

Синтез самоармованого порошкового матеріалу на основі високоентропійного сплаву

Наконечний С. О., аспірант, s.nakonechniy@kpi.ua,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3237-4600>

Тесля С. Ю., PhD, асистент, teslia.serhii@ill.kpi.ua,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3322-4209>

Юркова О. І., доктор технічних наук, професор, yurkova2403@gmail.com,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0577-7631>

Лобода П. І., академік НАН України, професор, petro.loboda.iff@gmail.com
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2012-1080>

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

У роботі досліджено формування самоармованого ВЕС–WC порошкового матеріалу під час механічного легування (МЛ) суміші елементарних порошків системи W–Fe–Co–Ni в планетарному млині в середовищі бензину.

Методами рентгеноструктурного, мікроструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що за 20 годин МЛ суміші елементарних порошків металів у вуглецевмісному середовищі відбувається формування порошкового матеріалу на основі високоентропійного сплаву, який містить у своєму складі два твердих розчини з ОЦК і ГЦК кристалічною структурою, а також карбідну фазу WC, що утворюється «in-situ» завдяки великому негативному значенню ентальпії змішування між вуглецем і вольфрамом. Формування «in-situ» частинок WC сприяє підсиленню міжфазного зв'язку з металевою матрицею ВЕС. Всі фазові складові ВЕС–WC порошкового матеріалу знаходяться у наноструктурному стані.

Частинки композиту мають близьку до сферичної форму та бімодальний розподіл за розмірами, що становлять 1–10 мкм для дрібних частинок та до 100 мкм для їх агломератів. Мікроструктура частинок складається з основної сірої фази ОЦК твердого розчину, темних проміжків ГЦК твердого розчину та рівномірно розподілених дисперсних частинок WC з розмірами не більше 1 мкм.

Високоентропійні сплави з додаванням вуглецю є перспективними з погляду практичного застосування, тому що вуглець, маючи невеликий атомний радіус, розчиняється як елемент проникнення в кристалічній ґратці твердих розчинів заміщення з металевих елементів ВЕС і, як наслідок, суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, а отже сприятиме підвищенню механічних властивостей самоармованого порошкового матеріалу завдяки ефектам як твердорозчинного зміцнення атомами проникнення, так і зміцнення включеннями карбідної фази.

Ключові слова: високоентропійний сплав, механічне легування, структура, фазовий склад, твердий розчин, WC, самоармований порошковий матеріал.

Для створення сучасних матеріалів з підвищеною міцністю, стійкістю до окислення, корозії, повзучості увага світової науково-технічної спільноти зосереджена на використанні високоентропійних сплавів (ВЕС) та композиційних матеріалів на їх основі (наприклад, як альтернативи нікелевим суперсплавам) [1-6]. Це пов'язано з нетривіальними властивостями ВЕС, які за правильних комбінацій елементів та їх концентрацій демонструють широкий потенціал для інженерних застосувань завдяки унікальному поєднанню високої твердості, міцності, корозійної, окислювальної та зносостійкості, як за кімнатної так і підвищених температур, та можуть успішно працювати в екстремальних умовах експлуатації [1-7]. Їх твердість на порядок вище твердості практично всіх чистих металів і металевих сплавів. ВЕС володіють високою міцністю (границя плинності на стискання 2,4-4,5 ГПа), недосяжною для багатьох інших матеріалів, хоча при цьому мають достатню пластичність (близько 10 %) [1]. Високі властивості ВЕС спонукали до їх використання як матриці в композиційних матеріалах армованих тугоплавкими сполуками (ТС), що дозволяє отримати новий клас композиційних матеріалів з високими властивостями для ефективного застосування в промисловості [4-11]. Розробка таких матеріалів здійснюється як шляхом додавання дискретних частинок ТС, наприклад SiC [4], TiC [1, 5], WC [7], так і шляхом їх утворення «in-situ» у ВЕС матриці [6, 8-11] введенням до складу ВЕС неметалевих елементів, а саме вуглецю [6, 8, 9], азоту [6, 9], бору [6, 10, 11]. Відомо, що легування традиційних матеріалів, таких як сталь, подібними елементами сприяє покращенню їх властивостей. Атоми проникнення легко розташовуються в міжвузлових позиціях твердих розчинів ВЕС завдяки меншим розмірам порівняно з металевими елементами, що може призводити до зміни відстаней між атомними зв'язками та додаткового значного спотворення кристалічної ґратки, а у разі перевищення їх розчинності в матриці ВЕС можуть утворюватися карбіди, нітриди, бориди, що сприятиме значному подрібненню мікроструктури та дисперсійному зміцненню сплавів [6, 8-11]. Композиційні матеріали з ВЕС матрицею, у порівнянні з традиційними, демонструють підвищення твердості майже в 1,5 рази, межі плинності в 2,5 рази, підвищення міцності на стиск до 3000 МПа [1, 4-11]. Аналіз літератури показав, що більшість сплавів включає азот [1, 6, 9, 12-14], є лише обмежені повідомлення про сплави з вуглецем [1, 7, 8, 13] або бором [6, 10, 11], при цьому більшість сплавів отримано у вигляді тонких плівок та покриттів, які часто містять кілька атомних відсотків кисню [12].

Як свідчить аналіз сучасної світової літератури, через порівняно невеликий період досліджень, інформація стосовно вивчення композиційних матеріалів на основі ВЕС є вкрай обмеженою, а інформація про синтез/створення самоармованих порошкових матеріалів типу ВЕС-ТС в умовах механічного легування авторам не відома.

Виходячи з цього, метою даної роботи є встановлення можливості формування самоармованого порошкового матеріалу ВЕС-ТС в процесі механічного легування в середовищі бензину суміші порошків системи W-Fe-Co-Ni.

В якості вихідних матеріалів взято суміші елементарних порошків W, Fe, Ni та Co з чистотою більше 99,9 мас. % і розміром частинок приблизно 50 мкм.

Компоненти ВЕС обирали виходячи з умов формування неупорядкованих твердих розчинів у багатокомпонентних сплавах відповідно до [1, 15-18]: 1) висока ентропія змішування $\Delta S_{\text{mix}} > 12 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, яка контролює формування твердих розчинів та є домінуючим фактором; 2) ентальпія змішування $-15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; 3) різниця атомних радіусів складових елементів $\delta < 6,6 \%$; 4) критерій КВЕ (концентрація валентних електронів) впливає на стабільність твердих розчинів і є критичним параметром для визначення утворення ОЦК і ГЦК фаз у ВЕС, якщо $\text{КВЕ} < 6,87$ утворюється твердий розчин з ОЦК структурою, якщо $\text{КВЕ} > 8$ утворюється твердий розчин з ГЦК структурою, а у випадку $6,87 \leq \text{КВЕ} \leq 8$ утворюється двофазний сплав на основі твердих розчинів з ОЦК та ГЦК структурою. Результати розрахунків цих параметрів для $\text{W}_{1,5}\text{FeCoNi}$ сплаву наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Розраховані значення ентропії ΔS_{mix} , ентальпії змішування ΔH_{mix} , різниці атомних радіусів δ та концентрації валентних електронів (КВЕ) $\text{W}_{1,5}\text{FeCoNi}$ сплаву

Table 1

The calculated values of entropy ΔS_{mix} , enthalpy of mixing ΔH_{mix} , difference in atomic radii δ and valence electron concentration (VEC) of $\text{W}_{1,5}\text{FeCoNi}$ alloy

Сплав	ΔS_{mix} , $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	ΔH_{mix} , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	δ , %	КВЕ, ел/ат	Передбачуваний фазовий склад
$\text{W}_{1,5}\text{FeCoNi}$	12,5	-1,78	5,81	8	Тверді розчини з ОЦК і ГЦК структурою

Отримані значення ентропії змішування ($\Delta S_{\text{mix}} > \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), ентальпії змішування (низьке від'ємне значення ($\Delta H_{\text{mix}} = -1,78 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) та невелика різниця атомних радіусів ($\delta = 5,81 \%$) відповідають умовам формування стабільних твердих розчинів у ВЕС [1, 15-18]. Крім того, розраховане значення КВЕ вказує на можливість формування двох твердих розчинів з ОЦК і ГЦК структурою. При цьому слід зауважити, що в процесі отримання сплаву під час високоенергетичної обробки порошкової суміші методом механічного легування у вуглецевмісному середовищі завдяки великим негативним значенням ентальпії змішування вуглецю з металевими елементами ВЕС [19], існує висока імовірність формування карбідних фаз.

Для отримання ВЕС використовували метод механічного легування (МЛ) [17, 20], який є унікальним процесом виробництва матеріалів та сполук у вигляді порошку із різномірних складових, які навіть не розчиняються один в одному в рівноважних умовах. Збільшення однорідності твердих розчинів з рівномірним розподілом компонентів на атомному рівні в умовах обробки за

кімнатної температури є основною перевагою МЛ над іншими технологіями, особливо багатокомпонентних сплавів з великими відмінностями в температурах плавлення вихідних компонентів. Крім того, МЛ забезпечує формування наноструктурного стану, що сприятиме підвищенню реакційної здатності порошків, пришвидшенню процесу взаємодії компонентів ВЕС з атомами неметалів в умовах високоенергетичної деформаційної дії та утворенню самоармованих композиційних порошкових матеріалів типу ВЕС–ТС.

МЛ суміші вихідних порошків проводили у планетарному кульовому млину Retsch PM100 у барабані з кулями діаметром 10 мм з твердого сплаву WC-6Co протягом 20 годин зі швидкістю обертання 400 об/хв в середовищі бензину. Для запобігання окисненню, надмірній агломерації порошку та для прискорення процесу сплавоутворення обробку проводили в середовищі очищеного бензину, який також слугував джерелом вуглецю для утворення карбідів.

Фазовий склад та структуру порошкової суміші та композиційного порошкового матеріалу після МЛ визначали за допомогою рентгенівського дифрактометру Ultima IV, Rigaku (Японія) в монохроматичному Cu K_α випромінюванні відповідно до загальноприйнятої методики [21]. Мікроструктуру композиційного порошкового матеріалу досліджували в сканувальному електронному мікроскопі Axia ChemiSEM (Thermo Fisher Scientific Inc., Волтем (Массачусетс), США), оснащеному енергодисперсійним детектором для вивчення хімічного складу. Розмір частинок композиційного порошкового матеріалу визначали за допомогою лазерного аналізатора розміру і форми частинок Microtrac Turbo Sync (США).

На рис. 1 подано експериментальні дані рентгенівської дифракції вихідної порошкової суміші системи $\text{W}_{1,5}\text{-Fe-Co-Ni}$ та $\text{W}_{1,5}\text{FeCoNi-WC}$ композиційного порошкового матеріалу, отриманого механічним легуванням. Дифракційний спектр вихідної порошкової суміші (рис. 1 а) представляє собою суперпозицію дифракційних максимумів вихідних чистих елементів. Різкі дифракційні піки W, Fe, Co та Ni підтверджують присутність цих елементів у вихідній суміші порошків.

Виходячи з даних рентгенівського аналізу, після 20-ти годин МЛ відбувається формування композиційного порошкового матеріалу на основі $\text{W}_{1,5}\text{FeCoNi}$ ВЕС, до складу якого входять тверді розчини заміщення з ОЦК і ГЦК кристалічною структурою (β - і α -фази) та карбід вольфраму WC з гексагональною структурою (рис. 1 б). Отримані експериментальні дані підтверджують прогнозування за розрахунками термодинамічних параметрів щодо формування твердих розчинів з ОЦК та ГЦК структурою в сплаві.

Результати кількісного фазового аналізу щодо вмісту фазових складових в отриманому ВЕС–WC композиційному порошковому матеріалі представлено в табл. 2.

Параметр ґратки ОЦК твердого розчину на основі вольфраму становить 0,3166 нм (табл. 2), що більше параметру ґратки чистого вольфраму ($a_w = 0,316$ нм), незважаючи на наявність в спільній ґратці

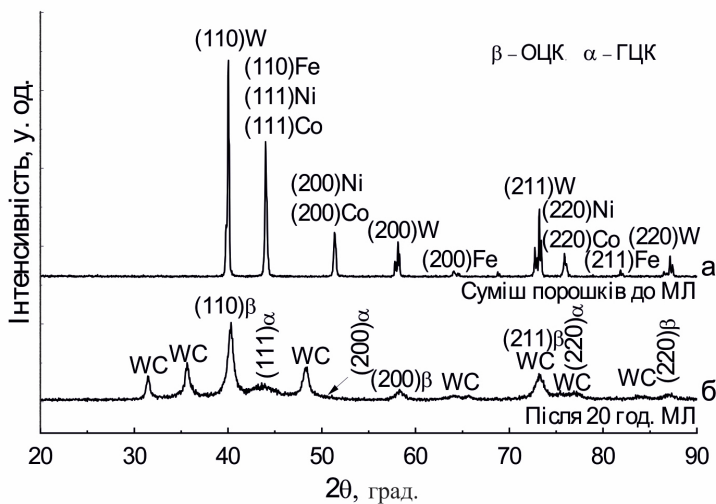


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції вихідної порошкової суміші елементарних компонентів (а) та W_{1.5}FeCoNi–WC композиційного порошкового матеріалу (б), отриманого методом механічного легування протягом 20 годин.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the initial powder mixture of elemental components (a) and W_{1.5}FeCoNi–WC composite powder material (b) obtained by mechanical alloying for 20 hours.

Таблиця 2
Фазовий склад, параметри ґраток, розмір ОКР та величина деформації кристалічної ґратки фаз у BEC – WC композиційному порошковому матеріалі

Table 2
Phase composition, lattice parameters, CSR (coherent-scattering region) size, and lattice strain of the phases in the HEA – WC composite powder material

Фазовий склад		Параметри ґратки, нм			Середній розмір ОКР, нм	Деформація ґратки, %
Фаза	Масовий вміст, мас. %	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
ОЦК	61,3	0,317	–	–	16	0,3
ГЦК	8,5	–	–	–	15	0,15
WC	30,2	0,292	0,292	0,285	18	0,6

твердого розчину металевих атомів з меншими розмірами (Fe, Co та Ni). Це свідчить про розчинення в октаедричних і тетраедричних порожнечках ОЦК ґратці твердого розчину заміщення атомів вуглецю за механізмом проникнення. Відомо, що розчинність вуглецю у ГЦК ґратці набагато вища порівняно з ОЦК ґраткою, як у традиційних сплавах, так і BEC [9, 22, 23]. Але параметр ґратки ГЦК твердого розчину, що формується на основі нікелю та кобальту, розрахувати неможливо, тому що його лінії мають дуже низьку інтенсивність (в т.ч. через його малу кількість), а на кутах $2\theta > 50^\circ$ дуже розмиті та накладаються з лініями WC, що унеможливорює

прецизійне визначення їх кутового положення. Параметри гексагональної ґратки WC наведено в табл. 2 і вони співпадають зі стандартними. Вуглець, розчиняючись у октаедричних та тетраедричних порожнинах кристалічних ґраток твердих розчинів з основних металевих елементів ВЕС, посилює їх спотворення. При досягненні максимуму розчинності вуглецю та його взаємодії з карбідоутворюючими елементами можуть легко утворюватися карбіди [9, 24].

Утворення карбідної фази пов'язано зі взаємодією атомів вуглецю, які не розчинилися в порожнинах ОЦК та ГЦК кристалічних ґраток твердих розчинів заміщення, з атомами W під час МЛ. Оскільки ентальпія змішування (енергії зв'язку) атомної пари W–C має найбільш від'ємне значення ($\Delta H_{W-C} = -60$ кДж·моль⁻¹) поміж ентальпій змішування інших елементів з вуглецем в системі W–Fe–Co–Ni (табл. 3) [19], то атоми вуглецю переважно реагують з W із утворенням карбіду вольфраму WC. Крім цього, завдяки найменшому атомному радіусу (0,077 нм) вуглець порівняно з іншими компонентами сплаву має найбільшу швидкість дифузії і, як результат, внаслідок «in-situ» реакції утворює карбід вольфраму WC.

Таблиця 3

Ентальпія змішування (енергія зв'язку) ΔH_{mix} різних атомних пар системи W–Fe–Co–Ni–C, кДж·моль⁻¹ [19]

Table 3

Mixing enthalpy (binding energy) ΔH_{mix} of different atomic pairs of the W–Fe–Co–Ni–C system, kJ·mol⁻¹ [19]

Елемент	W	Fe	Co	Ni	C
W	–	0	– 1	– 3	– 60
Fe	0	–	– 1	– 2	– 50
Co	– 1	– 1	–	0	– 42
Ni	– 3	– 2	0	–	– 39
C	– 60	– 50	– 42	– 39	–

Характерною рисою дифракційної картини порошкового матеріалу, отриманого механічним легуванням, є знижена інтенсивність максимумів як твердих розчинів, так і WC фази відносно фону та їх значне розширення (рис. 1 б), порівняно з картиною для вихідної порошкової суміші (рис. 1 а), в той час як на кутах дифракції $2\theta > 60^\circ$ максимумами мають настільки сильне розмиття та малу інтенсивність, що виявити їх складно. Низька інтенсивність та значне розширення дифракційних ліній є невід'ємною ознакою формування наноструктурного стану та високого рівня спотворень кристалічної ґратки внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі МЛ [17, 20, 25]. Для багатокомпонентних ВЕС ці особливості також пов'язані з сильним спотворенням кристалічної ґратки твердих розчинів, викликаним випадковим розташуванням в її вузлах атомів з різними розмірами радіусів елементів, які входять до її складу [26, 27]. Спотворення кристалічної ґратки, як температурний фактор інтенсивності, викликає зниження інтенсивності

рентгенівських променів, розсіяних в напрямку бреггівського відбиття. Крім цього, рентгенівське випромінювання, розсіяне атомами різних елементів, не співпадає по фазі, що додатково викликає зниження інтенсивності дифракційних максимумів [21].

Результати розрахунків розмірів кристалітів (ОКР) та величини деформації кристалічної ґратки (мікронапружень) фазових складових $W_{1,5}FeCoNi$ BEC – WC композиційного порошкового матеріалу, виконаних за розширенням ліній відбиття за допомогою методу Вільямсона-Холла (Williamson-Hall) [21], представлені в табл. 2.

Після 20 годин МЛ частинки композиційного порошкового матеріалу мають близьку до сферичної форму та бімодальний розподіл за розмірами (рис. 2). Розмір дрібних частинок змінюється від 1 мкм до 10 мкм, а деякі їх агломерати досягають розміру 100 мкм.

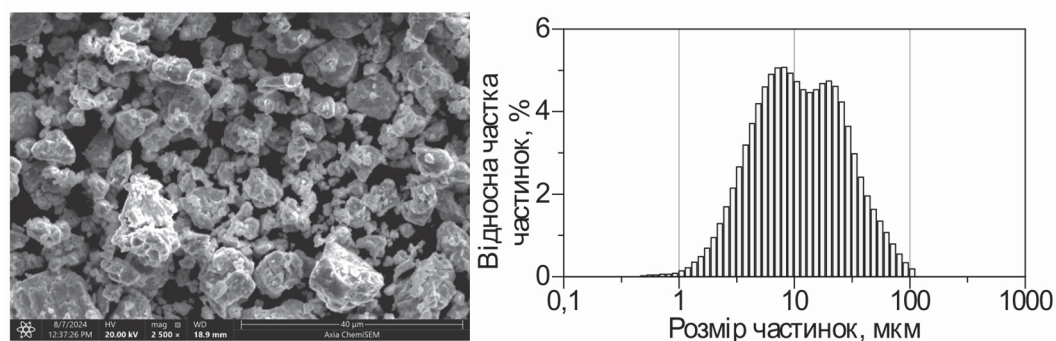


Рис. 2. СЕМ зображення та розподіл за розміром частинок BEC–WC композиційного порошкового матеріалу після 20 годин механічного легування.

Fig. 2. SEM image and size distribution of particles of HEA–WC composite powder material after 20 hours of mechanical alloying.

На рис. 3 подано СЕМ зображення мікроструктури BEC–WC порошкового матеріалу, яка демонструє трифазний контраст, що узгоджується з результатами рентгенівського фазового аналізу (див. рис. 1, спектр б).

Результати мікрорентгеноспектрального (EDS) аналізу фазових складових мікроструктури BEC–WC композиційного порошкового матеріалу, отриманого в процесі МЛ, показано в табл. 4. Відповідно до цих даних та результатів рентгенівського аналізу (рис. 1), сіра фаза (рис. 3), яка переважає, належить твердому розчину з ОЦК структурою і вона збагачена W і Fe, при цьому збіднена Ni та Co. Світло-сіра фаза, кількість якої незначна, належить твердому розчину з ГЦК структурою, вона збагачена Ni та Co, які є ГЦК стабілізуючими елементами. Біла фаза містить W і C приблизно у рівній кількості та належить карбіду WC, частинки якого рівномірно розподілені у вигляді дисперсних включень з розміром від 0,1 мкм до 1 мкм в матриці з твердих розчинів (переважно з ОЦК структурою).

Таким чином, встановлено можливість отримання самоармованого композиційного порошкового матеріалу з BEC матрицею в процесі механічного легування суміші порошків системи W–Fe–Co–Ni в середовищі

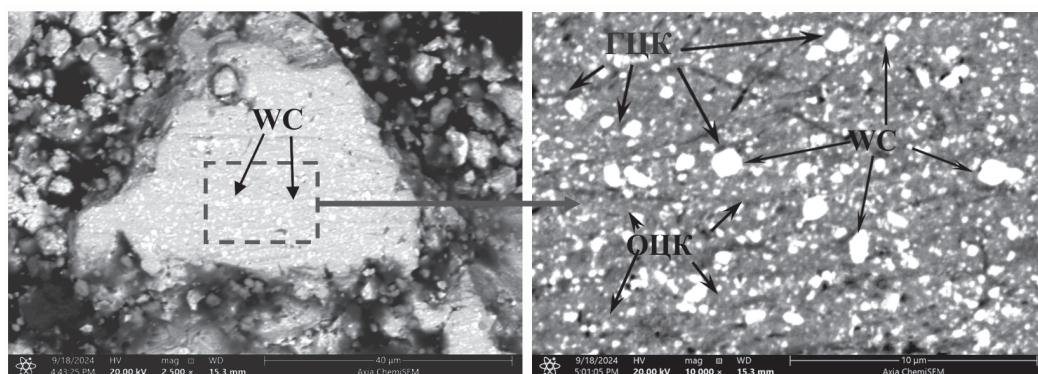


Рис. 3. СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу частинок ВЕС–WC композиційного порошкового матеріалу після 20 годин механічного легування.

Fig. 3. SEM image of the cross-sectional microstructure of particles of HEA–WC composite powder material after 20 hours of mechanical alloying.

Таблиця 4

Хімічний склад ОЦК, ГЦК та WC фаз ВЕС–WC композиційного порошкового матеріалу, отриманого механічним легуванням протягом 20 год.

Table 4

Chemical composition of the BCC, FCC and WC phases of the HEA–WC composite powder material obtained by mechanical alloying for 20 h.

Фаза	Вміст, ат. %					
	W	Fe	Co	Ni	C	O
ОЦК (сіра)	29,14	17,58	19,21	18,56	11,01	4,33
ГЦК (світло-сіра)	16,62	26,51	28,17	27,53	1,35	3,10
WC (біла)	46,90	1,70	1,90	1,60	47,14	2,40

бензину. Отриманий ВЕС–WC порошковий матеріал складається з ОЦК та ГЦК твердих розчинів, кількість яких за результатами рентгеноструктурного аналізу, становить 61,3 мас. % і 8,5 мас. %, відповідно, та карбиду вольфраму у кількості 30,2 мас. %. Частинки WC синтезуються під час механічного легування порошкових сумішей металів внаслідок in-situ реакцій взаємодії металевих атомів W з вуглецем, що міститься у розмельному середовищі, завдяки великому негативному значенню ентальпії змішування атомних пар W–C.

Вуглець є ідеальною неметалевою домішкою завдяки малому атомному радіусу, що сприяє пришвидшенню дифузійної рухливості та розчинності у міжвузловинах металевої ґратки ВЕС, і високій схильності до формування зміцнювальних карбідних фаз. Крім того, in-situ формування карбідної фази в матриці з ВЕС під час механічного легування є ефективним методом покращення міжфазного зв'язку між її частинками та металевою матрицею [6, 28-30] і, як наслідок, сприятиме підвищенню механічних властивостей спечених виробів з отриманого композиційного порошкового матеріалу.

Використання ВЕС, як середовища для формування тугоплавких сполук, сприятиме значному підвищенню їх міцності в результаті одночасного індукування твердорозчинного зміцнення атомами заміщення і проникнення та зміцнення частинками тугоплавкої сполуки внаслідок in-situ реакцій взаємодії металевих атомів ВЕС з неметалевими під час інтенсивної пластичної деформації в умовах механічного легування багатокомпонентних порошкових сумішей металів у середовищі, що містить вуглець.

Поеднання ефектів твердорозчинного зміцнення як атомами заміщення так і проникнення, включеннями карбідної фази, а також наноструктурного стану надає багатообіцяючі перспективи для практичного застосування ВЕС–WC порошкового матеріалу, як у вигляді об'ємних (масивних) матеріалів після спікання, так і покриттів, отриманих різними методами. Підхід, використаний в цьому дослідженні, може бути застосований до створення ВЕС–ТС композиційних порошкових матеріалів інших складів.

Відомості про фінансування дослідження. Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України (проект 2023.03/0053, Договір № 244/0053) і Міністерства освіти і науки України (номер державної реєстрації 0124U000913, проект № 2702ф).

Література

1. High-Entropy Alloys / B. Murty [et al.]. – 2nd ed. – [S. l.] : Elsevier, 2019. – 363 p. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-03317-7>
2. Refractory high entropy superalloys (RSAs) / Daniel B. Miracle [et al.] // Scripta Materialia. – 2020. – Vol. 187. – P. 445-452. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.048>
3. Dada M. Recent advances of high entropy alloys for aerospace applications: a review / Modupeola Dada, Patricia Popoola, Ntombi Mathe // World Journal of Engineering. – 2021. <https://doi.org/10.1108/wje-01-2021-0040>
4. Microstructures and Tribological Properties of TiC Reinforced FeCoNiCuAl High-Entropy Alloy at Normal and Elevated Temperature / Tie Zhu [et al.] // Metals. – 2020. – Vol. 10, no. 3. – P. 387. <https://doi.org/10.3390/met10030387>
5. Ceramic-reinforced HEA matrix composites exhibiting an excellent combination of mechanical properties / M. Adil Mehmood [et al.] // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12, no. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25734-w>
6. Progress on the Properties of Ceramic Phase-Reinforced High-Entropy Alloy Composite Coatings Produced via Laser Cladding / Haoran Zhang [et al.] // Coatings. – 2024. – Vol. 14, no. 1. – P. 127. <https://doi.org/10.3390/coatings14010127>
7. Microstructural evolution and mechanical characterization of a WC-reinforced CoCrFeNi HEA matrix composite / Syed Waqas Hussain [et al.] // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12, no. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13649-5>
8. Effect of carbon on microstructure and mechanical properties of FeMnNiCrAl high entropy alloy / Li Bai [et al.] // Materials Characterization. – 2023. – P. 113020. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113020>
9. C and N doping in high-entropy alloys: A pathway to achieve desired strength-ductility synergy / M. Y. He [et al.] // Applied Materials Today. – 2021. – Vol. 25. – P. 101162. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101162>

10. Effects of boron on microstructure and properties of microwave sintered FeCoNi_{1.5}CuY_{0.2} high-entropy alloy / Li Guirong [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – P. 157848. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157848>
11. The Effect of Boron Content on the Structure and Mechanical Properties of Electron-Beam High-Entropy AlNiCoFeCrTiB Coatings / S. O. Nakonechnyi [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2023. Vol. 62. – P. 326-338. <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00396-z>
12. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering / T. K. Chen [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 188-189. – P. 193-200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
13. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings / V. Braic [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 211. – P. 117-121. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
14. Structure and properties of two Al–Cr–Nb–Si–Ti high-entropy nitride coatings / Ming-Hsiao Hsieh [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 221. – P. 118-123. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.036>
15. Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 448-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
16. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys / L. Jiang [et al.] // Materials Science and Technology. – 2016. – P. 1-5. <https://doi.org/10.1179/1743284715y.00000000130>
17. Vaidya M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review / Mayur Vaidya, Garlapati Mohan Muralikrishna, Budaraju Srinivasa Murty // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, no. 5. – P. 664-686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>
18. Jiang L. Verification and Optimization of Single Phase Solid Solution Rule in High Entropy Alloys / Li Jiang // JOM. – 2020. – Vol. 72, no. 8. – P. 2949-2956. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03977-9>
19. 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 / Akira Takeuchi, Akihisa Inoue // MATERIALS TRANSACTIONS. – 2005. – Vol. 46, no. 12. – P. 2817-2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
20. Suryanarayana C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials / Challapalli Suryanarayana // Research. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1-17. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
21. Cullity B. Elements of X-Ray Diffraction / B. Cullity, S. Stock. – 3rd ed. – Harlow : Pearson Education Limited, 2014. – 654 p.
22. Bhadeshia H. Steels: Microstructure and Properties / H.K.D.H. Bhadeshia, R.W.K. Honeycombe. – 4th ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2017. – 488 p. ISBN: 978-0-08-100270-4
23. Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys / Zhiming Li [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7, no. 1. <https://doi.org/10.1038/srep40704>
24. Jansson U. Carbon-containing multi-component thin films / U. Jansson, E. Lewin // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 688. – P. 137411. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137411>
25. Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering / A. I. Yurkova

- [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 786. – P. 139-148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.341>
26. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements / Jien-Wei Yeh [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 103, no. 1. – P. 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>
 27. Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying / B. L. Huang [et al.] // Nanostructured Materials. – 1996. – Vol. 7, no. 1-2. – P. 67-79. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00299-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00299-5)
 28. Microstructure and wear behaviors of laser cladding in-situ synthetic (TiBx+TiC)/(Ti2Ni+TiNi) gradient composite coatings / Jing Liang [et al.] // Vacuum. – 2020. – Vol. 176. – P. 109305. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109305>
 29. In-situ TiC reinforced CoCrCuFeNiSi0.2 high-entropy alloy coatings designed for enhanced wear performance by laser cladding / Yajun Guo [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 242. – P. 122522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122522>
 30. Microstructure and high temperature wear behaviour of in-situ TiC reinforced AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy composite coatings fabricated by laser cladding / Hao Liu [et al.] // Optics & Laser Technology. – 2019. – Vol. 118. – P. 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.05.006>

References

1. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. *High-Entropy Alloys* (2nd ed.), Elsevier, 2019, 363 p. [in English]. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-03317-7>
2. Miracle D. B., Tsai M.-H., Senkov O. N., Soni V., Banerjee R., *Scripta Materialia*, 2020, Vol. 187, pp. 445-452 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.048>
3. Dada M., Popoola P., Mathe N., *World Journal of Engineering*, 2021 [in English]. <https://doi.org/10.1108/wje-01-2021-0040>
4. Zhu T., Wu H., Zhou R., Zhang N., Yin Y., Liang L., Liu Y., Li J., Shan Q., Li Q., Huang W., *Metals*, 2020, Vol. 10, no. 3, p. 387 [in English]. <https://doi.org/10.3390/met10030387>
5. Mehmood M. A., Shehzad K., Mujahid M., Yaqub T. B., Godfrey A., Fernandes F., Muhammad F. Z., Yaqoob K., *Scientific Reports*, 2022, Vol. 12, no. 1 [in English]. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-25734-w>
6. Zhang H., Yong Y., Wang F., Liang Y., Liu L., Liu H., Gao Y., *Coatings*, 2024, Vol. 14, no. 1, p. 127 [in English]. <https://doi.org/10.3390/coatings14010127>
7. Hussain S. W., Mehmood M. A., Karim M. R. A., Godfrey A., Yaqoob K., *Scientific Reports*, 2022, Vol. 12, no. 1 [in English]. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-13649-5>
8. Bai L., Ding R., Lv Y., Chen J., *Materials Characterization*, 2023, p. 113020 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113020>
9. He M. Y., Shen Y. F., Jia N., Liaw P. K., *Applied Materials Today*, 2021, Vol. 25, p. 101162 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101162>
10. Guirong L., Lipeng G., Hongming W., Ming L., Cangwen W., Haoran W., Yuwei Y., Wenxiang R., Jiaqi L., *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, p. 157848 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157848>

11. Nakonechnyi S. O., Yurkova A. I., Loboda P. I., Jinlong L., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2023, Vol. 62, pp. 326-338 [in English]. <https://doi.org/10.1007/s11106-023-00396-z>
12. Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S., *Surface and Coatings Technology*, 2004, Vol. 188-189, pp. 193-200 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>
13. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M., *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 211, pp. 117-121 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
14. Hsieh M.-H., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W., *Surface and Coatings Technology*, 2013, Vol. 221, pp. 118-123 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.036>
15. Miracle D. B., Senkov O. N., *Acta Materialia*, 2017, Vol. 122, pp. 448-511 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
16. Jiang L., Lu Y. P., Jiang H., Wang T. M., Wei B. N., Cao Z. Q., Li T. J., *Materials Science and Technology*, 2016, pp. 1-5 [in English]. <https://doi.org/10.1179/1743284715y.0000000130>
17. Vaidya M., Muralikrishna G. M., Murty B. S., *Journal of Materials Research*, 2019, Vol. 34, no. 5, pp. 664-686 [in English]. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>
18. Jiang L., *JOM*, 2020, Vol. 72, no. 8, pp. 2949-2956 [in English]. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03977-9>
19. Takeuchi A., Inoue A., *MATERIALS TRANSACTIONS*, 2005, Vol. 46, no. 12, pp. 2817-2829 [in English]. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
20. Suryanarayana C. *Research*, 2019, Vol. 2019, pp. 1-17 [in English]. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
21. Cullity B., Stock S. *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd ed.), Pearson Education Limited, 2014, 654 p. [in English].
22. Bhadeshia H., Honeycombe R. *Steels: Microstructure and Properties* (4th ed.), Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017, 488 p. [in English].
23. Li Z., Tasan C. C., Springer H., Gault B., Raabe D., *Scientific Reports*, 2017, Vol. 7, no. 1 [in English]. <https://doi.org/10.1038/srep40704>
24. Jansson U., Lewin E., *Thin Solid Films*, 2019, Vol. 688, p. 137411 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137411>
25. Yurkova A. I., Cherniavsky V. V., Bolbut V., Кръгер М., Bogomol I., *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 786, pp. 139-148 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.341>
26. Yeh J.-W., Chang S.-Y., Hong Y.-D., Chen S.-K., Lin S.-J., *Materials Chemistry and Physics*, 2007, Vol. 103, no. 1, pp. 41-46 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>
27. Huang B. L., Perez R. J., Lavernia E. J., Luton M. J., *Nanostructured Materials*, 1996, Vol. 7, no. 1-2, pp. 67-79 [in English]. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(95\)00299-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(95)00299-5)
28. Liang J., Yin X., Lin Z., Chen S., Liu C., Wang C., *Vacuum*, 2020, Vol. 176, p. 109305 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109305>
29. Guo Y., Li C., Zeng M., Wang J., Deng P., Wang Y., *Materials Chemistry and Physics*, 2020, Vol. 242, p. 122522 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122522>
30. Liu H., Liu J., Chen P., Yang H., *Optics & Laser Technology*, 2019, Vol. 118, pp. 140-150 [in English]. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.05.006>

Одержано 02.10.24

Synthesis of a self-reinforced powder material based on a high-entropy alloy

S. O. Nakonechnyi, PhD Student, s.nakonechniy@kpi.ua,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3237-4600>

S. Y. Teslia, PhD, Assistant, teslia.serhii@lil.kpi.ua,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3322-4209>

A. I. Yurkova, Doctor of Technical Sciences, Professor, yurkova2403@gmail.com,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0577-7631>

P. I. Loboda, Academician of NAS of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor,
petro.loboda.iff@gmail.com, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2012-1080>

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine

Summary

In this work, the formation of a self-reinforced HEA–WC powder material during the mechanical alloying (MA) of a mixture of elemental powders of the W–Fe–Co–Ni system in a planetary ball mill in a gasoline environment was investigated.

X-ray diffraction (XRD), microstructural, and energy dispersive spectral (EDS) analysis revealed that after 20 hours of MA of the powders in a carbon-containing medium, a powder material based on a high-entropy alloy was formed. HEA based powder material contains two solid solutions with BCC and FCC crystal structure, as well as a carbide WC phase formed "in-situ" owing to the large negative value of the mixing enthalpy between carbon and tungsten. The "in-situ" formation of WC particles contributes to the enhancement of interfacial bonding with the metal matrix of the HEA. All phase components of the HEA–WC powder material are in the nanostructured state.

The particles of the powder material have a close to spherical shape and a bimodal particle size distribution. The powder material consists of fine particles with a size of 1–10 μm and their agglomerates with a size up to 100 μm . The microstructure of the particles consists of the main gray phase of the BCC solid solution, dark spaces of the FCC solid solution and fine WC particles with a size of 0.1 μm to 1 μm evenly distributed in the HEA matrix.

High-entropy alloys with the addition of carbon are promising in terms of practical application, because carbon, having a small atomic radius, dissolves as an interstitial element in the crystal lattice of the substitutional solid solutions of the HEA principal elements and, as a result, significantly affects their structure and phase composition, and, therefore, will contribute to the improvement of the mechanical properties of the self-reinforced powder material due to the effects of both solid-solution strengthening by interstitial atoms and the precipitation strengthening by the carbide phase particles.

Keywords: high-entropy alloy, mechanical alloying, structure, phase composition, solid solution, WC, self-reinforced powder material.