

СИНТЕЗ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ ЕКВІАТОМНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-Cr-Fe-Ni-Cu МЕТОДАМИ МЕХАНІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ З ПОДАЛЬШИМ ГАРЯЧИМ ШТАМПУВАННЯМ

д.т.н., проф. Г.А. Баглюк, м.н.с. М.В. Марич, к.т.н., с.н.с. А.А. Мамонова,
м.н.с. Г.М. Молчановська

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

E-mail: myroslavmy@ukr.net

Вступ

Останнім часом високоентропійні еквіатомні сплави (ВЕС) привертають увагу все більшої кількості дослідників, що працюють в області сучасного матеріалознавства. Інтерес до даних сплавів обумовлений їх підвищеними міцністю, твердістю та термічною стабільністю у порівнянні із традиційними багатокомпонентними сплавами [1-4].

Розробка даних сплавів заснована на термодинамічному підході до конструювання нових матеріалів, суть якого полягає в підвищенні ентропії змішування елементів сплаву, внаслідок якого значно знижується вільна енергія Гіббса. Даний факт дозволяє отримувати сплави з високою стабільністю фазового складу, що дуже важливо при термообробці та підвищених температурах експлуатації сплавів.

Основні технології отримання ВЕСів – метод лиття та метод механічного легування. Механічне легування забезпечує формування мікроструктури з більшою однорідністю в порівнянні із ливарними методами. Збільшення однорідності твердих розчинів є основною перевагою МЛ над литтям, особливо це стосується багатокомпонентних сплавів з різними температурами плавлення вихідних компонентів [5].

Метою даної роботи є дослідження процесів формування, мікроструктури, фазового складу та механічних властивостей високоентропійних сплавів системи Ti-Cr-Fe-Ni-Cu.

Матеріали, технологія та методи досліджень

Для синтезу сплавів в якості вихідних матеріалів використовували порошки Cr, Fe, Ni, Cu та Ti чистотою 99,5 – 99,8 % в еквіатомному співвідношенні.

Механічне легування (МЛ) суміші порошків проводили в планетарному млині при співвідношенні маси шихти до маси молотильних тіл 1:8. Час розмелу – 0,5, 1 та 2 год. Для уникнення окислення та сегрегації частинок порошків МЛ проводилося в середовищі етилового спирту.

Подальшу консолідацію порошкових сумішей проводили методом гарячого штампування (ГШ). Для цього суміші були спресовані в циліндричні заготовки діаметром 40 мм та висотою 20 мм при тиску 700 МПа. Гаряче штампування проводили на дугостаторному пресі ФБ1732 при температурі 1100 °С в середовищі інертного газу (аргону). Отримані зразки сплавів відпалювали протягом двох годин в електропечі Termolab СНОЛ 15/1300. Температура відпалу – 1000, 1100 та 1200 °С.

Мікроструктуру сплавів вивчали на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe 733. Рентгенофазовий аналіз зразків проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 у відфільтрованому Co-K α випромінюванні методом покрокового сканування в діапазоні кутів 20 – 130 град. Зразки під час дифрагування оберталися навколо своєї осі. Розмір кристалітів і величини мікронапружень в отриманих сплавах визначали по розширенню дифракційних профілів на дифрактограмах. Кількісний мікрорентгеноспектральний аналіз проводили на рентгенівському мікрозонді CAMECA MS-46 діаметром 3 мкм при режимі зонда 20 кВ, 12 нА. Твердість вимірювали на твердомірі ТК-14-250 згідно з ГОСТ 9013-59. Мікромеханічні характеристики сплавів вимірювали на пристрої ПМТ-3.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені рентгенівські спектри вихідної суміші складу TiCrFeNiCu після розмелу протягом 0,5 – 2 год. Як видно з рис. 1 зі збільшенням часу розмелу інтенсивність дифракційних ліній модифікацій ОЦК і ГЦК знижується одночасно з їх розширенням. Після 2-х годинного розмелювання лінії (211) ОЦК гратки та (311) ГЦК гратки розмиваються настільки, що їх профілі близькі до лінії фону.

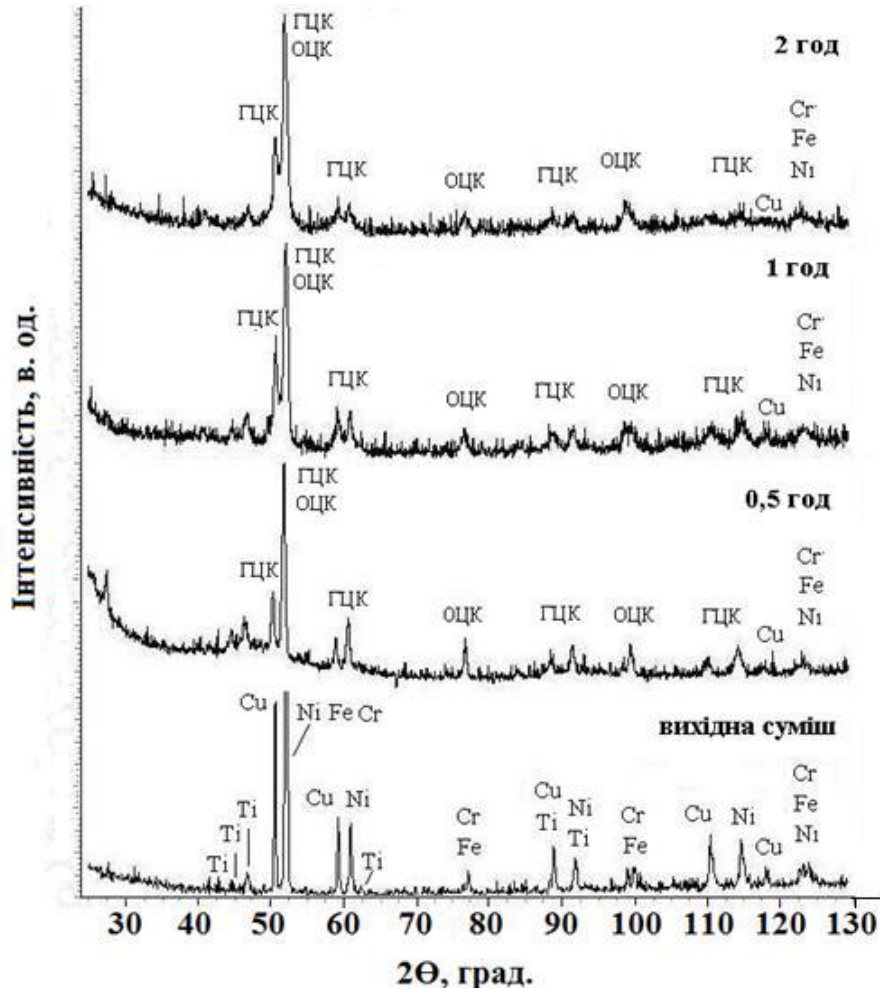


Рис. 1. Дифрактограми еквіатомної суміші TiCrFeNiCu, отримані після МЛ

Розширення рентгенівських ліній обумовлено деформацією кристалічної гратки ОЦК і ГЦК структур, що призводить до подрібнення блоків мозаїки і мікровикривлень кристалічних ґраток. Прояв дефектів кристалічної будови металів в ефектах розширення ліній обумовлений дислокаціями і їх скупченнями. Дефектність кристалічної будови металів істотно впливає на структуроутворення при подальшій термообробці. Фактично, такі структури мають спадково-дрібнозернистий характер. Дефектність кристалічної будови металів – один з основних факторів, що визначають процеси структуроутворення в порошкових матеріалах і суттєво впливають на міцність (структурний ефект зміцнення). Енергія, що накопичується на дефектах є рушійною силою формування твердого розчину, і її збільшення приводить до зростання розчинності у твердому стані. Зі збільшенням часу розмелу підсилюється взаємодифузія атомів компонентів і підвищується їх розчинність у твердому стані до досягнення перенасичення, після чого подальше підвищення розчинності не проходить [5].

При подальшому штампуванні при 1050 °С (рис. 2 а) формуються ГЦК і ОЦК структури, а після відпалу при 1200 °С формується практично однофазна структура з ГЦК ґраткою (рис. 2 б). Також у сплавах присутні сліди Ti, інтерметалідів Fe₂Ti, Ni₃Ti і σ-фази.

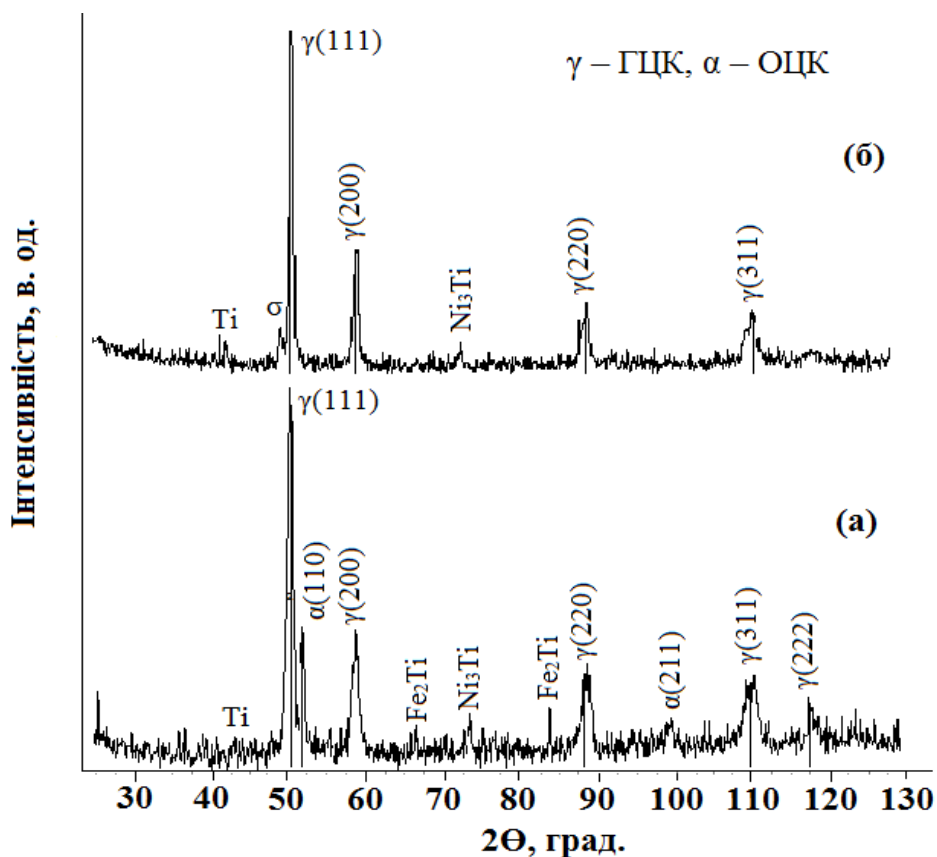


Рис. 2. Дифрактограми зразків еквіатомного сплаву TiCrFeNiCu після гарячого штампування (а) та відпалу (б) при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Концентрація валентних електронів у сплаві дорівнює 7,8. Згідно з дослідженнями [6] про вплив електронної концентрації на фазовий склад ВЕСів наш сплав попадає в область ГЦК+ОЦК структур. Як видно з рис. 3 мікроструктури сплавів після ГШ та відпалу представляють собою два твердих розчини заміщення всіх елементів – ГЦК (γ) та ОЦК (α), причому після відпалу при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 год утворюється в основному одна ГЦК структура. Час механообробки суміші в планетарному млині суттєво впливає на мікроструктуру та властивості отриманих сплавів. Із збільшенням часу механообробки від 0,5 до 2 год спостерігається помітне зменшення розмірів структурних областей у сплавах.

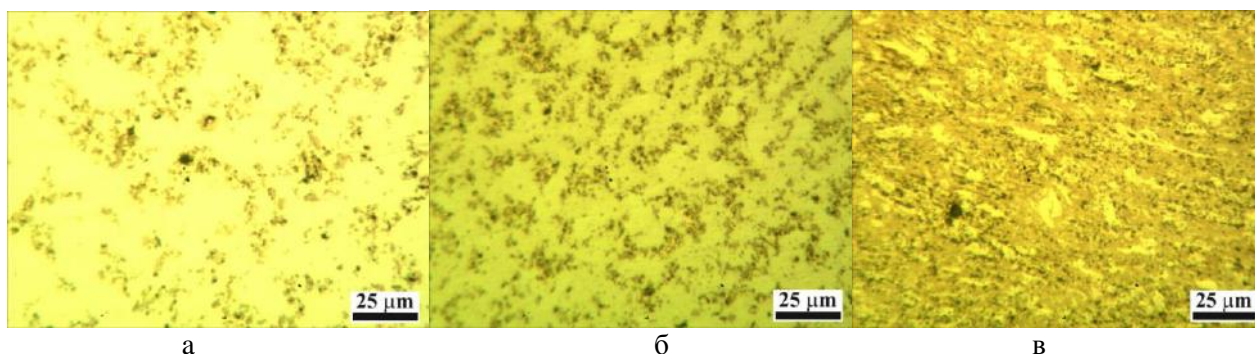


Рис. 3. Мікроструктури МЛ сплавів TiCrFeNiCu після гарячого штампування та відпалу при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2 год: а – 0,5 год розмелу, б – 1 год розмелу, в – 2 год розмелу

Мікротвердість сплавів коливається в межах 5 – 7 ГПа, що у кілька разів перевищує мікротвердість найтвердішого металу у даних сплавах Cr – близько 1,42 ГПа. В цьому проявляється композиційний ефект зміцнення даних матеріалів.

На рис.4 зображено залежності твердості сплавів TiCrFeNiCu від температури відпалу. Найвищу твердість має сплав після 2-х год. механообробки, яка в залежності від температури відпалу складає 32 – 40 HRC.

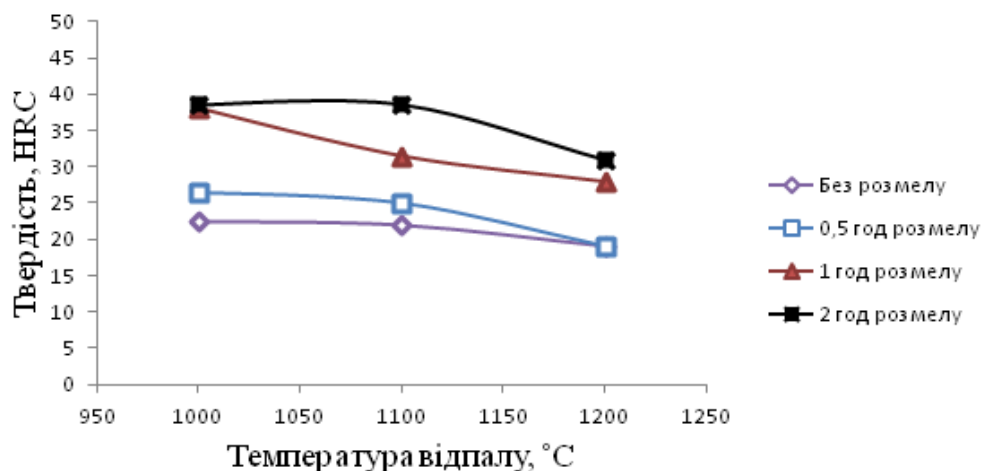


Рис. 4. Залежності твердості сплавів TiCrFeNiCu від температури відпалу

ВИСНОВКИ

1. Методами механічного легування, гарячого штампування та відпалу розроблено порошковий високоентропійний сплав TiCrFeNiCu, який складається з двох фаз – твердих розчинів заміщення з ГЦК та ОЦК ґратками.

2. При збільшенні температури відпалу кількість ГЦК фази суттєво збільшується, а ОЦК – зменшується. При температурі відпалу 1200 °C і часу 2 год мікроструктура сплаву представлена переважно ГЦК фазою.

3. Мікротвердість сплаву в залежності від відпалу складає 5 – 7 ГПа, твердість 32 – 40 HRC. Ці відносно високі значення механічних характеристик пояснюються структурним та композиційним ефектами зміцнення даного сплаву.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Yeh J. W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Materials Science Forum. – 2007. – No. 560. – P. 1–9.
2. Горбань В. Ф., Шагинян Р. А., Крапивка Н. А. и др. Сверхтвердые вакуумные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов // Порошковая металлургия. – 2015. – № 11/12. – С. 114–121.
3. Фирстов С. А., Рогуль Т. Г., Крапивка Н. А. и др. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 2. – С. 9–16.
4. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Сов. пробл. физич. материаловед. — 2008. — Вып. 17. — С. 126—139.
5. Юркова А. И., Чернявский В. В., Горбань В. Ф. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов AlCuNiFeTi и AlCuNiFeCr, полученных механическим легированием с последующим спеканием под давлением // Порошковая металлургия. – 2016. – № 3/4. – С. 37-52.
6. Guo S., Liu C.T. Phase stability in HEAs: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Materials Science: Materials International. – 2011. – 21. – P. 433-446.