

Високоентропійний NiFeCrWMo сплав, отриманий в процесі механічного легування

Наконечний С. О., аспірант кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3237-4600>

Дмитришин Д. Р., студент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

Мороз В. О., студент кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

Юркова О. І., доктор технічних наук, професор, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0577-7631>

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

У роботі досліджено еволюцію структури та фазового складу багатокомпонентної системи Ni – Fe – Cr – W – Mo під час механічного легування (МЛ) еквіатомної суміші елементарних порошків металів в планетарному млині.

Методами сканувальної електронної мікроскопії, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізу встановлено особливості формування фазового складу та структури порошкового еквіатомного високоентропійного NiFeCrWMo сплаву на різних етапах механічного легування. Встановлено, що за 10 годин обробки відбувається формування однофазного високоентропійного сплаву зі структурою ОЦК-твердого розчину в наноструктурному стані з розміром кристалітів 22 нм і величиною деформації кристалічної ґратки (мікронапружень) 0,61 %.

Показано повне взаємне розчинення металевих компонентів в твердому стані під час механічного легування, на відміну від їх обмеженої розчинності в рівноважних умовах. При цьому, незважаючи на різні особливості формування твердих розчинів в високоентропійних сплавах і традиційних матеріалах, порядок розчинення атомів елементів в ґратці твердого розчину підкоряється загальним принципам і відбувається залежно від температури плавлення в такій послідовності: Ni → Fe → Cr → Mo → W.

Середній розмір частинок отриманого порошкового високоентропійного NiFeCrWMo сплаву становить 3,8 мкм, а їх форма – переважно сферична або близька до сферичної. Мікроструктура частинок порошкового високоентропійного NiFeCrWMo сплаву на ранній стадії (1,5 год) механічного легування представляє собою шарувату структуру, утворену в процесі подрібнення, деформації та холодного зварювання частинок елементарних порошків металів. Після 10 годин обробки мікроструктура частинок сплаву стає однорідною та містить незначну кількість включень WC, як результат намету внаслідок зношування розмельних тіл в процесі МЛ.

Отриманий NiFeCrWMo високоентропійний сплав в перспективі може бути використаний як компонент/зв'язка для інших композиційних матеріалів, наприклад, твердих сплавів на основі WC на заміну Co.

Ключові слова: високоентропійний сплав, механічне легування, структура, фазовий склад, твердий розчин, наноструктура.

Високоентропійні сплави (ВЕС) – це багатокомпонентні металеві матеріали, що складаються з п'яти і більше елементів з еквіатомною (еквімолярною) або близькою до неї концентрацією [1-5]. Висока ентропія змішування ($\Delta S_{\text{mix}} \geq 12 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) відіграє ключову роль у формуванні структури та властивостей ВЕС, значно зменшуючи вільну енергію Гіббса ($\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$, де G – енергія Гіббса; H – ентальпія; T – абсолютна температура; S – ентропія), що сприяє утворенню та стабілізації простих кристалічних структур (ГЦК, ОЦК або ГЦК + ОЦК твердих розчинів), а також обмежує утворення численних складних структур, таких як інтерметалічні сполуки та ін. [1-3]. Крім ентропії змішування (ΔS_{mix}) на формування структури та властивостей ВЕС впливають такі параметри, як ентальпія змішування (ΔH_{mix}) та різниця атомних радіусів елементів (δ), розрахунок яких є ефективним способом розробки різних за властивостями ВЕС [6].

На основі описаної концепції розробляється по суті новий клас конструкційних та функціональних матеріалів з унікальною комбінацією властивостей. Величезна кількість можливих поєднань хімічних елементів у ВЕС створює можливість різних комбінацій регульованих властивостей, що не можливо у звичайних сплавах: висока твердість, міцність і пластичність, опір зносу та корозії, як за кімнатної, так і за високої температури, термостійкість, стійкість до високотемпературного окиснення тощо [1-5, 7]. Наприклад, твердість ВЕС на порядок вище твердості практично всіх чистих металів і металевих сплавів, а границя плинності на стискання становить 2,4-3,5 ГПа [1-3, 7].

ВЕС з правильно підібраним складом можуть конкурувати та більш ефективно застосовуватись замість традиційних металевих сплавів в будь-якій галузі в умовах ударних, динамічних навантажень, тертя, корозійного та окислювального середовища та інших екстремальних умовах експлуатації [1-4, 7]. Завдяки комплексу високих властивостей, а також можливості отримання методами порошкової металургії [1, 2, 5, 7, 8], ВЕС можуть бути перспективною зв'язкою для твердих сплавів на основі WC для підвищення рівня властивостей міцності як за кімнатної так і підвищеної температури, корозійної тривкості та стійкості до високотемпературного окиснення. Тому одним з новітніх напрямків в сфері отримання твердих сплавів на основі WC є розробка та застосування високоентропійних сплавів в якості альтернативної зв'язки на заміну кобальту.

Метою даної роботи є дослідження особливостей формування структури та фазового складу еквіатомного сплаву системи Ni – Fe – Cr – W – Mo в процесі механічного легування порошкової суміші елементарних компонентів.

Компоненти високоентропійного сплаву обирали з метою отримання твердого розчину з ОЦК кристалічною структурою, виходячи з умов формування стабільних твердих розчинів у багатокомпонентних сплавах відповідно до [1, 2, 6]: висока ентропія змішування ($\Delta S_{\text{mix}} > 12 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$); ентальпія змішування у межах $-22 < \Delta H_{\text{mix}} < 7 \text{ кДж/моль}$; різниця атомних радіусів δ складових елементів не повинна перевищувати 8,5 % ($\delta < 8,5 \%$).

З врахуванням [1, 2, 6, 9-12] ентропію змішування ΔS_{mix} , визначали за рівнянням Больцмана:

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

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

ентальпію змішування ΔH_{mix} розраховували за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (2)$$

де $\Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mix}}^{AB}$, Δ_{mix}^{AB} – ентальпія змішування подвійних сплавів (табл. 2);

різницю атомних радіусів δ визначали за формулою:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \quad (3)$$

де $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i та r_i – атомний відсоток та атомний радіус i -го елемента (табл. 1).

Таблиця 1

Фізичні властивості елементів, що входять до FeCrNiWMo сплаву [9-11]

Table 1

Physical properties of the elements included in the FeCrNiWMo alloy [9-11]

Елемент	Структура	Середній атомний радіус, нм	Параметр ґратки a , нм	Кількість валентних електронів	Температура плавлення, °C
Ni	ГЦК	0,125	0,352	10	1453
Fe	ОЦК	0,124	0,287	8	1538
Cr	ОЦК	0,125	0,289	6	1857
W	ОЦК	0,137	0,316	6	3423
Mo	ОЦК	0,136	0,315	6	2629

Розраховані значення термодинамічних параметрів з врахуванням [1, 2, 6, 12] та даних табл. 1 для обраних компонентів сплаву системи Ni – Fe – Cr – W – Mo наведено в табл. 2. Отримані параметри відповідають умовам формування стабільних твердих розчинів у ВЕС, про що свідчать

Таблиця 2

Розраховані значення ентропії ΔS_{mix} , ентальпії ΔH_{mix} змішування, різниці атомних радіусів δ (%) та концентрації валентних електронів КВЕ для еквіатомного NiFeCrWMo BEC

Table 2

Calculated values of entropy ΔS_{mix} , enthalpy ΔH_{mix} of mixing, difference of atomic radii δ (%) and valence electron concentration for equiatomic NiFeCrWMo HEA

ΔS_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔH_{mix} , кДж·моль ⁻¹	δ , %	КВЕ, ел/ат	Передбачуваний фазовий склад
13,38	-3,68	4,50	7,2	ОЦК + ГЦК

низьке від'ємне значення ентальпії змішування ΔH_{mix} та невелика різниця атомних радіусів δ [6]. Крім того, розраховане значення концентрації валентних електронів (КВЕ) вказує на можливість формування двох твердих розчинів з ОЦК і ГЦК структурою із перевагою ОЦК фази [1, 2, 6]. Однак всі елементи NiFeCrWMo сплаву, крім Ni (табл. 1), мають ОЦК структуру, що, завдяки невеликій різниці атомних радіусів δ та специфіки синтезу BEC методом механічного легування [8, 13, 14], прогнозує формування однофазного NiFeCrWMo BEC з ОЦК кристалічною структурою твердого розчину.

Для синтезу високоентропійного сплаву використовували елементарні порошки Ni, Fe, Cr, W і Mo високої чистоти (99,95 %) із середнім розміром частинок ≤ 45 мкм в рівних мольних частках. Відомо, що одним з найбільш перспективних методів приготування порошків BEC є механічне легування (МЛ) [1, 5, 8], а отримані за цим методом порошки мають високу дисперсність, наноструктурний стан і хорошу змочуваність з керамікою, в т.ч. WC [15]. У зв'язку з цим, синтез BEC проводили методом механічного легування суміші вихідних елементарних порошків Ni, Fe, Cr, W і Mo у еквіатомному (еквімолярному) співвідношенні в планетарному кульовому млині (PM100, Retsch). Матеріал розмельних тіл (барабан ємністю 250 мл з кулями діаметром 10 мм) – твердий сплав ВК6. Час розмелу – 10 годин, а швидкістю обертання барабанів – 400 об/хв. Співвідношення маси кульок до порошку становило 10:1. Для запобігання окиснення, холодного зварювання, надмірної агломерації порошку, а також для прискорення процесу сплавоутворення обробку порошків проводили в середовищі очищеного бензину. Крім цього, для уникнення надмірного нагрівання розмельних тіл та порошку через кожні 10 хв розмелу автоматично здійснювалось охолодження протягом 20 хв.

Під час отримання FeCrNiWMo сплаву в планетарному кульовому млині бралися проби порошків на 1,5-й; 3-й; 5-й та 10-й годині процесу МЛ для спостереження за зміною структури та фазового складу, форми та розміру частинок порошкової суміші.

Формування фазового складу та структури порошкової суміші на різних етапах МЛ (1,5; 3; 5; 10 год) вивчали за допомогою рентгенівського

дифрактометру Rigaku Ultima IV (Японія) в монохроматичному $\text{Cu K}\alpha$ випромінюванні з фокусуванням за Бреггом-Брентано. 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 дифракції 2θ від 20 – 120° з кутовою швидкістю зйомки $1^\circ/\text{хв}$, та покрокового сканування (для визначення періоду решітки) при кроці сканування $0,04^\circ$ і часі експозиції в точці від 2 до 3 с. Тип кристалічної ґратки твердого розчину, що формується під час МЛ, встановлювали за рядом співвідношення $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$, де θ_1 – кут дифракції першої лінії, θ_i – даної лінії. Для визначення періодів кристалічної ґратки твердого розчину в якості стандарту використовували порошок кремнію, нанесений на поверхню порошкових пресовок. Розмір кристалітів/ДКР (ділянок когерентного розсіювання) і величину мікронапружень (деформації кристалічної ґратки) в порошковому сплаві визначали за розширенням дифракційних ліній, виключаючи вплив інструментального розширення (ширини лінії еталону), відповідно до загальноприйнятої методики [16].

Форму та розмір частинок порошків сплаву, а також їх мікроструктуру вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) РЕММА-106И, оснащеного енергодисперсійним спектрометром для встановлення хімічного складу порошку методом мікрорентгеноспектрального аналізу.

Спектри рентгенівської дифракції, що характеризують еволюцію вихідної суміші під час механічного легування від елементних порошків Ni, Fe, Cr, W, Mo до формування NiFeCrWMo ВЕС подано на рис. 1. Дифракційна картина вихідного стану 5-ти компонентної суміші порошків є накладанням (суперпозицією) дифракційних максимумів чистих елементів (рис. 1 а). Різкі дифракційні піки Ni, Fe, Cr, W і Mo підтверджують присутність цих елементів у вихідній порошкової суміші. Вже на початковій стадії МЛ, після 1,5 години обробки (рис. 1 б), дифракційні піки, що відповідають окремим компонентам вихідної порошкової суміші, демонструють значне розширення, перекриття та зменшення інтенсивності внаслідок сукупної дії таких чинників як холодне зварювання, руйнування частинок порошку, збільшення внутрішньої деформації, зменшення розміру кристалів/ДКР під впливом інтенсивної пластичної деформації під час механічного легування [8, 13]. В той же час, всі дифракційні максимуми, які відповідають Ni, повністю зникають зі спектра рентгенівської дифракції, а максимуми, що належать Fe та Cr, мають настільки сильне розмиття та малу інтенсивність, що на кутах 2θ більше 60° майже повністю зливаються з фоном і не виявляються. Це може бути пов'язане з початком взаємного розчинення компонентів та формуванням твердого розчину заміщення.

Зі збільшення часу МЛ до 3-х та 5-ти годин всі максимуми, що відповідають Fe та Cr, повністю зникають з дифракційного спектра, а в дифракційній картині спостерігається система ліній, що відповідає типовій об'ємно-центрованої кубічній (ОЦК) кристалічній структурі – β -фазі

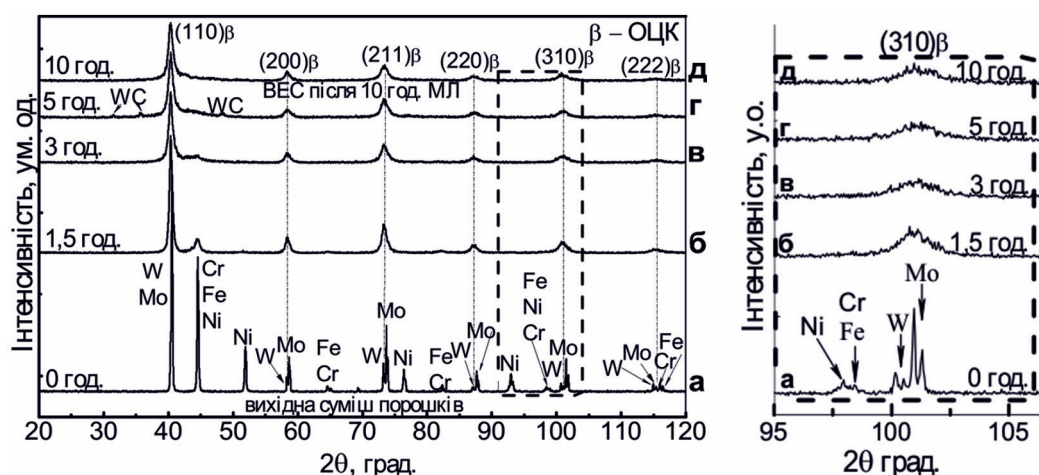


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції та фрагменти дифракційних максимумів на кутах $2\theta = 95-105^\circ$ NiFeCrWMo сплаву на різних етапах механічного легування: а – порошкова суміш вихідних компонентів (0 год); б-д – етапи формування порошкового NiFeCrWMo сплаву під час механічного легування (1,5-10 год).

Fig. 1. X-ray diffraction spectra and fragments of diffraction peaks at angles $2\theta = 95-105^\circ$ of NiFeCrWMo alloy at different stages of mechanical alloying: (a) powder mixture of the initial components (0 h); (б-г) stages of formation of powder NiFeCrWMo alloy during mechanical alloying (1.5-10 h).

(рис. 1 в, г). Остаточне зникнення максимумів від Fe та Cr вказує на повне розчинення атомів цих елементів у ОЦК твердому розчині. Зменшення інтенсивності та збільшення ширини дифракційних ліній β -фази свідчить про спотворення кристалічної ґратки твердого розчину внаслідок розчинення різнорозмірних елементів у загальній ґратці, а також збільшення внутрішніх мікронапружень і подальше подрібнення структури [14, 16-18]. Крім цього, слід відзначити, що після 5 годин обробки в дифракційному спектрі на кутах 2θ приблизно $31,5^\circ$; $35,75^\circ$ та $48,3^\circ$ з'являються ледве помітні лінії дуже слабкої інтенсивності, які відповідають незначній кількості WC та є результатом зношування розмельних тіл під час МЛ.

Подальше збільшення часу МЛ до 10 годин не призводить до суттєвих змін у дифракційній картині NiFeCrWMo сплаву. Фазовий склад сплаву залишається незмінним і він складається з ОЦК твердого розчину, дифракційні піки якого майже не змінюють свого положення, а лише зазнають ще більшого розширення та зменшення інтенсивності, а також стають більш симетричними (рис. 1 д), що свідчить про зменшення розміру кристалітів, збільшення мікронапружень, однорідний розподіл елементів в твердому розчині та завершення формування структури ВЕС. Таким чином, отримані експериментальні результати підтверджують прогнозування за розрахунками термодинамічних параметрів щодо формування твердого розчину з ОЦК кристалічною структурою в сплаві системи Ni – Fe – Cr – W – Mo.

Розчинення компонентів сплаву безпосередньо залежить від фізичних властивостей елементів (табл. 1). Відповідно до теорії дифузії відомо, що в традиційних системах сплавів існує сильна залежність між коефіцієнтом дифузії та температурою плавлення $T_{пл}$ [10, 20]. Це означає, що метал

із вищою $T_{пл}$ має підвищену міцність зв'язку, а отже, нижчий коефіцієнт самодифузії порівняно з елементом із нижчою $T_{пл}$. Таким чином, елементи з нижчою температурою плавлення дифундують легше в кристалічну ґратку, ніж елементи з більш високою $T_{пл}$ [10]. Хоча це емпіричне співвідношення базується на дифузії різних атомів в матрицю з основного елементу, дані рентгенівської дифракції (рис. 1) показують, що вищезгадану температурну залежність коефіцієнта дифузії можна поширити і на самодифузію елементів у багатокомпонентній матриці [14, 20]. Це означає, що існує проста кореляція між послідовністю легування/розчинення та температурою плавлення: елементи з більш високою температурою плавлення мають більш низьку швидкість розчинення/сплавлення.

Таким чином, послідовність розчинення вихідних компонентів порошкових сумішей еквіатомних багатокомпонентних систем в процесі механічного легування корелює з їх температурою плавлення, а утворення пересиченого твердого розчину заміщення відбувається на основі кристалічної ґратки елементу з вищою температурою плавлення і, відповідно, низькою дифузійною активністю, що підтверджує дифузійний характер фазоутворення під час МЛ [8, 14, 18]. За даними рентгеноструктурного аналізу, з точки зору кінетики та температурної залежності коефіцієнтів дифузії виявляється, що розчинення елементів під час формування ВЕС у системі Ni – Fe – Cr – W – Mo відбувається у наступній послідовності: Ni → Fe → Cr → Mo → W.

Низька інтенсивність та значне розширення дифракційних максимумів є невід'ємною ознакою формування твердого розчину з наноструктурою та високим рівнем мікронапружень (спотворень кристалічної ґратки) внаслідок інтенсивної пластичної деформації в процесі МЛ [8, 13, 14], а також взаємного розчинення компонентів з різними атомними радіусами в спільній ґратці [17, 18]. Результати розрахунків розмірів кристалітів (ДКР) та величини деформації кристалічної ґратки (мікронапружень) багатокомпонентного FeCrNiWMo сплаву на різних етапах його формування,

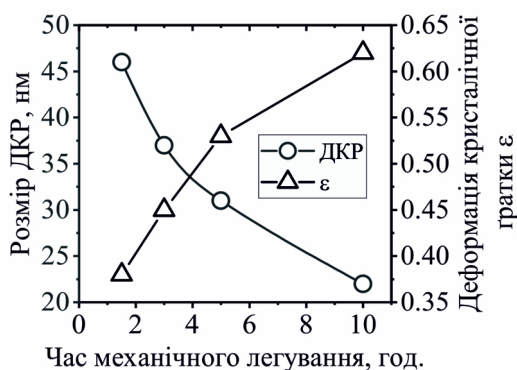


Рис. 2. Зміна розміру ДКР та деформації кристалічної ґратки (мікронапружень) в ОЦК твердому розчині FeCrNiWMo ВЕС від часу механічного легування.

Fig. 2. Variation of the size of the SCR and lattice strain (microstresses) in the BCC solid solution of FeCrNiWMo HEA during mechanical alloying.

виконаних по розширенню ліній відбиття за допомогою методу Вільямсона-Холла (Williamson-Hall) [16], представлені на рис. 2. Зі збільшенням часу МЛ середній розмір кристалітів/ДКР зменшується (рис. 2) і після 10 годин розмелювання становить 22 нм. Після 11 год МЛ розмір кристалітів не змінюється і залишається незмінним. Це відповідає досягненню рівноваги процесів подрібнення і холодного зварювання, в зв'язку з чим подальшого зменшення розміру кристалітів зі збільшенням тривалості МЛ не відбувається [8, 13].

Величина деформації кристалічної ґратки (мікронапружень) у порошковому сплаві зростає зі збільшенням тривалості МЛ. Після 10 годин обробки в планетарному млині рівень мікронапружень становить 0,61 % (рис. 2). У загальному випадку, збільшення рівня мікронапружень відбувається внаслідок ефекту невідповідності розмірів взаємодіючих елементів, збільшення об'ємної частки границь зерен і механічної деформації. Зі збільшенням часу МЛ об'ємна частка границь зерен і накопичена деформація безперервно зростають внаслідок зменшення розмірів кристалітів. Збільшення деформації кристалічної ґратки (мікронапружень) може також відбуватися в результаті збільшення щільності дислокацій, що генеруються в процесі інтенсивної пластичної деформації під час МЛ [19]. При цьому, відбувається фрагментація, формуються дислокаційні комірки та субзерна, розділені малокутовими границями, для зменшення деформації/напружень у кристалічній ґратці. На наступних етапах деформації відбувається перетворення малокутових границь на висококутові границі зерен за типовим ротаційним механізмом [19], що призводить до формування наноструктурного стану.

Слід також зазначити, що зі збільшенням часу МЛ від 0 до 5 годин в спектрах рентгенівської дифракції (рис. 1 а-г) спостерігається закономірний зсув максимумів β -фази у бік більших кутів 2θ відносно положення максимумів W до початку МЛ, що вказує на поступове зменшення періодів ґратки ОЦК твердого розчину зі збільшенням часу МЛ (рис. 3)

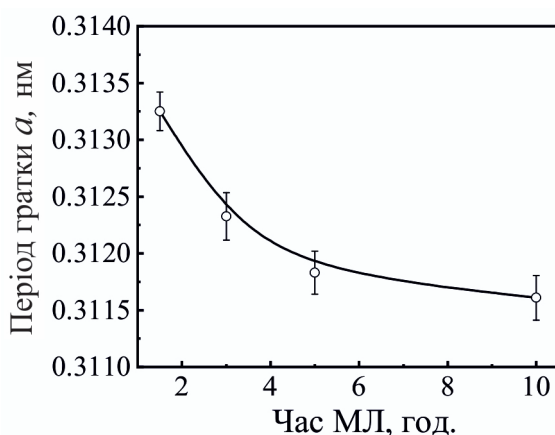


Рис. 3. Зміна періоду ґратки ОЦК твердого розчину FeCrNiWMo BEC від часу механічного легування.

Fig. 3. Lattice parameter of the BCC solid solution of FeCrNiWMo HEA vs. time of mechanical alloying.

та є наслідком розчинення атомів Ni, Fe, Cr та Mo з меншими атомними розмірами порівняно з атомами W в спільній ґратці на основі останнього. Після 10 годин МЛ період ґратки твердого розчину майже не змінюється (рис. 3), на що вказує положення дифракційних максимумів (рис. 1 д). Це підтверджує остаточне формування FeCrNiWMo ВЕС.

СЕМ зображення порошоків FeCrNiWMo сплаву після різного часу обробки в планетарному кульовому млині подані на рис. 4. На початкових стадіях розмелювання в процесі МЛ відбувається подрібнення частинок порошку під дією розмельних тіл з одночасним міжчастинковим холодним зварюванням через значну пластичність вихідних матеріалів, що призводить до формування великих частинок (рис. 4 а, б). Подрібнення порошкових агломератів на дрібніші рівновісні частинки відбувається в ході подальшого процесу МЛ у зв'язку з підвищенням твердості частинок при їх наклепуванні під дією інтенсивної пластичної деформації (рис. 4 г).

Багаторазове повторення процесів подрібнення і холодного зварювання під час розмелу в планетарному млині викликає поступове

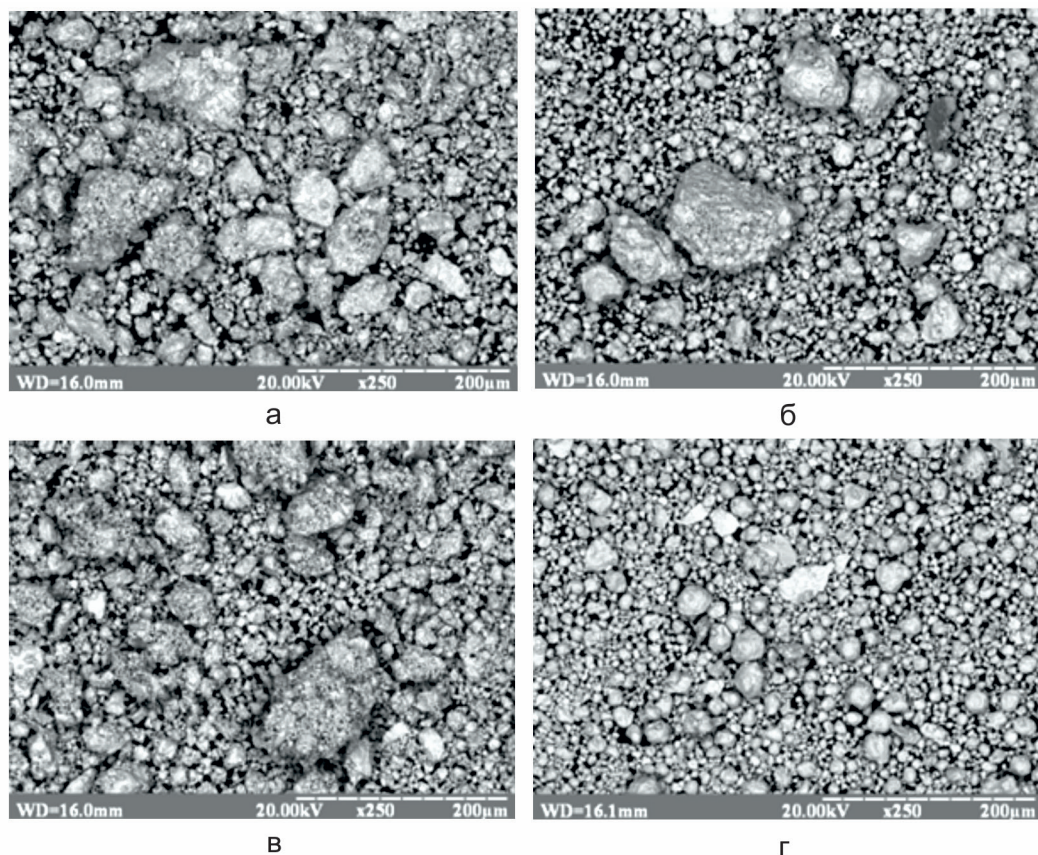


Рис. 4. СЕМ зображення загального виду порошку FeCrNiWMo сплаву на різних етапах механічного легування: а – 1,5 год; б – 3 год; в – 5 год; г – 10 год.

Fig. 4. SEM images of the overall view of powder FeCrNiWMo alloy at different stages of mechanical alloying: (a) 1.5 h, (б) 3 h, (в) 5 h, (г) 10 h.

подрібнення порошкових композитів на дрібніші частинки. Після 10 годин МЛ частинки стають більш одноріднішими за розміром (рис. 4 г). Середній розмір порошкових частинок становить 3,8 мкм, але є й агреговані частинки великих розмірів. При цьому, малі та середні частинки мають переважно сферичну або близьку до сферичної форму, а крупні та деякі середні частинки мають неправильну форму.

На рис. 5 наведено СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу порошкових частинок FeCrNiWMo сплаву на початковому та завершальному етапах МЛ. Після 1,5 годин обробки п'ятикомпонентної порошкової суміші в планетарному млині спостерігається типова шарувата (пластинчаста, луската) структура (рис. 5 а), тоді як для сплаву після 10 годин МЛ характерна однорідна мікроструктура частинок без чітко виражених особливостей (рис. 5 б), крім наявності незначної кількості дрібних частинок WC (білого кольору), які вводяться у сплав під час процесу МЛ за рахунок намелу. Результати мікроструктурного аналізу повністю відповідають результатам рентгеноструктурного аналізу (рис. 1 д). Гомогенізована мікроструктура після 10 годин обробки в планетарному млині (рис. 5 б) підтверджує наведені вище результати рентгенівського аналізу та завершення процесу легування в сплаві.

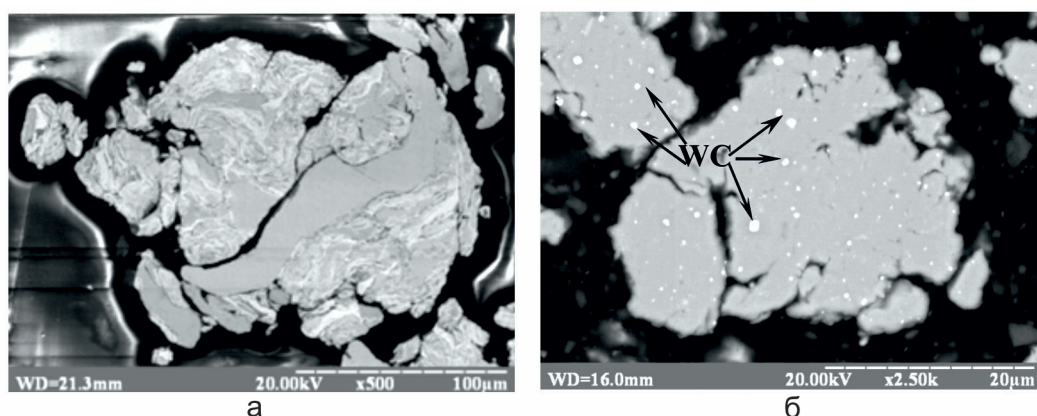


Рис. 5. СЕМ зображення мікроструктури поперечного перерізу порошкових частинок FeCrNiWMo сплаву на початковому (а) та завершальному (б) етапах механічного легування.

Fig. 5. SEM images of the cross-sectional microstructure of powder particles of FeCrNiWMo alloy at the initial (a) and final (б) stages of mechanical alloying.

Однорідність хімічного складу отриманого сплаву контролювали методом мікрорентгеноспектрального (EDX) аналізу, результати якого наведено у табл. 3. Номінальний вміст кожного елемента у вихідній порошкової суміші становив 20 ат. %. Концентраційні відхилення кожного елемента металу від номінального вмісту незначні, номінальний і експериментально встановлений елементний склад NiFeCrWMo сплаву добре збігаються один з одним. Таким чином, отримані результати дають підставу вважати сплав однорідним за елементним складом після 10 годин МЛ вихідної суміші елементарних порошків.

Таблиця 3

Хімічний склад суміші елементарних порошків системи Ni – Fe – Cr – W – Mo та отриманого після 10 годин механічного легування NiFeCrWMo високоентропійного сплаву

Table 3

Chemical composition of the elemental powders mixture of Ni – Fe – Cr – W – Mo system and 10 h mechanically alloyed NiFeCrWMo high-entropy alloy

Матеріал	Вміст, ат. %							
	Ni	Fe	Cr	W	Mo	Co	C	O
Суміш вихідних елементарних порошків	20	20	20	20	20	–	–	–
Порошок NiFeCrWMo ВЕС, 10 годин МЛ	19,1	19,3	19,2	19,4	18,9	–	–	4,1

Також необхідно відзначити низький вміст кисню у механічно легуваному NiFeCrWMo ВЕС (табл. 3), що свідчить про відсутність процесів окиснення під час МЛ та може бути зумовлено наявністю кисню у вихідних елементарних порошках та/або наявністю оксидних плівок на поверхні частинок вихідних порошків. Низький вміст кисню у ВЕС підтверджується відсутністю у спектрах рентгенівської дифракції (рис. 1) максимумів оксидів металів, кількість яких дуже мала та знаходиться за межами чутливості методу рентгеноструктурного аналізу.

Таким чином, методом механічного легування у планетарному млині суміші порошків еквіатомного складу системи Ni – Fe – Cr – W – Mo синтезовано п'ятикомпонентний високоентропійний сплав і встановлено його структуру та фазовий склад за допомогою методів рентгеноструктурного та мікроструктурного аналізу.

В процесі механічного легування порошкової еквіатомної суміші системи Ni – Fe – Cr – W – Mo досягається повна взаємна розчинність компонентів, деякі з яких є обмежено розчинними в рівноважних умовах (наприклад, Fe у Mo та W; Ni у Fe, Cr, Mo та W). Встановлено, що отриманий під час МЛ NiFeCrWMo високоентропійний сплав є однофазним і являє собою пересичений ОЦК твердий розчин заміщення з періодом кристалічної ґратки 0,3116 нм. Інтерметалідні та інші впорядковані сполуки в сплаві відсутні, хоча для традиційних сплавів в системі Ni – Fe – Cr – W – Mo характерно формування безлічі інтерметалідів, наприклад, таких як FeNi₃, Fe₂Mo, Fe₅Mo₃, Fe₃Mo₂, FeMo, Fe₃W₂, Fe₂W, CrNi₂, MoNi, MoNi₃, MoNi₄, WN₄. Висока ентропія змішування зменшує вільну енергію Гіббса еквіатомного п'ятикомпонентного NiFeCrWMo сплаву, сприяє зменшенню тенденції до впорядкування та сегрегації, полегшує формування твердого розчину та збільшує його стабільність порівняно з інтерметалідами та іншими упорядкованими фазами. Крім того, нерівноважний стан процесу механічного легування сприяє розширенню твердих розчинів заміщення за межі, що існують для рівноважного стану.

Зі збільшенням часу МЛ розмір порошкових частинок та розмір кристалітів/ДКР зменшуються, а деформація кристалічної ґратки (мікронапруження) зростають. Після 10 годин МЛ середній розмір частинок порошкового сплаву становить 3,8 мкм, середній розмір кристалітів/ДКР – 22 нм, а деформація ґратки досягає 0,61 %. Сплав має високу однорідність хімічного складу та мікроструктури.

Література

1. Murty B. S. [et al.]. High-Entropy alloys. – 2nd ed. – Amsterdam : Elsevier, 2019. – 363 p.
2. 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>
3. Yan X., Zhang Y. Functional properties and promising applications of high entropy alloys // *Scripta Materialia*. – 2020. – Vol. 187. – P. 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.017>
4. George E. P., Raabe D., Ritchie R. O. High-entropy alloys // *Nature Reviews Materials*. – 2019. – Vol. 4, No. 8. – P. 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
5. Kumar A., Singh A., Suhane A. A critical review on mechanically alloyed high entropy alloys: processing challenges and properties // *Materials Research Express*. – 2022. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac69b3>
6. Guo S., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – Vol. 21, No. 6. – P. 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
7. Zhang Y. High-Entropy materials. – Singapore : Springer, 2019. – 152 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8526-1>
8. Vaidya M. Muralikrishna G. M., Murty B. S. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review // *Journal of Materials Research*. – 2019. – Vol. 34, No. 5. – P. 664-686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>
9. Takeuchi A., Inoue 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 // *Materials transactions*. – 2005. – Vol. 46, no. 12. – P. 2817-2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
10. Porter D. A., Easterling K. E., Sherif M. Y. Phase transformations in metals and alloys, – 4th ed. – Boca Raton : CRC Press, 2021. – 578 p. <https://doi.org/10.1201/9781003011804>
11. Kittel C. Introduction to solid state physics. – 8th ed. – Hoboken, N.J : Wiley, 2005. – 680 p.
12. Takeuchi A., Inoue A. Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys // *Materials Transactions, JIM*. – 2000. – Vol. 41, No. 11. – P. 1372-1378. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372>
13. Suryanarayana C. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials // *Research*. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1-17. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>

14. Yurkova A. I., Cherniavsky V.V., Bolbut V., Крьгер М., Bogomol I. Structure formation and mechanical properties of the high-entropy AlCuNiFeCr alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 786. – P. 139-148. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.341>
15. Luo W., Liu Yu., Tu C. Wetting behaviors and interfacial characteristics of molten Al CoCrCuFeNi high-entropy alloys on a WC substrate // Journal of Materials Science & Technology. – 2021. – Vol. 78. – P. 192-201. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.067>
16. Cullity B. D., Stock S. R. Elements of X-Ray Diffraction. – [S. l.]: Pearson Education, Limited, 2003. – 664 p.
17. Yeh Jien-Wei [et al.] Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 103, No. 1. – P. 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>
18. Huang B.-L., Perez R.J., Lavernia E.J., Luton M.J., Formation of supersaturated solid solutions by mechanical alloying // 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)
19. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, No. 1-2. – P. 1-184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
20. Yeh Jien-Wei [et al.] Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – Vol. 35, No. 8. – P. 2533-2536. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>

References

1. Murty B. S. [et al.], *High-Entropy alloys*, 2nd ed., Amsterdam: Elsevier, 2019, 363 p. [in English]
2. Miracle D. B., *Acta Materialia*, 2017, Vol. 122, pp. 448-511 [in English] <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
3. Yan X., Zhang Y., *Scripta Materialia*, 2020, Vol. 187, pp. 188-193 [in English] <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.017>
4. George E. P., Raabe D., Ritchie R. O., *Nature Reviews Materials*, 2019, Vol. 4, No. 8, pp. 515-534 [in English] <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
5. Kumar A., Singh A., Suhane A., *Materials Research Express*, 2022. [in English] <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac69b3>
6. Guo S., Liu C. T., *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, Vol. 21, No. 6, pp. 433-446 [in English] [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
7. Zhang Y. *High-Entropy materials*, Singapore : Springer, 2019, 152 p. [in English] <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8526-1>
8. 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>
9. Takeuchi A., Inoue A., *Materials transactions*, 2005, Vol. 46, No. 12, pp. 2817-2829 [in English] <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
10. Porter D. A., Easterling K. E., Sherif M. Y. *Phase transformations in metals and alloys*, 4th ed., Boca Raton : CRC Press, 2021, 578 p. [in English] <https://doi.org/10.1201/9781003011804>

11. Kittel C. *Introduction to solid state physics*, 8th ed., Hoboken, N.J : Wiley, 2005, 680 p. [in English]
12. Takeuchi A., Inoue A., *Materials Transactions*, JIM, 2000, Vol. 41, No. 11, pp. 1372-1378. [in English] <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372>
13. Suryanarayana C., *Research*, 2019, Vol. 2019, pp. 1-17 [in English] <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>
14. Yurkova A. I., Cherniavsky V.V., Bolbut V., Krüger M., 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>
15. Luo W., Liu Yu., Tu C., *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, Vol. 78, pp. 192-201 [in English] <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.067>
16. Cullity B. D., Stock S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, [S. l.] : Pearson Education, Limited, 2003, 664 p. [in English]
17. Yeh Jien-Wei [et al.], *Materials Chemistry and Physics*, 2007, Vol. 103, No. 1, pp. 41-46. [in English] <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>
18. 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)
19. Suryanarayana C., *Progress in Materials Science*, 2001, Vol. 46, No. 1-2, pp. 1-184. [in English] [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
20. Yeh Jien-Wei [et al.], *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, Vol. 35, No. 8, pp. 2533-2536. [in English] <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>

Одержано 16.05.23

S. O. Nakonechnyi, D. R. Dmytryshyn, V. O. Moroz, A. I. Yurkova

Multi-component NiFeCrWMo high entropy alloy, resulted from mechanical alloying

Summary

In this work, the evolution of the structure and phase composition of the multicomponent Ni – Fe – Cr – W – Mo system during mechanical alloying (MA) of an equiatomic mixture of elemental metal powders in a planetary mill is investigated.

The formation of the phase composition and structure of the powdered equiatomic high-entropy NiFeCrWMo alloy at different stages of mechanical alloying was determined by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray spectral analysis. It was found that during 10 hours of MA, a single-phase high-entropy alloy with the structure of a BCC solid solution in the nanostructural state with a crystallite size of 22 nm and a lattice strain (microstress) of 0.61 % was formed.

It was shown that the metal components were completely dissolved in the solid state during mechanical alloying, in contrast to their limited solubility under equilibrium conditions. Moreover, despite the different features of the formation of solid solutions in high-entropy alloys and traditional materials, the order of dissolution of element atoms in the lattice of a solid solution follows general principles and occurs depending on the melting point in the following sequence: Ni → Fe → Cr → Mo → W.

The average particle size of the produced powdered NiFeCrWMo high-entropy alloy is 3.8 μm, and their shape is predominantly spherical or close to spherical. The

microstructure of the particles of the powdered NiFeCrWMo high-entropy alloy at the early stage (1.5 hours) of mechanical alloying is a layered structure formed in the process of grinding, deformation, and cold welding of particles of elemental metal powders. After 10 hours of MA, the microstructure of the alloy particles becomes homogeneous and contains a small amount of WC inclusions as a result of milling due to wear of grinding bodies in the MA process.

The obtained NiFeCrWMo high-entropy alloy can be used in the future as a component/binder for other composite materials, for example, hard alloys based on WC to replace Co.

Keywords: high-entropy alloy, mechanical alloying, structure, phase composition, solid solution, nanostructure.

Журнал **МОН** внесено до Переліку наукових фахових видань України згідно з наказом Міністерства освіти і науки України №409 від 17.03.2020.

Повна назва журналу
**"Науково-технічний журнал
"Металознавство та обробка металів"**

Вартість одного номера журналу - 150 грн.
Перед оплатою необхідно узгодити потрібну кількість номерів з редакцією.

Оплата здійснюється на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України.

Доступні архівні номери журналу з 1995 р. по 2022 р. включно.

**Розрахунковий рахунок для замовників,
спонсорів і рекламодавців:**
р/р UA828201720313251001201012215,
банк ДКСУ в м. Києві код банку 820172
Отримувач - ФТІМС НАН України, код ЄДРПОУ 05417153,
з посиланням на журнал "МОН"

Копію документа оплати та відомості про отримувача
просимо надсилати до редакції,
вказавши номер і дату платіжного документа.