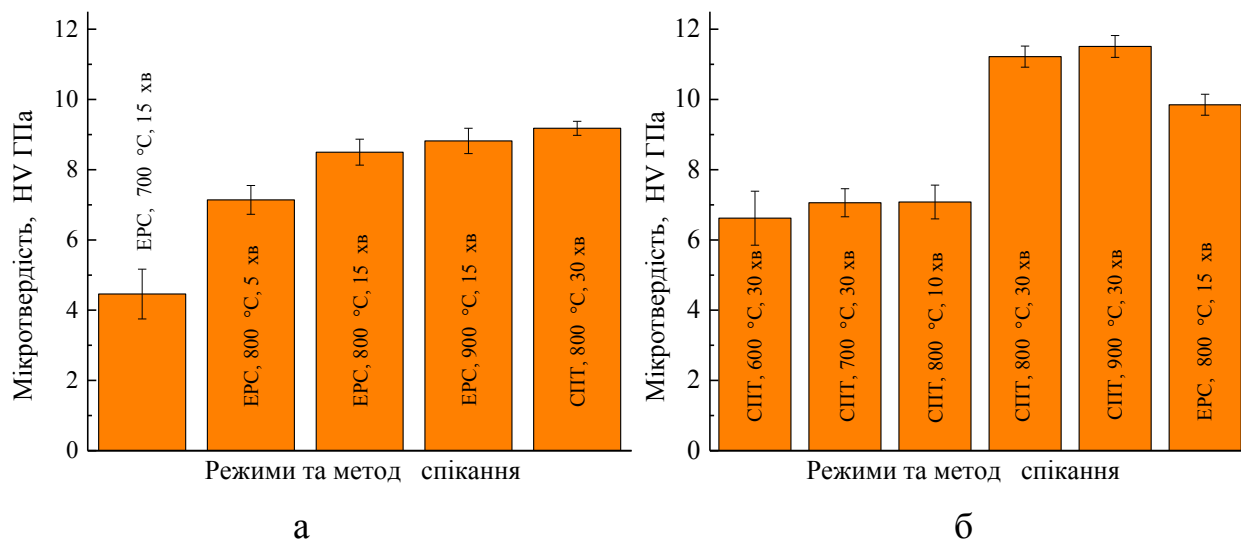


Рис. 5.18. Мікротвердість по Вікерсу компактованих порошків методами СПТ та ЕРС: а) сплав AlCuNiFeCr; б) сплав AlCuNiFeTi

Вища твердість ВЕСів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr, порівняно з традиційними сплавами такими як сталі ШХ15 (207 НВ), 50Х14МФ (225 НВ) [119, 143] та ін. і чистими металами із яких складаються дані багатокomпонентні металеві сплави, може бути пов'язано з твердорозчинним зміцненням – сильним спотворенням кристалічної ґратки твердих розчинів (оскільки ВЕСи складаються із великої кількості складових з різними атомними радіусами), а також нанокристалічною структурою. ВЕСи отримані методом порошкової металургії мають вищі значення мікротвердості ніж литі ВЕСи з аналогічним або схожим хімічним складом: CoFeNiCuAlCr (6,8 ГПа), CoFeNiCuAlZr (4,7 ГПа), AlCrFeCuNi (5,0 ГПа), CoFeNiCuAl (5,4 ГПа) [26, 79]. Це може бути пов'язано із їх нанокристалічною структурою.

Також для сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr побудовано криві деформації-напруження “ $\sigma - \varepsilon$ ” для зразків отриманих спіканням методом СПТ та ЕРС (рис. 5.19).

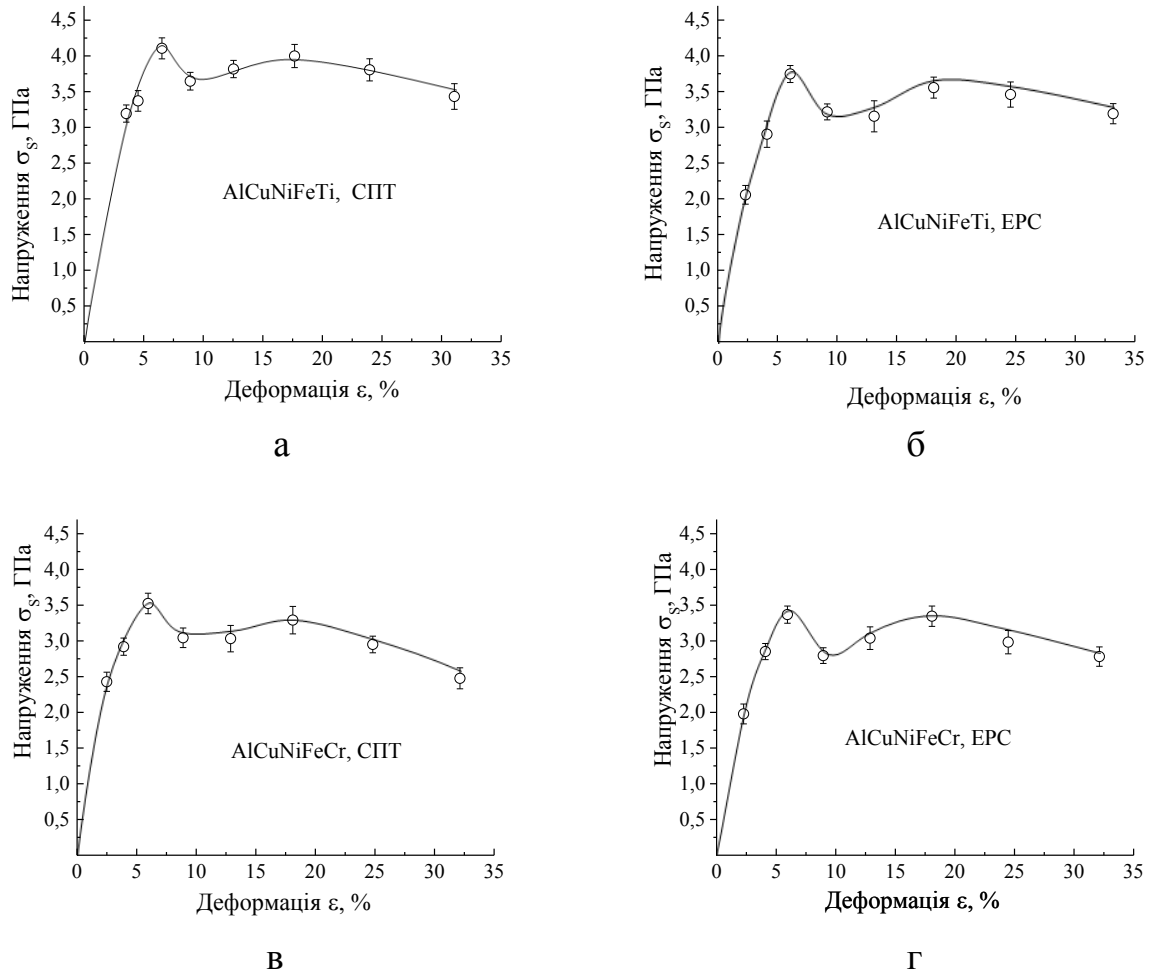


Рис. 5.19. Криві «напруження-деформація» побудовані за допомогою методу мікроіндентування сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr, компактованих методом СПТ та ЕРС при температурі 800 °С протягом 30 і 15 хв, відповідно: а) AlCuNiFeTi - СПТ; б) AlCuNiFeTi - ЕРС; в) AlCuNiFeCr - СПТ; г) AlCuNiFeCr - ЕРС

На кривих деформації – напруження сплавів присутній зуб текучості, що може бути пов’язано із наявністю у сплаві фази з ОЦК кристалічною структурою. А також пов’язано з такими факторами, як низька щільність дислокацій у спеченому матеріалі, концентрація яких при збільшенні

навантаження повільно зростає, що є характерним для пластичних матеріалів.

За даними кривими визначено границю пропорційності (пружності) σ_e сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr, спечених методами СПТ та ЕРС, верхню та нижню умовні границі плинності $\sigma_{0,2}$ (рис. 5.20, 5.21). Значення границі пропорційності у сплаві AlCuNiFeTi в порівнянні зі сплавом AlCuNiFeCr вказують на те, що Ti підвищує міцність сплаву. Це може бути пов'язано з його великим атомним радіусом (вбудовуючись у вузли кристалічної ґратки Ti збільшує енергію спотворення решітки – збільшується різниця атомних радіусів у сплаві). Це приводить до її більш істотного викривлення, що збільшує вплив ефекту твердорозчинного зміцнення.

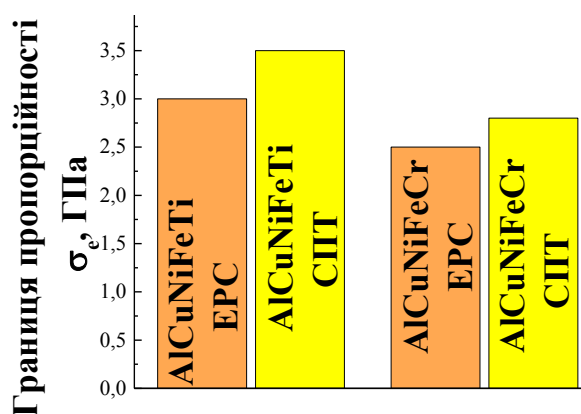


Рис. 5.20. Значення границі пропорційності виміряної за кривою деформації « $HM - \varepsilon$ » сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr компактованих методами ЕРС та СПТ при температурі 800 °С протягом 15 і 30 хв, відповідно

Межа плинності сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr компактованих методами ЕРС та СПТ мають більші значення порівняно з ВЕСами отриманими кристалізацією розплаву металів. Наприклад у сплавах CoCrFeNiMo_x з вмістом Mo=0; 0,3; 0,5; 0,85, максимальне значення $\sigma_{0,2}$ становить 0,93 ГПа при вмісті Mo=0,85 моль. У сплавах CoCrFeNiV та CoCrFeNiMnV 1,4 і 1,6 ГПа, відповідно, а у ВЕСах на основі тугоплавких

складових: NbMoTaW та VNbMoTaW, 1,1 та 1,3 ГПа, відповідно [11, 76]. Значення модуля Юнга та межі плинності у досліджених багатокомпонентних металевих сплавах вищі ніж у аморфних сплавах, таких як $Ti_{40}Zr_{25}Ni_3Cu_{12}Be_{20}$ та $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ в яких E становить 90 і 96 ГПа, а $\sigma_{0,2}$ – 1,7 і 1,6 ГПа, відповідно.

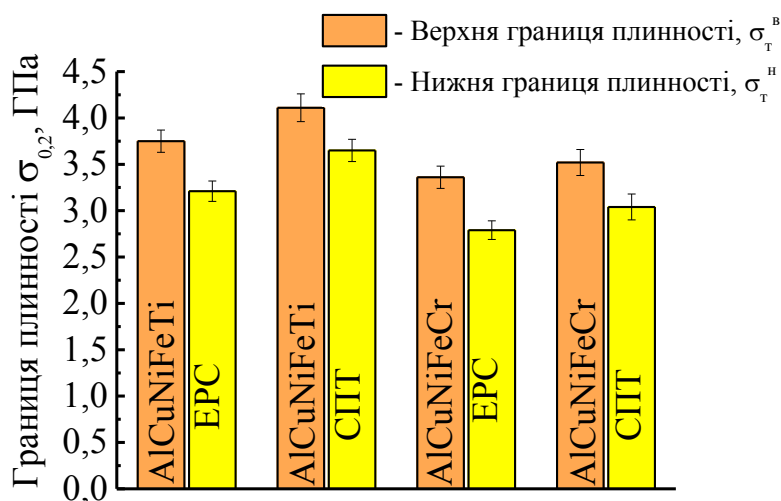


Рис. 5.21. Значення границі текучості ($\sigma_{0,2}$) виміряної за кривою деформації « $HM - \varepsilon$ » сплавів AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr компактованих методами ЕРС та СПТ при температурі 800 °С протягом 15 і 30 хв, відповідно

Значення характеристики пластичності δ_H AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, компактованих методами СПТ та ЕРС (табл. 5.5), розраховані за формулою (2.10). Значення мікротвердості і характеристики пластичності у зразках сплаву AlCuNiFeCr компактованого методом ЕРС і СПТ і в зразку сплаву AlCuNiFeTi спеченого методом ЕРС підтверджують можливість їх використання в якості конструкційних матеріалів. Наприклад аморфні сплави на основі Fe (стрічка) та на основі Zr і Ti (масивні матеріали) мають значення δ_H в діапазонах 0,58-0,63 і 0,7-0,75, а мікротвердість HV: 9,3-7,5 і 5,0-5,4 ГПа, відповідно. Квазікристалічні сплави $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ та $Al_{70}Pd_{20}Mn_{10}$ мають значення δ_H : 0,47 і 0,71, а мікротвердість HV: 8,0 і 6,9 ГПа, відповідно [139]. Дані характеристики є близькими або нижчими у порівнянні із

досліджуваними ВЕСами, при цьому ВЕСи мають вищу термічну стабільність порівняно з аморфними та квазікристалічними матеріалами.

Таблиця 5.5. Характеристика пластичності δ_H , значення модуля Юнга і коефіцієнта Пуассона AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, компактованих методами СПТ та ЕРС при температурі 800 °С протягом 30 та 15 хв, відповідно

Сплав	Метод спікання	Е, ГПа	ν	HV, ГПа	δ_H
AlCuNiFeCr	СПТ	148	0,32	9,18	0,6
	ЕРС			8,50	0,7
AlCuNiFeTi	СПТ	127	0,31	11,22	0,4
	ЕРС			9,80	0,7

5.2.2 Дослідження зносостійкості сплавів

З метою встановлення можливості використання даних сплавів в промисловості, досліджувались їх експлуатаційні властивості, а саме: проведено дослідження їхньої зносостійкості і досліджено морфологію поверхні тертя (рис. 5.22). У зразках AlCuNiFeTi сплаву, отриманих методами СПТ та ЕРС, на поверхні тертя присутні зони тертя, які покриті шаром заліза в результаті налипання матеріалу контр-тіла, про що свідчить хімічний аналіз поверхні, також на поверхні тертя даного сплаву присутні впадини (раковини), які свідчать про відшарування матеріалу досліджуваних зразків. Відшарування може бути пов'язане з процесом схоплювання поверхні зразку з контр-тілом та виривання матеріалу зразку, або з тим, що приповерхневий шар тертя зазнає деякої пластичної деформації і коли пластична деформація перевищує деяке порогове значення відбувається розвиток тріщин в матеріалі та його руйнування. Поверхня тертя і характер такого механізму руйнування також корелюють із значеннями мікротвердості і пластичності даних зразків, AlCuNiFeTi сплав, отриманий методом СПТ, має вищу твердість і меншу пластичність ніж зразок спечений методом ЕРС,

отже, й морфологія поверхні ділянок, на яких відбувається відшарування матеріалу зразка, є більш виразною.

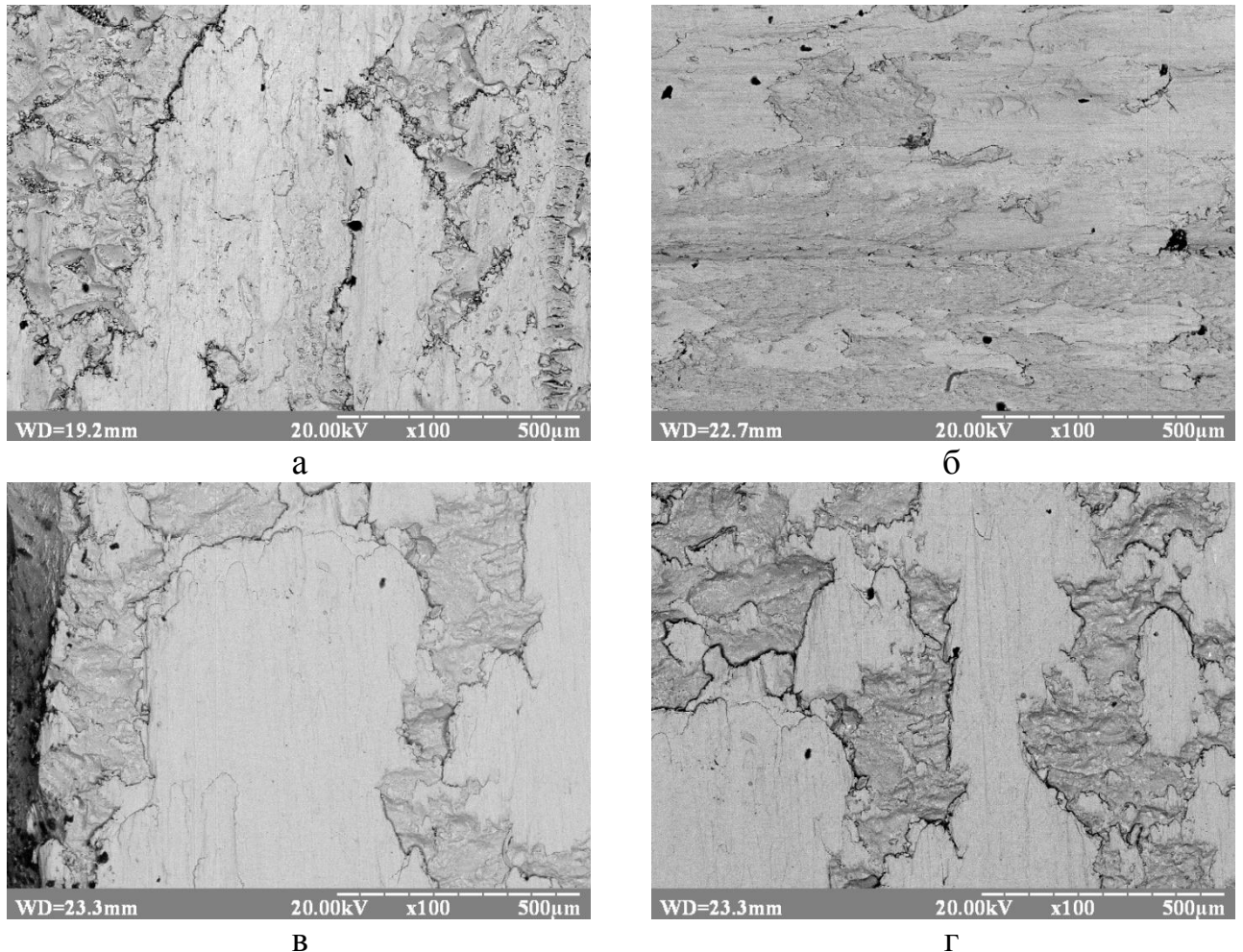


Рис. 5.22. Мікроструктура поверхні тертя сплавів, спечених при температурі 800 °С: а) AlCuNiFeTi, СПТ, 30 хв; б) AlCuNiFeTi, ЕРС, 15 хв; в) AlCuNiFeCr, СПТ, 30 хв; г) AlCuNiFeCr, ЕРС, 15 хв

У зразку AlCuNiFeCr сплаву, компактованого методом СПТ та ЕРС, не відбувається налипання матеріалу контр тіла, про що свідчить хімічний аналіз поверхні тертя. При цьому розглянувши морфологію поверхні можемо припустити, що відбувається стирання матеріалу зразка із одночасною пластичною деформацією, а також відшарування поверхневого шару в результаті пластичної деформації.

Розглянувши зміну коефіцієнтів тертя в процесі трибологічних досліджень сплавів (рис. 5.23), можемо зробити висновок, що у зразках,

компактованих методом СПТ, присутні коливання значення коефіцієнту тертя, це свідчить про постійне оновлення контактної поверхні досліджуваного зразку – процес відшарування поверхні тертя (знос). У зразках, спечених методом ЕРС, особливо у сплаві AlCuNiFeCr, значення коефіцієнту тертя є більш однорідними, що свідчить про припрацювання поверхонь і стабільну роботу зразка в процесі дослідження.

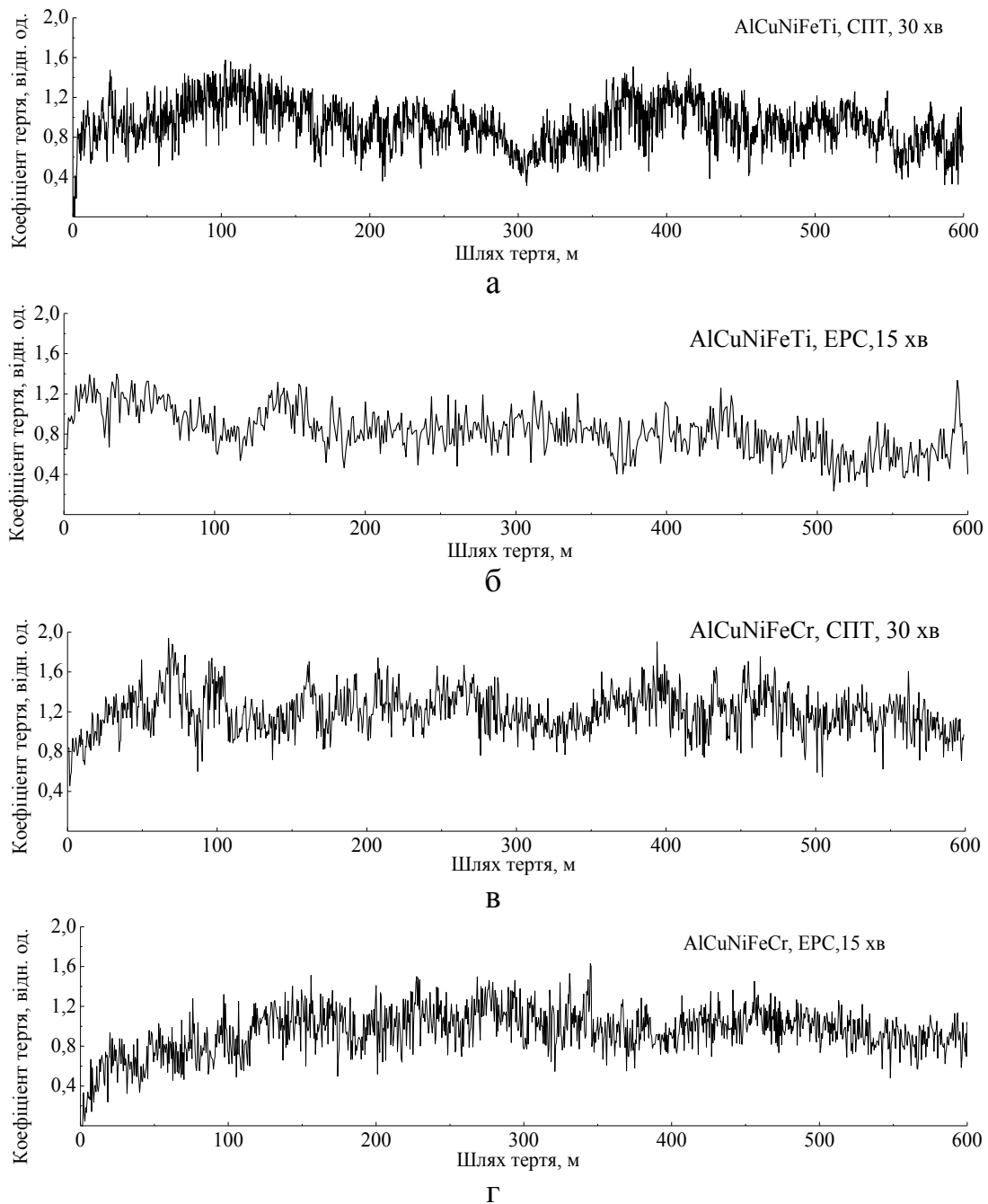


Рис. 5.23. Зміна коефіцієнту тертя від шляху тертя у зразках спечених при температурі 800 °С: а) AlCuNiFeTi, СПТ, 30 хв; б) AlCuNiFeTi, ЕРС, 15 хв; в) AlCuNiFeCr, СПТ, 30 хв; г) AlCuNiFeCr, ЕРС, 15 хв

В результаті досліджень встановлено, що найнижчим коефіцієнтом тертя володіє зразок сплаву AlCuNiFeTi компактований методом ЕРС, а найменшу інтенсивність зносу має зразок сплаву AlCuNiFeTi компактований методом СПТ (табл. 5.6). При цьому всі досліджені сплави мають вищу зносостійкість ніж еталонний зразок із загартованої сталі 45, який має твердість по роквелу HRC 50 [119].

Таблиця 5.6. Значення інтенсивності зносу, лінійного зносу та коефіцієнту тертя AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr спечених сплавів

Сплав	Метод спікання	Лінійний знос, мкм	Інтенсивність зносу	Коефіцієнт тертя
AlCuNiFeTi	СПТ	12,94	$2,15 \cdot 10^{-8}$	0,932
AlCuNiFeCr		16,08	$2,68 \cdot 10^{-8}$	1,197
AlCuNiFeTi	ЕРС	31,69	$5,28 \cdot 10^{-8}$	0,831
AlCuNiFeCr		33,42	$5,57 \cdot 10^{-8}$	0,946
Сталь 45	-----	47,77	$7,96 \cdot 10^{-8}$	0,861

5.3 Висновки до розділу 5

1. Досліджено процес ізотермічного, електро-розрядного спікання та спікання під тиском 5 ГПа порошків AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, отриманих МЛ в середовищі спирту та бензину.

2. Показано, що ізотермічне спікання (температура 1000 °С, час – 1 год) порошків AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, отриманих МЛ як в спирті, так і в бензині, не приводить до ущільнення та утворення міцного металевого контакту між порошковими частинками, на що вказує висока пористість (від 5 до 28 об. %) та низька твердість (від 5 до 1,6 ГПа) зразків.

Одержати компактний матеріал методом ізотермічного спікання порошків ВЕСів, отриманих механічним легуванням, неможливо, в зв'язку з їх високою твердістю (значним наклепом через ІПД під час подрібнення), що приводить до високої пористості пресовок, яка не зникає в процесі спікання.

3. Для підвищення щільності зразків необхідно застосовувати методи компактування, в яких під час спікання до зразків прикладається тиск, наприклад, спікання під тиском та електро-розрядне спікання.

4. Встановлено, що компактування порошків AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, отриманих МЛ в спирті, методами СПТ і ЕРС при температурі 1000 °С не призводить до ущільнення, зразки мають дуже велику пористість (39-45 об. %) і як наслідок – низькі характеристики міцності. Висока пористість спечених зразків є наслідком високої дисперсності порошків після тривалого розмелу в середовищі спирту (в 2-4 рази триваліше у порівнянні з середовищем бензину).

5. Досліджено процес компактування порошків AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, отриманих МЛ в середовищі бензину, при різних температурно-часових режимах спікання під тиском та електророзрядного спікання. Встановлено, що для отримання високої щільності (зниження пористості) зразків після СПТ і ЕРС механічне легування порошків AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr високоентропійних сплавів доцільно проводити в середовищі бензину. Для отримання мінімальної пористості зразків (до 1 об. %) і максимально можливого збереження фазового складу (ОЦК твердого розчину) та наноструктурного стану, отриманого під час МЛ, компактування порошків сплавів методами СПТ і ЕРС необхідно здійснювати при температурі 800 °С та часі витримки 30 і 15 хв, відповідно.

6. Встановлено, що після спікання порошків методами СПТ і ЕРС при температурі 800 °С AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплави стають трифазними і складаються з матриці зі структурою ОЦК твердого розчину, в якому присутні дисперсні включення двох ГЦК твердих розчинів з різними періодами решітки. Кількість включень ГЦК-фази після СПТ (до 2,5 мас. %) значно менша, чим після ЕРС (до 9 мас. %)

7. Після спікання високоентропійні AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплави володіють високими характеристиками міцності (твердість HV і H_b , пружна деформація ϵ_{es} , границя пропорційності σ_e , умовна границя плинності $\sigma_{0,2}$),

які не притаманні жодному з вихідних компонентів. Встановлено, що мікротвердість сплавів спечених під тиском на 10-15 % вища ніж у сплавів, компактованих методом електро-розрядного спікання. Так, мікротвердість HV AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів після спікання під тиском, що складає 11,2 і 9,2 ГПа, відповідно, значно перевищує твердість вихідних компонентів (Al, Cu, Ni, Fe, Cr, Ti), яка знаходиться в межах 0,21 – 1,2 ГПа.

Властивості міцності отриманих сплавів в 1,5-2 рази перевищують характеристики міцності аналогічних за складом ВЕСів, отриманих електро-дуговою плавкою.

Високі характеристики міцності отриманих ВЕСів зумовлені твердорозчинним зміцненням зі значним спотворенням кристалічної решітки твердих розчинів через різницю атомних радіусів елементів заміщення (композиційний фактор зміцнення на рівні кристалічної решітки) та нанокристалічним структурним станом (структурний фактор). При цьому присутність Ti у сплаві значно підвищує його механічні характеристики.

8. Встановлено, що зносостійкість AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, отриманих механічним легуванням та наступним спіканням під тиском приблизно в 2-2,45 рази вище зносостійкості сплавів після компактування електро-розрядним спіканням та в 3-3,7 рази вище у порівнянні зі зносостійкістю загартованої сталі 45.

ВИСНОВКИ

Методами механічного легування та спікання під тиском вперше отримано багатокomпонентні еквіатомні високоентропійні сплави системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti-Cr-V і встановлено їх фазовий склад, структуру, термічну стабільність та комплекс механічних властивостей.

1. За результатами досліджень енергетичної та технологічної ефективності активаційних пристроїв з різним типом дії, різною енергонапруженістю, впливу режимів та середовища (ПАР) на процес МЛ порошків металевих компонентів системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti/Cr встановлено, що для підвищення ефективності процесу формування багатокomпонентних твердих розчинів ВЕСів та зниження енергетичних витрат механічне легування доцільно проводити в планетарному млині в середовищі бензину. Під час МЛ сплаву AlCuNiFeTi у середовищі спирту в атриторному млині, процес сплавоутворення починає протікати в інтервалі часу від 10 до 26 год, але не завершується, а у планетарному млині в середовищі спирту сплавоутворення активується в часовому інтервалі від 2 до 5 год та завершується протягом 20 год МЛ. Це пов'язано зі збільшенням інтенсивності обробки, що приводить до прискорення масопереносу та формування сплавів. Використання в якості ПАР бензину, у порівнянні зі спиртом, значно інтенсифікує процес МЛ і час сплавоутворення скорочується у 2 рази.

2. Показано, що фазові та структурні перетворення під час формування ВЕСів в процесі МЛ починається після диспергування вихідних компонентів порошкової суміші до нанокристалічного стану (< 60 нм). Послідовність розчинення вихідних компонентів в процесі МЛ корелює з їх температурою плавлення, а утворення пересиченого твердого розчину заміщення відбувається на основі елементів з низькою дифузійною активністю, що підтверджує дифузійний механізм фазоутворення. Під час МЛ еквіатомних

сумішей системи Al-Cu-Ni-Fe-Ti-Cr-V формуються пересичені тверді розчини заміщення з ОЦК структурою.

3. Вперше на прикладі досліджених сплавів показано повне взаємне розчинення металевих компонентів в твердому стані, на відміну від їх обмеженої розчинності в рівноважних умовах, що зумовлено ефектом високої ентропії змішування та нерівноважним станом, що формується в процесі МЛ. Висока ентропія змішування сприяє зменшенню тенденції до упорядкування і сегрегації, полегшує формування твердих розчинів та підвищує їх стабільність порівняно з інтерметалідами та іншими впорядкованими фазами.

4. Встановлено, що Al сприяє формуванню ОЦК твердого розчину у багатокомпонентних металевих сплавах. Це зумовлено тим, що Al на початковій стадії МЛ приводить до утворення направлених p-d гібридних орбіталей з атомами перехідних металів і формуванню твердого розчину з ОЦК кристалічною структурою, в якому розчиняються всі інші складові сплаву. Крім того, зі збільшенням вмісту алюмінію в сплаві (від 0 до 2 моль) відбувається більш істотне диспергування структури, розмір зерен зменшується в 4 рази.

5. Вперше встановлено термічну стабільність і вивчено фазові та структурні перетворення під час нагрівання в температурному інтервалі 500-1000 °C сплавів системи Al-Cu-Ni-Fe-Cr-Ti-V, отриманих МЛ. З'ясовано, що термічна стабільність фазового складу та наноструктурного стану ВЕСів, отриманих МЛ, зростає зі збільшенням різниці атомних радіусів складових у сплаві δ , що викликає істотне спотворення кристалічної решітки твердих розчинів і спричиняє уповільнення дифузійних процесів. На прикладі AlCuNiFeCrV, AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів експериментально показано, що збільшення δ від 5,18 до 7,16 %, підвищує термостабільність ОЦК твердого розчину від 500 до 650 °C, а температура існування наноструктурного стану, зростає від 700 до 1000 °C, відповідно.

6. Доведено, що навіть після відпалу при високих температурах (до 1000 °C) кількість фаз в сплавах не перевищує 3-х (ОЦК+ГЦК+ГЦК1 тверді розчини) і є значно меншою, ніж дозволено правилом фаз Гіббса (6-7). Утворення лише твердих розчинів пояснюється впливом високої ентропії змішування, що обумовлює мінімізацію вільної енергії Гіббса.

7. Консолідовано порошки ВЕСів методами ізостатичного пресування з наступним спіканням, СПТ та ЕРС. Встановлено, що для досягнення щільності ≥ 99 об. % і збереження наноструктурного стану та більш високого вмісту ОЦК твердого розчину в сплавах AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi, отриманих МЛ, а також покращення механічних властивостей, процес консолидації доцільно проводити методом СПТ при температурі 800 °C протягом 30 хв.

8. Вперше отримано дані щодо комплексу характеристик міцності ВЕСів, отриманих МЛ з наступним спіканням. Встановлено, що мікротвердість AlCuNiFeTi та AlCuNiFeCr сплавів, спечених під тиском (11,22 і 9,18 ГПа), приблизно на 10-15 % вища ніж у сплавів, компактованих методом електро-розрядного спікання (9,85 і 8,50 ГПа). Характеристики міцності отриманих ВЕСів у декілька разів перевищують відповідні характеристики вихідних компонентів, що обумовлено твердорозчинним зміцненням зі значним спотворенням кристалічної решітки твердих розчинів та нанокристалічним станом, а також переважною часткою твердого розчину з ОЦК структурою, в складі сплавів.

9. Встановлено, що зносостійкість AlCuNiFeCr та AlCuNiFeTi сплавів, отриманих механічним легуванням та наступним спіканням під тиском приблизно в 2-2,45 рази вище зносостійкості сплавів після компактування електро-розрядним спіканням.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes / [J. Yeh, S. Chen, S. Lin et al.]. // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – V6, №5. – P. 299–303.
2. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B.Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – V375-377. – С. 213–218.
3. Термостабильность сверхтвёрдых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы Ti-V-Zr-Nb-Hf / [С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко та ін.]. // *Порошковая металлургия*. – 2013. – №9/10.. – С. 93–102.
4. Сверхтвёрдые покрытия из высокоэнтропийных сплавов / С. А.Фирстов, В. Ф. Горбань, А. О. Андреев, Н. А. Крапивка. // *Наука та інновації*. – 2013. – №5. – P. 32–39.
5. Yeh J. Recent progress in high-entropy alloys / Jien-Wei Yeh. // *Annales De Chimie – Science des Materiaux*. – 2006. – №31. – С. 633–648
6. Tang W. Effect of Aluminum Content on Plasma-Nitrided $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloys / W. Tang, J. Yeh. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2009. – V40, №6. – P. 1479–1486.
7. Microstructures and properties of high-entropy alloys / [Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang et al.]. // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V61. – С. 1–93.
8. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties / Y.Zhou, Y. Zhang, Y. Wang, G. Chen. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – №90. – P. 190–193.
9. Yang X. Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl_x High Entropy Alloys / X. Yang, Y. Zhang, P. K. Liaw. // *Procedia Engineering*. – 2012. – №36. – P. 292–298.

10. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / [S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty et al.]. // *Acta Materialia*. – 2011. – №1. – P. 182–190.
11. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, J.M. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle. // *Original Research Article Intermetallics*. – 2011. – V19, №5. – P. 698–706.
12. Zhang Y. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys / Y. Zhang, X. Yang, P. Liaw. // *The Journal of The Minerals*. – 2012. – V64, №7. – P. 830–838.
13. A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys / A. K.Singh, K. Kumar, A. Dwivedi, A. Subramaniam. // *Intermetallics*. – 2014. – V 53. – P. 112–119.
14. Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements / [C. J. Tong, Y. L. Chen, J. W. Yeh et al.]. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2005. – №4. – P. 881–893.
15. Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high-entropy alloys / [Y. Zhang, Y. Zhou, X. Hui et al.]. // *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*. – 2008. – V51, №4. – P. 427–437.
16. Guo S. Anomalous solidification microstructures in Co-free Al_xCrCuFeNi₂ high-entropy alloys / S. Guo, C. Ng, C. Liu. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – №557. – P. 77–81.
17. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys / [W. R. Wang, W. L. Wang, S. C. Wang et al.]. // *Intermetallics*. – 2012. – V26. – C. 44–51.
18. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys / C.Li, J. Li, M. Zhaoa, Q. Jianga. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – № 475. – P. 752–757.

19. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys / [U. Hsu, U. Hung, J. Yeh et al.]. // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – V 460-461, №15. – P. 403–408.
20. Li A. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements / A. Li, X. Zhang. // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2009. – V22, №3. – P. 219–224.
21. Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C. Liu. // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V21, №6. – P. 433–446.
22. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations / [F. Zhang, C. Zhang, S. Chen et al.]. // *Calphad*. – 2014. – №45. – P. 1–10.
23. Raghavan R. Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K. Hari Kumar, B. Murty. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – №544. – P. 152–158.
24. Damping behavior of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by a dynamic mechanical analyzer / [S. Ma, P. Liaw, M. Gao et al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – №604. – P. 331–339.
25. Senkov O. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys / O. Senkov, S. Senkova, C. Woodward. // *Acta Materialia*. – 2014. – №68. – P. 214–228.
26. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys / [Y. Zhuang, W. Liu, Z. Chen et al.]. // *Materials Science & Engineering A*. – 2012. – №556. – P. 395–399.
27. Effects of electro-negativity on the stability of topologically closepacked phase in high entropy alloys / [Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang et al.]. // *Intermetallics*. – 2014. – №52. – P. 105–109.
28. Poletti M. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / M. Poletti, L. Battezzati. // *Acta Materialia*. – 2014. – №75. – P. 297–306.

29. Ren M. Formation condition of solid solution type high-entropy alloy / M. Ren, B. S. Li, H. Z. Fu. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – №4. – C. 991–995.
30. Ding H. High entropy Ti₂₀Zr₂₀Cu₂₀Ni₂₀Be₂₀ bulk metallic glass / H. Ding, K. Yao. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2013. – №364. – P. 9–12.
31. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} high entropy alloy processed by spark plasma sintering / [Z. Fu, W. Chen, S. Fang et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V.553. – C. 316–323.
32. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties / [Y. Wu, Y. Cai, T. Wang et al.]. // Materials Letters. – 2014. – №130. – P. 277–280.
33. Ab initio design of elastically isotropic TiZrNbMoVx high-entropy alloys / [F. Tian, L. K. Varga, N. Karoly et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – №599. – P. 19–25.
34. Effect of Cr addition on the alloying behavior, microstructure and mechanical properties of twinned CoFeNiAl_{0.5}Ti_{0.5} alloy / Z. Fu, W. Chen, S. Fang, X. Sicong. // Materials Science & Engineering A. – 2014. – №597. – P. 204–211.
35. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy Alloys / [C. Liu, H. Wang, S. Zhang et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – №583. – C. 162–169.
36. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов., 1987. – 275 с.
37. Praveen S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys / S. Praveen, B. S. Murty, R. S. Kottada. // Materials Science and Engineering A. – 2012. – V.534. – P. 83–89.
38. Shun T. T. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo_x alloys / T. T. Shun, L. Y. Chang, M. H. Shiu. // Materials Characterization. – 2012. – V.70. – C. 63–67.

39. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding / H.Zhang, Y. Pan, Y. He, H. Jiao. // *Applied Surface Science*. – 2011. – №257. – P. 2259–2263.
40. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system / [J. He, W. Liu, H. Wang et al.]. // *Acta Materialia*. – 2014. – №62. – P. 105–113.
41. Microstructure and Mechanical Properties of New $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0.5}\text{Ni}$ High-Entropy Alloys / [C. Y. Hsu, W. R. Wang, W. Y. Tang et al.]. // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – V12, №1-2. – P. 44–49.
42. Pd20Pt20Cu20Ni20P20 high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter / [A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada et al.]. // *Intermetallics*. – 2011. – P. 1546–1554.
43. Structure and properties of two Al–Cr–Nb–Si–Ti high-entropy nitride coatings / M.Hsieha, M. Tsai, W. Shen, J. Yeh. // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – №221. – P. 118–123.
44. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (TiHfZrNb)N coatings under different deposition conditions / [A. Pogrebnjak, I. Yakushchenko, A. Bagdasaryan et al.]. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V. 147, №3. – P. 1079–1091.
45. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of $(\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})\text{N}_x$ coatings / W.Shen, M. Tsai, Y. Chang, J.W. Yeh. // *Thin Solid Films*. – 2012. – №520. – P. 6183–6188.
46. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$ multi-component coatings / S.Chang, S. Lin, Y. Huang, C.Wu. // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – V. 204, №20. – P. 3307–3314.
47. The Property Research on High entropy Alloy $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ Coating by Laser Cladding / [X. Ye, M. Ma, Y. Cao et al.]. // *Physics Procedia*. – 2011. – №12. – P. 303–312.

48. Zhang H. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding / H. Zhang, Y. Pan, Y. He. // *Materials and Design*. – 2011. – №32. – P. 1910–1915.
49. Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti–6Al–4V substrate / C.Huang, Y. Zhang, R. Vilar, J. Shen. // *Materials and Design*. – 2012. – №41. – P. 338–343.
50. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{0.2}\text{AlTi}_{0.2}$ high-entropy alloys / L.Wang, C. Chen, J. Yeh, S. Ke. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V126, №3. – P. 880–885.
51. Tsai M. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon / M. Tsai, J. Yeh, J. Gan. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V 516, №16. – P. 5527–5530.
52. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)Ox films / M.Lin, M. Tsai, W. Shen, J. Yeh. // *Thin Solid Films*. – 2010. – V 518, №10. – P. 2732–2737.
53. Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_1$ ($x=0$ and 2.5) high-entropy alloy films / [Z. Wu, X. Wang, Q. Cao et al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – №609. – P. 137–142.
54. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films $(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$ / H.Hsueh, W. Shen, M. Tsai, J. Yeh. // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – V 206, №19. – P. 4106–4112.
55. Дубовий О. Технологія напилення покриттів / О. Дубовий, А. Степанчук. – Миколаїв: НУК, 2007. – 236 с. – (НУК).
56. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying / [K. Zhang, Z. Fu, J. Zhang et al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V 495, №1. – P. 33–38.

57. Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying / [K. Zhanga, Z. Fua, J. Zhang et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V 485, №1. – P. L31–L34.
58. Varalakshmi S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. Murty. // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – № 460. –P. 253–257.
59. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy / [W. Ji, Z. Fu, W. Wang et al.]. // Journal of Alloys and Compoun. – 2014. – №589. – P. 61–66.
60. Sriharitha R. Phase formation in mechanically alloyed Al_xCoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5 mol) high entropy alloys / R. Sriharitha, B. Murty, S. Kottada. // Intermetallics. – 2013. – №32. – P. 119–126.
61. Varalakshmi S. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloysby mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. Murty. // Materials Science and Engineering A. – 2010. – №527. – P. 1027–1030.
62. Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying / S.Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, B. Murty. // Journal of Materials Science. – 2010. – V 45, №19. – P. 5158–5163.
63. Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5}high entropy alloy by MA–SPS technique / [Z. Fu, W. Chen, H. Xiao et al.]. // Materials and Desing. – 2013. – №44. – P. 535–539.
64. Varalakshmi S. Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. Murty. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2010. – V 41, №10. – P. 2703–2709.

65. Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying / [Y. Chena, C. Tsaib, C. Juanb et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – №506. – P. 210–215.
66. Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti–Mo during mechanical alloying / [Y. Chena, Y. Hua, C. Tsai et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – №477. – P. 696–705.
67. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system / [Y. Chen, Y. Hu, C. Hsieh et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – №481. – P. 768–775.
68. Zhu G. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder / G. Zhu, Y. Liu, J. Ye. // Materials Letters. – 2013. – №113. – P. 80–82.
69. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere / [M. Azabou, H. Gharsallah, L. Escoda et al.]. // Powder Technology. – 2012. – №224. – P. 338–344.
70. Mechanical Performance of the Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements / [C. TONG, M. CHEN, S. CHEN et al.]. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – V 36, №5. – P. 1263–1271.
71. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system / [J. He, W. Liu, H. Wang et al.]. // Acta Materialia. – 2014. – №62. – P. 105–113.
72. Alloying, thermal stability and strengthening in spark plasma sintered Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloys / [R. Sriharitha, B. Murty, S. Kottada et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – №583. – P. 419–426.
73. Effect of component substitution on the microstructure and mechanical properties of MCoCrFeNiT_x (M = Cu, Al) solid-solution alloys / [Z. Yunjun, Z. Yong, W. Xuefei et al.]. // Rare Metals. – 2008. – V 26, №6. – P. 627–631.

74. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi0.5 alloy casting ingot / [L. Jiang, Y. Lu, Y. Dong et al.]. // *Intermetallics*. – 2014. – №44. – P. 37–43.
75. Qiu X. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings / X. Qiu, Y. Zhang, C. Liu. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – №585. – P. 282–286.
76. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system / [G. Salishchev, M. Tikhonovsky, D. Shaysultanov et al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – №591. – P. 11–21.
77. Hsu Y. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution / Y. Hsu, W. Chiang, J. Wu. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – №92. – P. 112–117.
78. Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy / [M. Chen, S. Lin, J. Yeh et al.]. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2006. – V 37, №5. – P. 1363–1369.
79. Microstructure and properties of AlCrFeCuNi_x(0.6 ≤ x ≤ 1.4) high-entropy alloys / P. Jinhong, P. Ye, Z. Huia, Z. Lu. // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – №534. – P. 228–233.
80. Ma S. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy / S. Ma, Y. Zhang. // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – №532. – P. 480–486.
81. Cheng J. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings / J. Cheng, X. Liang, B. Xu. // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – №240. – P. 184–190.
82. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al_{0.5}CoCrCuFeNi / [C. Tsai, Y. Chen, M. Tsai et al.]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V 486, №1. – P. 427–435.

83. Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy / C.Tsai, M. Tsai, J. Yeh, C. Yang. // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – №490. – P. 160–165.
84. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys / [M. Hemphil, T. Yuan, G. Wang et al.]. // Acta Materialia. – 2012. – V 60, №16. – P. 5723–5734.
85. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / [O. Senkova, J. Scotta, S. Senkova et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – №509. – P. 6043–6048.
86. Refractory high-entropy alloys / [O. Senkov, G. Wilks, D. Miracle et al.]. // Intermetallics. – 2010. – №18. – P. 1758–1765.
87. Characterization of oxide dispersed AlCoCrFe high entropy alloy synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering / [S. Praveen, A. Anupam, T. Sirasani et al.]. // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2013. – V 66, №4. – P. 369–373.
88. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition / C.Hsu, J. Yeh, S. Chen, T. Shun. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V 35, №5. – P. 1465–1469.
89. Microstructure and Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTix (x=0-2,0) High-Entropy Alloys / [M. Chen, S. Lin, J. Yeh et al.]. // Materials Transactions. – 2006. – V 47, №5. – P. 1395–1401.
90. Murty B. High-Entropy Alloys / B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan. – London: Elsevier, 2014. – 209 p.
91. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5} multi-component alloy / [M. Tsai, M. Chuang, C. Tsai et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – №551. – C. 12–18.
92. CN101554686-A, China. High-entropy alloy solder used for welding hard alloy and steel and preparation method thereof / Qu Q, Xu J. (China). – CN 200910022545; statement 15.05.2009; public 14.10.2009.

93. CN101590574-A, China. High-entropy alloy brazing filler metal for welding TA2 and 0Cr18Ni9Ti and preparation method thereof / Chen K, Xu J, Zhai Q. (China). – CN 200910303802; statement 29.06.2009; public 28.05.2011.
94. Synthesis and characterization of AlFeCrNi four component high entropy alloy by mechanical alloying / S.Vura, D. Ramya, P. Pramod, P. Rao. // International Journal of Engineering Science & Technology. – 2011. – V. 3, №5. – P. 3876-3880.
95. Effect of W and Zr on structure, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy / [N. Tariq, M. Naeem, B. Hasan et al.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – №556. – P. 79–85.
96. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana. // Progress in Materials Science. – 2001. – V 46, №1. – P. 1–184.
97. Koch C. Mechanical milling/alloying of intermetallics / C. Koch, J. Whittenberger. // Intermetallics. – 1996. – v 4, №5. – C. 339–355.
98. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук / А. М. Степанчук. – Київ: НТУУ "КПІ", 2006. – 353 с.
99. Lu L. Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying / L. Lu, M. Lai. // Materials and Design. – 1995. – V 16, №1. – C. 33–39.
100. Lu L. Diffusion in mechanical alloying / L. Lu, M. Lai, S. Zang. // Journal of Materials Processing Technology. – 1997. – №67. – P. 100–104.
101. Atomic-scale compositional characterization of a nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high-entropy alloy using atom probe tomography / [K. Pradeep, N. Wanderka, P. Choi et al.]. // Acta Materialia. – 2013. – №61. – P. 4696–4706.
102. Takeuchi A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element / A. Takeuchi, A. Inoue. // Materials Transactions. – 2005. – №12. – P. 2817–2829.

103. Porter D. A. Phase Transformations in Metals and Alloys / D. A. Porter, K. E. Easterling. – London: Chapman & Ha. – 1992. – 514 p.
- 104 Kittel C. Introduction to Solid State Physics / C. Kittel. – New York: John Wiley & Sons, 1996. – 673 p.
105. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – Москва: Металлургия, 1976. – 273 с.
106. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва: Металлургия, 1970. – 366 с.
107. Лиопо В. А. Рентгеновская дифрактометрия / В. А. Лиопо, В. В. Война. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 172 с.
108. Нові матеріали та сучасні методи дослідження. Рентгеноструктурні дослідження з використанням програмного забезпечення PDXL, дифрактометру ULTIMA IV (Rigaku): Методичні вказівки та інструкції до виконання лабораторних робіт для студентів інженерно-фізичного факультету / М.В. Карпець, Я.В. Зауличний, О.І. Дудка, О.С. Макаренко. – Київ: НТУУ “КПІ”, 2013. – 36 с.
109. Jena A. K. A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al-1.53% Cu-0.79% Mg alloy / A. K. Jena, A. K. Gupta, M. C. Chaturvedi. // Acta Metallurgica. – 1989. – №3. – С. 885–895.
110. Doan L.C. Precipitation and Dissolution Reactions in 6061 Aluminum Alloy / L. C. Doan, Y. Ohmori, K. Nakai // Materials Transactions. – 2000. – №3. – P. 300-305.
111. Milman Y. V. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement / Y. V. Milman, B. A. Galanov, S. I. Chugunova. // Acta Metallurgica et Materialia. – 1993. – №9. – P. 2523–2532.
112. Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро- та мікрорівнях / О.Бякова, О. Юркова, Ю. Мільман, О. Білоцький. – Київ: Гарант-Сервис, 2011. – 144 с.

113. Investigation of mechanical properties of high-hardness materials by indentation / B. Galanov, Y. Milman, S. Chugunova, I. Goncharova. // Superhard materials. – 1999. – №3. – P. 23–25.
114. Oliver W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Materials Research Society. – 1992. – No 6. – P. 1564-1583.
115. Byakova A.V. High performance ceramic coatings for cutting tool – Perspectives in improvement of coating mechanical properties / .V. Byakova, Y. Milman, A. Vlasov // Modelling of Machining Operations: Proceedings. – 2005. – №8. – P. 559-568.
116. Milman Y. V. Plasticity characteristic obtained by indentation / Milman Y. V. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – №7. – P. 1–10.
117. Milman Y. Plasticity characteristics obtained through instrumental indentation / Y. Milman, S. Dub, A. Golubenko // Materials Research Society. – 2008. – №1049. – P. 123-128.
118. Tabor D. The Hardness of Metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951, – 130 p.
119. Марочник сталей и сплавов / [А. С. Зубенко, М. М. Колосков, Ю. В. Каширский та ін.]. – Москва: Машиностроение, 2003. – 784 с.
120. Benjamin J. S The mechanism of mechanical alloying / J. S Benjamin, T. E. Volin // Metallurgical Transitions. – 1974. – №5. – P. 1929–1934.
121. Maurice D. Milling dynamics: Part III. integration of local and global modeling of mechanical alloying devices / D. Maurice T. H. Courtney // Metallurgical and Materials Transitions A. – 1996. – №7. – P. 1981–1986.
122. Abdellaoui M. A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ballmilled $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ / M. Abdellaoui E. Gaffet // Journal of Alloys and Compounds. – 1994. – №209. – P. 351–361.
123. Abdellaoui M. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment / M. Abdellaoui E. Gaffet // Acta metallurgica et materialia. – 1995. – №3. – P. 1087–1098.

124. Носкова Н. И. Субмикросталлические и нанокристаллические металлы и сплавы / Н. И. Носкова, Р. Р. Мулюков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2003. – 279 с.
125. Fitzsimmons M. R. Structural characterization of nanometer-sized crystalline Pd by X-ray –diffraction techniques / M.R. Fitzsimmons, J.A. Eastman, M. Muller-Stach, G. Wallner // *Physical Review B*. – 1991. – №6. – P. 2452–2460.
126. Zhu X. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials / X. Zhu, R. Beringer, U. A. Herr, H. Gleiter // *Physical Review B*. – 1987. – №17. – P. 9085–9090.
127. Александров И. В. Исследование нанокристаллических материалов методами рентгеноструктурного анализа / И. В. Александров, Р. З. Валиев // *Аизика металов и металоведение*. – 1994. – №77. – С. 77–87.
128. Енохович А. С. Справочник по физике и технике / А. С. Енохович. – Москва: Просвещение, 1989. – 224 с.
129. Yurkova A. I. Structure and Mechanical Properties of Iron Resulted from Surface Severe Plastic Deformation by Friction with Semultaneous Nitrogen Saturation: I. Fetures of Structure Formation / A. I. Yurkova, Y. V. Milman, A. V. Byakova // *Metallyrgy*. – 2012, – №4. – P. 274-281.
130. Chattopadhyay P.P. Microstructure/phase evolution in mechanical alloying milling of stainless steel and aluminum powder blends / P.P. Chattopadhyay, A. Samanta, W. Loikowski, H.-J. Fecht // *Metallurgical and Materials Transactions. A*. – 2007. – №13. – P. 2298-2307.
131. Solid—Solution Phase Formation Rules for Multi—component Alloys / [Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin et. al.]. // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – №6. – P. 534–538.
132. Greer A. L. Thermodynamics of Solids / A.L. Greer // *Nature*. – 1993. – №336. – P. 303–304.

133. The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling / [H. X Sui., M. Zhu, M. Qi et. al.]. // The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling // Journal of Applied Physics. – 1992. – №71. – P. 2945-2949.
134. Cohesion in Metals / [F. R. de Boer, R. Boom, W. C. Mattens et al.]. – New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1988. – 482 p.
135. Takeuchi A. Calculation of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // Materials Transactions, The Japan Institute of Metals. – 2000. – №11. – P. 1372–1378.
136. Formation of simple crystal structures in Cu—Co—Ni—Cr Al—Fe—Ti—V alloys with multiprincipal metallic elements / [J. Yeh, S. Lin, T. Chin et al.]. // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – V. 35A, №8. – P. 2533—2536.
137. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements / [J. Yeh, S. Chang, Y. Hong et al.]. // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – V. 41, №1. – P. 41–46.
138. Щерецький О. А. Високоентропійні сплави, структуроутворення та кристалізація / О. А. Щерецький // Металознавство та обробка металів. – 2013. – № 1. – С. 15–20.
139. Неорганическое материаловедение / [В. В. Скороход, Г. Г. Гнесин, В. М. Ажажа та ін.]. – Киев: Наукова думка, 2008. – т. 2 – 584 с.
140. Новіков М.В. Вирощування та термобарична обробка монокристалів алмазу при надвисоких тисках з контрольованим домішковим складом / М.В. Новіков, С.О. Івахненко // Фізико-технічні проблеми сучасного матеріалознавства. – Київ.: Академперіодика. – 2013. – С. 33-35.

141. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / [R. Orru, R. Licheri, A. Mario Locci та ін.]. // Materials Science and Engineering. – 2009. – №63. – P. 127–287.
142. Формирование сверхмелкодисперсной структуры в железе и его сплавах при больших пластических деформациях / [Ю.В. Иванисенко, А.В.Корзников, И.М.Сафаров и др.]. // Известия РАН. Металлы. – 1995. – №6. – С. 126–131.
143. Марочник сталей и сплавов [Электронный ресурс] // Марочник сталей и сплавов – Режим доступа до ресурсу: <http://www.lasmet.ru/steel/mark.php?s=5>.

ДОДАТОК А

Склад сумішей вихідних порошків

Сплав	Вміст, %													
	Al		Cu		Ni		Fe		Cr		Ti		V	
	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %
CuNi	—	—	50	51,99	50	48,01	—	—	—	—	—	—	—	—
AlCuNi	33,33	18,08	33,33	42,59	33,33	39,33	—	—	—	—	—	—	—	—
AlCuNiFe	25,00	13,16	25,00	30,99	25,00	28,62	25,00	27,23	—	—	—	—	—	—
AlCuNiFeCr	20,00	10,49	20,00	24,72	20,00	22,83	20,00	21,73	20,00	20,23	—	—	—	—
CuNiFeTi	—	—	25,00	28,12	25,00	25,97	25,00	24,72	—	—	25,00	21,19	—	—
Al _{0,5} CuNiFeTi	11,11	5,63	22,22	26,54	22,22	24,51	22,22	23,33	—	—	22,22	19,99	—	—
AlCuNiFeTi	20,00	10,67	20,00	25,12	20,00	23,20	20,00	22,08	—	—	20,00	18,93	—	—
Al _{1,5} CuNiFeTi	27,27	15,19	18,18	23,85	18,18	22,03	18,18	20,96	—	—	18,18	17,97	—	—
Al _{2,0} CuNiFeTi	33,33	19,28	16,67	22,70	16,67	20,97	16,67	19,95	—	—	16,67	17,10	—	—
AlCuNiFeCrV	16,67	8,76	16,67	20,63	16,67	19,05	16,67	18,13	16,67	16,88	—	—	16,67	16,55
AlCuNiFeCrTi	16,67	8,85	16,67	20,84	16,67	19,25	16,67	18,31	16,67	17,05	16,67	15,70	—	—

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи
НТУУ «КПІ»
Академік НАН України,



М. Ю. Ільченко

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор П.П. «КоДА»



П.А. Разаненко

Акт

про проведення порівняльних випробувань калібрувальних матриць, для легованих порошкових виробів

Даним актом засвідчується, що на виробництві П.П. «КоДА» в 2016 році були проведені дослідні випробування матриць серійного використання зі сталі Х12М і матриць виготовлених з багатокомпонентного сплаву AlCuNiFeTi еквіатомного складу. Даний сплав був виготовлений методом механічного легування та наступним спіканням, на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський Політехнічний Інститут» по технологічному процесу, який розроблений при безпосередній участі м.н.с. каф. високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Чернявського В.В.

Підготовлені матриці використовували при калібруванні порошкових деталей, спечених з матеріалу ПК40Н2Д2М і ПК10Ф1 , в умовах серійного виробництва.

В результаті випробовувань встановлено, що стійкість матриць зі сталі Х12М для деталей виготовлених з суміші ПК40Н2Д2М – в середньому 18 тис. шт., для деталей виготовлених з суміші ПК10Ф1 – в середньому 7,8 тис. шт.. Стійкість матриць виготовлених з багатокомпонентного сплаву AlCuNiFeTi еквіатомного складу, виготовленого методом механічного легування із наступним спіканням, для деталей виготовлених з суміші ПК40Н2Д2М – в середньому 19,1 тис. шт., для деталей виготовлених з суміші ПК10Ф1 – в середньому 9,8 тис. шт..

Розроблений матеріал з багатокомпонентного сплаву AlCuNiFeTi еквіатомного складу, виготовленого методом механічного легування із наступним спіканням, рекомендований для виготовлення пресового інструменту.

Д.т.н., проф. кафедри ВТМ та ПМ

О. І. Юркова

Директор з виробництва
П.П. «КоДА»

Р.І. Кравець

М.н.с. кафедри ВТМ та ПМ

В.В. Чернявський

Інженер технолог
П.П. «КоДА»

В.В. Лозовий