

УДК 620.22:620.187.22:543.442.3

О.І. Юркова, В.В. Чернявський, О.І. Кравченко, Б.А. Кальян

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ФАЗОВОГО СКЛАДУ ЕКВІАТОМНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu–Ni–Al–Fe–Cr ПІД ЧАС МЕХАНІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ

Nanocrystalline equiatomic high-entropy alloys (HEAs) have been synthesized by mechanical alloying in Cu–Ni–Al–Fe–Cr system from the binary CuNi alloy to the quinary CuNiAlFeCr alloy. By using X-ray diffraction analysis structure and phase evolution during mechanical alloying (MA) in binary to quinary alloys selected from Cu, Ni, Al, Fe и Cr in sequence were investigated. Binary CuNi alloy formed solid solution with face-centered cubic crystal structure in nanocrystalline state. Ternary to quinary alloys (CuNiAl, CuNiAlFe CuNiAlFeCr) first formed solid solution with body-centered cubic crystal structure in nanocrystalline state and then transformed into XRD-amorphous phase at the end of MA. No precipitation of the second phase such as intermetallic phase was found. The alloying sequence for the present alloy system during MA is determined as Cu→Ni→Al→Fe→Cr in the order of decreasing alloying rate. The alloying rate is found to correlate with the melting temperature of the elements. This correlation is explained through the effect of melting temperature on solid diffusion.

Keywords: high entropy alloys, mechanical alloying, X-ray diffraction, structure, phase composition, diffusion.

Вступ

Тисячі років промислові сплави базувалися на одному головному елементі, так званому “матричному” елементі або “господарі”, з незначною кількістю декількох легуючих домішок для підвищення їх експлуатаційних характеристик – це сплави на основі заліза, міді, алюмінію, титану, суперсплави на основі нікелю. Надмірна кількість легуючих елементів призводить до утворення крихких інтерметалідних сполук, погіршуючи властивості сплавів і ускладнюючи їх обробку та аналіз структури.

У 1970-х рр. були розроблені композити на металевій основі (наприклад, сплави алюмінію) та інтерметаліди (подвійні системи Ti–Al, Ni–Al, Fe–Al). В останні три десятиліття створено широкий спектр багатокомпонентних аморфних сплавів на основі Fe, Zr, Pd, Mg, які також базуються на одному головному елементі. Такі сплави є термодинамічно нестабільними, і за підвищених температур у їх структурі можуть відбуватися фазові перетворення, що неприпустимо, бо вони можуть призвести до погіршення експлуатаційних властивостей.

В останній час запропоновано нову концепцію створення металевих сплавів, відповідно до якої висока ентропія змішування різних металевих елементів з концентрацією, близькою до еквіатомної, може значно зменшити вільну енергію Гіббса і стабілізувати тверді розчини з відносно простою кристалічною структурою і доброю комбінацією властивостей [1–5]. На основі вказаної концепції розроблюється по суті новий клас конструкційних і функціональних матеріалів [4, 6] – високоентропійні сплави (ВЕСи).

Основоположником створення та вивчення ВЕСів є тайванський учений Джей–Вей Єх [1, 2, 4, 6]. ВЕСи належать до класу металевих матеріалів та є багатокомпонентними сплавами, що містять 5 і більше металевих елементів, при цьому концентрація кожного може змінюватися від 5 до 35 ат. % залежно від кількості компонентів у сплаві [1–5, 7]. Для ВЕСів висока ентропія змішування призводить до трьох ключових наслідків: уповільнення дифузії, значної дисторсії (спотворення, викривлення) ґратки та коктейльного ефекту, які менш виразні у традиційних сплавах.

Замість численних інтерметалідів або інших складних сполук, які зазвичай виникають у багатокомпонентних сплавах [8], ВЕСи мають тенденцію утворювати прості тверді розчини заміщення переважно з кубічною кристалічною структурою: ОЦК, ГЦК або ГЦК+ОЦК [2, 5, 9]. Така тенденція пояснюється впливом високої ентропії та базується на простій залежності: $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ (де G – енергія Гіббса; H – ентальпія; T – абсолютна температура; S – ентропія), і другому законі термодинаміки [5, 10]. При цьому кількість фаз у ВЕСах менша дозволеного рівноважного числа, що виходить із правила фаз Гіббса [5]. Формування простої структури твердих розчинів полегшує проведення структурних досліджень і сприяє усуненню крихкості, притаманної упорядкованим сполукам. На сьогодні особливе значення приділяється дослідженню ВЕСів на основі перехідних металів.

ВЕСи можуть бути отримані тими ж методами, що і традиційні сплави: ливарними технологіями, загартуванням розплаву, механіч-

ним легуванням (МЛ), осадженням плівок і покриттів [1, 11]. Кожен метод має свої переваги та недоліки. МЛ забезпечує формування стабільної мікроструктури з однорідним хімічним складом порівняно з іншими способами отримання цих сплавів. Збільшення однорідності твердих розчинів в умовах обробки за кімнатної температури є основною перевагою МЛ над литтям, особливо багатоконпонентних сплавів з великими різницями в температурах плавлення вихідних компонентів. Крім того, МЛ забезпечує формування нанокристалічної структури, що сприяє поліпшенню механічних властивостей цих сплавів.

Важливою особливістю ВЕСів є відсутність основного елемента або елемента "матриці", усі елементи композиції, що взяті в рівних атомних/молярних частках, є головними. У них різко зростає ентропія, але при цьому такі системи залишаються стабільними. Перед наукою та технікою відкриваються завидні перспективи – можливість створення сплавів з унікальною комбінацією властивостей і високими експлуатаційними характеристиками на принципово іншій основі порівняно зі сплавами, що традиційно застосовуються. З них можуть бути виготовлені як об'ємні матеріали, так і покриття, плівки для різних галузей промисловості. Але відомості про етапи формування структури та фазового складу багатоконпонентних високоентропійних сплавів і послідовність розчинення елементів під час механічного легування (МЛ) є обмеженими та потребують більш детального вивчення.

Постановка задачі

Метою роботи є дослідження перебігу фазових і структурних перетворень при додаванні компонентів порошкових сумішей системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr у процесі МЛ.

Методика експерименту

Досліджено серію з чотирьох сплавів від подвійного до п'ятикомпонентного (CuNi; CuNiAl; CuNiAlFe і CuNiAlFeCr, всі в рівних атомних частках), серед яких два сплави, подвійний та потрійний, належать до традиційних із низьким значенням ентропії, чотирикомпонентний сплав має проміжну ентропію змішування ($\Delta S_{\text{mix}} = 11,557 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), а п'ятикомпонентний CuNiAlFeCr сплав належить до категорії високоентропійних ($\Delta S_{\text{mix}} = 13,381 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$).

Як вихідну сировину використовували еквіатомні суміші (від двох до п'яти компонентів) вихідних порошків Cu, Ni, Al, Fe та Cr з чистотою > 99,5 % і розміром частинок $\leq 45 \text{ мкм}$ (табл. 1).

Таблиця 1. Номінальний склад експериментальних сплавів, ат. %

| Сплав | Cu | Ni | Al | Fe | Cr |
|------------|-------|-------|-------|----|----|
| CuNi | 50 | 50 | – | – | – |
| CuNiAl | 33,33 | 33,33 | 33,33 | – | – |
| CuNiAlFe | 25 | 25 | 25 | 25 | – |
| CuNiAlFeCr | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

Для отримання однофазового високоентропійного сплаву його компоненти вибирали з урахуванням таких умов формування стабільних твердих розчинів у багатоконпонентних сплавах відповідно до [1, 5, 9, 12]: 1) ентропія змішування $\Delta S_{\text{mix}} > 12 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$; 2) параметр δ , що враховує вплив різниці атомних радіусів складових елементів, повинен бути меншим 8,5 %; 3) ентальпія змішування (енергія зв'язку) ΔH_{mix} , яку використовують для характеристики сумісності компонентів сплавів, може змінюватися від -22 до 7 кДж/моль . Домінуючим чинником, що контролює формування твердих розчинів, є висока ентропія змішування.

Згідно з [5, 9, 12] та за даними табл. 1–3 ентропію змішування ΔS_{mix} розраховували за рівнянням Больцмана:

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

де R – газова стала, n – число хімічних елементів у сплаві [1, 5, 7]; різницю атомних радіусів δ визначали за формулою

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

де $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, c_i – атомні відсотки (див. табл. 1)

і r_i – атомний радіус i -го елемента (табл. 2); ентальпію змішування ΔH_{mix} визначали за рівнянням

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

де $\Omega_{ij} = 4\Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}$, $\Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ – ентальпія змішування подвійних сплавів АВ (табл. 3). Дані розрахунків для різних сплавів, від бінарного до п'яти-

компонентного, зведено в табл. 4. Виявляється, що в усіх вибраних сплавах очікується переважне формування твердих розчинів.

Таблиця 2. Фізичні властивості елементів, що входять до сплавів [13, 14]

| Фізичні властивості | Al | Cu | Ni | Fe | Cr |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|
| Атомний радіус, нм | 0,143 | 0,128 | 0,125 | 0,127 | 0,128 |
| Кристалічна структура (400 К) | ГЦК | ГЦК | ГЦК | ОЦК | ОЦК |
| $T_{пл}$, °С | 660 | 1083 | 1453 | 1538 | 1857 |
| Коефіцієнт самодифузії (400 К), $см^2 \cdot с^{-1}$ | 10^{-19} | 10^{-27} | 10^{-37} | 10^{-31} | 10^{-41} |

Таблиця 3. Енергія зв'язку різних можливих атомних пар системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr, кДж/моль [15, 16]

| Елемент | Cu | Ni | Al | Fe | Cr |
|---------|----|-----|-----|-----|-----|
| Cu | – | 4 | –1 | 13 | 12 |
| Ni | 4 | – | –22 | –2 | –7 |
| Al | –1 | –22 | – | –11 | –10 |
| Fe | 13 | –2 | –11 | – | –1 |
| Cr | 12 | –7 | –10 | –1 | – |

Таблиця 4. Ентропія ΔS_{mix} , ентальпія змішування ΔH_{mix} та різниця атомних радіусів δ для сплавів системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr

| Сплав | ΔS_{mix} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | ΔH_{mix} , кДж/моль | δ , % |
|------------|---|-----------------------------|--------------|
| CuNi | 5,76 | 4 | 1,19 |
| CuNiAl | 9,13 | –8,27 | 6,08 |
| CuNiAlFe | 11,53 | –4,75 | 5,47 |
| CuNiAlFeCr | 13,38 | –4 | 4,98 |

Механічне легування (МЛ) проводили у високоенергетичному планетарному млині в середовищі бензину. Співвідношення маси порошку до шарів становило 1:10, швидкість обертання барабанів планетарного млина по круговій траєкторії – 466 об/хв, а навколо своєї осі – 580 об/хв.

Формування структури та фазового складу порошкової суміші на різних етапах МЛ (0,5; 1; 2; 5 год) досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра Rigaku Ultima IV (Японія) в монохроматичному мідному K_{α} -випромінюванні. 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 як стандарт використовували порошок кремнію, нанесений на поверхню порошкових пресовок.

Результати експерименту і їх обговорення

На рис. 1 наведено спектри рентгенівської дифракції Cu–Ni порошку на різних стадіях МЛ. Дифракційна картина вихідної порошкової суміші демонструє максимуми, що відповідають чистим компонентам. Зменшення інтенсивності, значне розширення та перекриття (злиття) максимумів від Cu і Ni у спектрах рентгенівської дифракції двокомпонентної суміші відбувається вже на самому початку МЛ, тобто через 0,5 год, що вказує на значне подрібнення зернистої структури частинок порошку, взаємне розчинення компонентів і початок формування твердого розчину заміщення. Після 1 год МЛ однорідний твердий розчин з ГЦК-кристалічною ґраткою формується остаточно, тому що параметр його ґратки, який становить 0,36016 нм, практично не змінюється при збільшенні часу обробки. Зі збільшенням часу МЛ дифракційні максимуми мають загальну тенденцію до розширення зі зменшенням їх інтенсивності, що є наслідком диспергування зернистої структури порошків до нанокристалічної за рахунок безперервної динамічної рекристалізації [17] у процесі інтенсивної пластичної деформації при високоенергетичній обробці в планетарному млині.

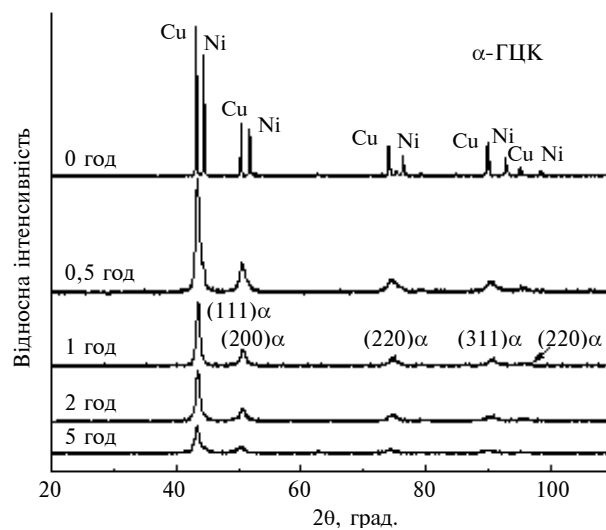


Рис. 1. Спектри рентгенівської дифракції сплаву CuNi на різних етапах МЛ

Через 0,5 год розмелу в планетарному млині трикомпонентної суміші Cu–Ni–Al порошоків у спектрі рентгенівської дифракції (рис. 2) спостерігається значне розширення та зменшення інтенсивності максимумів Al, Cu і Ni. При цьому, порівнюючи їх перші максимуми, можна відзначити, що інтенсивність максимумів Al зменшується швидше серед трьох елементів. Одночасно максимуми Cu і Ni зміщуються в бік менших кутів, особливо Cu, що викликано розчиненням атомів Al у цих компонентах, та найбільш швидко у Cu. 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 (β_1 -фаза). Параметр ґратки β_1 -фази $a = 0,29094$ нм. Після 2 год МЛ параметр ґратки β_1 -фази зменшується до $a = 0,29077$ 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 ґратки також залишається без змін, але відбувається подальше подрібнення структури, про що свідчить зменшення інтенсивності та значне кутове розмиття дифракційних максимумів. За 5 год МЛ майже всі дифракційні максимуми β_1 -фази зникають, залишається лише максимум першого порядку відбиття – $(110)\beta_1$, значне розширення та зменшення інтенсивності якого вказує на формування рентгеноаморфної фази (часткову аморфізацію твердого розчину).

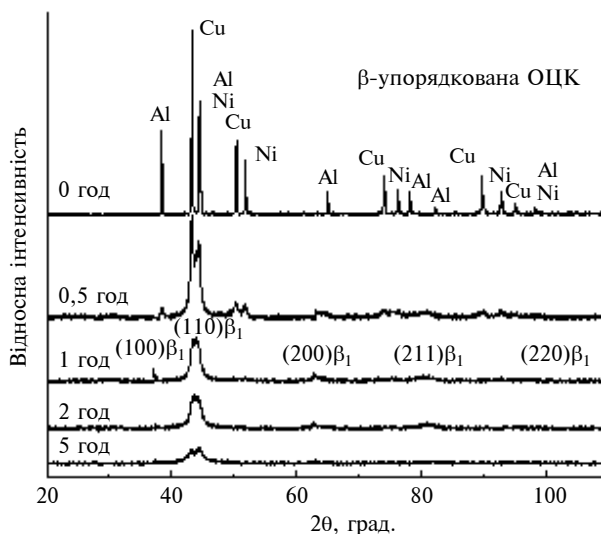


Рис. 2. Спектри рентгенівської дифракції сплаву CuNiAl на різних етапах МЛ

На рис. 3 наведено дифрактограми суміші порошоків Cu–Ni–Al–Fe у вихідному стані (0 год) і через певні інтервали часу МЛ. Уже через 0,5 год обробки максимуми, що належать Al, практично зникають зі спектра рентгенівської дифракції. Також можна зазначити суттєву зміну у формі інтерференційних максимумів Cu, Ni та Fe – їх розширення та зменшення інтенсивності, що свідчить про значне подрібнення зернистої 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 у 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 $a = 0,28778$ 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 із рентгеноаморфною фазою в частково аморфізованому порошковому сплаві [18].

Після 0,5 год МЛ п'ятикомпонентної CuNiAlFeCr суміші максимуми, що належать

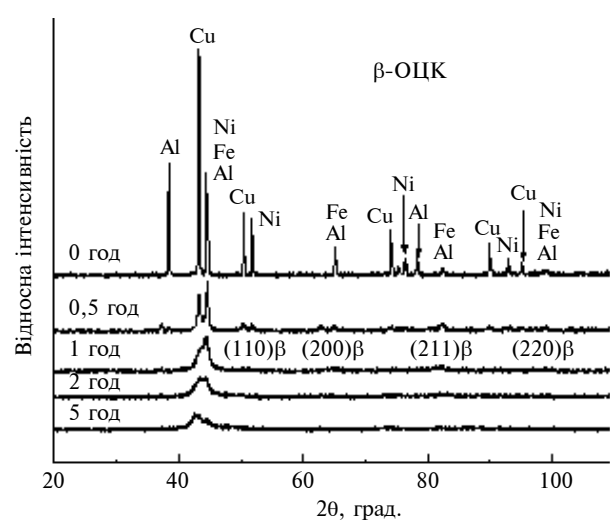


Рис. 3. Спектри рентгенівської дифракції сплаву CuNiAlFe на різних етапах МЛ

Al, як і у випадку три- та чотирикомпонентного сплаву, зникають зі спектрів рентгенівської дифракції значно швидше порівняно з максимумами, що належать іншим елементам (рис. 4). Це пов'язано з тим, що Al завдяки низькій температурі плавлення першим розчиняється в інших елементах, які містяться в суміші. Вже на початковій стадії МЛ (0,5 год) лінії Cu, Ni, Fe і Cr мають настільки сильне розмиття та малу інтенсивність, що на великих кутах дифракції виявити їх дуже складно. Крім того, спостерігається накладання (перекривання) сусідніх рефлексів. Істотне розмиття ліній та зменшення їх інтенсивності вказує на значне подрібнення кристалітів, високий рівень внутрішніх мікронапружень, викривлення кристалічної ґратки при взаємному розчиненні атомів різних компонентів та велику концентраційну неоднорідність сплаву, що формується. Після 1 год обробки в спектрі рентгенівської дифракції спостерігаються максимуми ОЦК-твердого розчину (β -фази), які за своїм положенням збігаються з максимумами Fe і Cr, та дуже слабкий максимум Ni, тоді як максимуми Cu, так само як і Al, повністю зникають. Параметр ґратки ОЦК-твердого розчину $a = 0,28738$ нм. Зі збільшенням часу МЛ до 2 год у дифракційному спектрі спостерігається лише один максимум ОЦК-твердого розчину (β -фази), який зазнає значного зменшення інтенсивності та розширення, що свідчить про подальше подрібнення структури до нанокристалічної та підвищення рівня внутрішніх мікронапружень. При цьому параметр ґратки ОЦК-твердого розчину

(β -фази) істотно не змінюється і становить $a = 0,28736$ нм. За 5 год обробки спостерігається формування рентгеноаморфної фази (часткова аморфізація твердого розчину), на що вказує значне розширення та зменшення інтенсивності дифракційного максимуму з центром ваги близько 44° . Це свідчить, що інтенсивна пластична деформація під час МЛ може поступово руйнувати або дестабілізувати дальній порядок розміщення атомів у сплаві.

Зі збільшенням компонентів сплаву від трьох до п'яти параметр ґратки ОЦК твердого розчину зменшується (табл. 5).

Таблиця 5. Структура і параметр ґратки сплавів після механічного легування

| Сплав | Структура твердого розчину | Параметр ґратки, нм |
|------------|----------------------------|---------------------|
| CuNi | ГЦК | 0,36016 |
| CuNiAl | Упорядкована ОЦК | 0,29077 |
| CuNiAlFe | ОЦК | 0,28778 |
| CuNiAlFeCr | ОЦК | 0,28736 |

Цей закономірний факт пов'язаний зі зменшенням відносної кількості Al, який має найбільший зі всіх компонентів досліджених сплавів атомний радіус (див. табл. 2). Тому коли атомна частка Al зменшується від 33,33 у сплаві CuNiAl до 25 ат. % у CuNiAlFe та 20 ат. % у CuNiAlFeCr сплавах при додаванні Fe і Cr, атомні радіуси яких 0,127 і 0,128 нм відповідно, період ґратки твердого розчину зменшується.

У процесі механічного легування еквіатомних сумішей порошків (від двох- до п'ятикомпонентної) формується проста кристалічна структура ГЦК та ОЦК твердих розчинів, тоді як інтерметалідні фази відсутні. Різниця атомних радіусів δ компонентів сплавів порівняно мала (див. табл. 4), атоми можуть легко взаємно заміщуватись і мають однакову можливість займати місця в кристалічній ґратці для формування твердого розчину. В той же час ентальпія змішування ΔH_{mix} досліджених сплавів системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr недостатньо негативна (див. табл. 4) для утворення інтерметалідних сполук [5, 8, 14]. Додатково, для п'ятикомпонентного сплаву, висока ентропія змішування знижує тенденцію до впорядкування та сегрегацій, полегшує формування твердих розчинів і збільшує їх стабільність порівняно з інтерметалідами [4]. Збільшення розчинності в твердому стані викликане також нерівноважним станом процесу МЛ. Легування відбувається, коли ро-

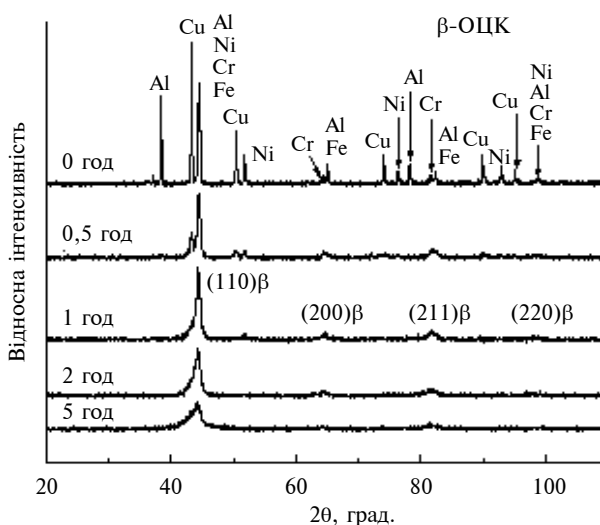


Рис. 4. Спектри рентгенівської дифракції сплаву CuNiAlFeCr на різних етапах МЛ

змір кристалітів зменшується до нанометрового рівня, і, таким чином, завдяки великій об'ємній частці границь зерен у нанокристалічних сплавах у них накопичується значна кількість енергії (ентальпії), що слугує рушійною силою формування твердого розчину [20], і, кінець кінцем, її збільшення приводить до розширення розчинності у твердому стані.

В усіх досліджених сплавах, крім подвійного CuNi-сплаву, встановлено переважне формування ОЦК-твердих розчинів. Формування ГЦК-фази у подвійному CuNi-сплаві є тривіальним, оскільки Cu і Ni є ГЦК-металами, які утворюють безперервний ряд ГЦК-твердих розчинів відповідно до рівноважної діаграми стану Cu–Ni. Виникнення впорядкованого ОЦК-твердого розчину в CuNiAl-сплаві, незважаючи на те що Al, Cu і Ni є ГЦК-металами, зрозуміле, оскільки впорядкований ОЦК-твердий розчин складу (Ni,Cu)Al є рівноважною фазою в Cu–Ni–Al-діаграмі стану. З термодинамічної точки зору Cu і 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 [7, 9]. Наявність Al, Fe і Cr в еквіатомних CuNiAlFe і CuNiAlFeCr сплавах стабілізує ОЦК-тверді розчини, що формуються в процесі МЛ [9].

У роботі досліджено сплави еквіатомного складу, тому швидкість (послідовність) розчинення/сплавлення прямо залежить від фізичних властивостей елементів. У табл. 3 наведено основні властивості елементів, що входять до сплавів системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr, які вважаються найбільш важливими чинниками [15, 16]. Кристалічну структуру та дифузійні властивості дано для температури 400 К (127 °С), тому що це типова температура розмелу, 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). Для розглянутої кристалічної структури метал з більш високою температурою плавлення має підвищену міцність зв'язку і тому менший коефіцієнт самодифузії. Так само, елемент з більш високою $T_{пл}$ буде мати менший коефіцієнт порівняно з елементом з меншою $T_{пл}$ у матриці, що розчиняє (у розчиннику solution matrix) [13] (див. табл. 2). Хоча це емпіричне співвідношення базується на дифузії різних видів атомів в однакову матрицю з головного

елемента, отримані в роботі за даними РСА результати показують, що зазначена вище температурна залежність коефіцієнта дифузії може бути поширена також на самодифузії елементів у багатокомпонентній матриці [2]. 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 у роботі даних РСА, з точки зору кінетики та відповідно до температурної залежності коефіцієнта дифузії розчинення/сплавлення компонентів під час формування сплавів системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr може відбуватися у такій послідовності: Al→Cu→Ni→Fe→Cr.

Емпіричне співвідношення (зв'язок) між швидкістю легування та температурою плавлення $T_{пл}$ може бути придатним для прогнозування послідовності легування та фазових перетворень для широкого кола сплавів під час легування у твердому стані. Послідовність легування суміші елементів при утворенні МЛ-сплаву є більш важливою, ніж реальний час розмелу, необхідний для певного ступеня легування, оскільки вона (послідовність легування) впливає на фазові перетворення та кінцеві фази, що формуються в сплаві під час МЛ. Це може сприяти розумінню механізму формування фазового складу, а також використовуватися для конструювання (дизайну) багатокомпонентних сплавів, що отримують методами МЛ.

В усіх досліджених багатокомпонентних сплавах, крім подвійного CuNi, наприкінці процесу МЛ відбувається формування рентгеноаморфної фази (часткова аморфізація нанокристалічної структури ОЦК-твердого розчину), що проявляється 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.

Висновки

Встановлено, що в усіх досліджених сплавах системи Cu–Ni–Al–Fe–Cr (від двох- до п'ятикомпонентного) в процесі МЛ еквіатомних сумішей порошків формується проста кристалічна структура: ГЦК- та ОЦК-тверді розчини за відсутності інтерметалідних фаз. Показана можливість формування в процесі МЛ у

планетарному млину однофазового високоентропійного AlCuNiFeCr-сплаву.

Період ґратки ОЦК-твердого розчину CuNiAl, CuNiAlFe і CuNiAlFeCr сплавів зменшується зі збільшенням кількості компонентів завдяки зменшенню кількості Al при додаванні Fe і Cr, атоми яких мають менші розміри порівняно з атомами Al.

Показано, що структура ГЦК-твердого розчину бінарного CuNi-сплаву, що формується в процесі МЛ, є нанокристалічною. В потрійному, чотири- та п'ятикомпонентному сплавах формується ОЦК-твердий розчин у нанокристалічному стані, структура якого наприкінці МЛ стає рентгеноаморфною (частково аморфізується) внаслідок значної дисторсії кристаліч-

ної ґратки при розчиненні компонентів з різними атомними розмірами.

Встановлено послідовність розчинення/сплавлення елементів у дослідженій системі як Al→Cu→Ni→Fe→Cr, у порядку зменшення швидкості розчинення/сплавлення елементів у твердому стані, яка корелює з температурою їх плавлення.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення термічної стабільності структури та механічних властивостей п'ятикомпонентного високоентропійного AlCuNiFeCr-сплаву та інших багатокомпонентних високоентропійних сплавів для визначення можливостей їх промислового (інженерного, технічного) використання.

Список літератури

1. *J.W. Yeh et al.*, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements; novel alloy design concepts and outcomes", *J. Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004.
2. *J.W. Yeh et al.*, "Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements", *J. Metall. Mater. Trans.*, vol. 35A, no. 8, pp. 2533–2536, 2004.
3. *P.K. Huang et al.*, "Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating", *J. Adv. Eng. Mater.* vol. 6, no. 1-2, pp. 74–78, 2004.
4. *J.W. Yeh*, "Recent progress in high-entropy alloys", *J. Ann. Chim. Sci. Mat.*, vol. 31, no. 6. pp. 633–648, 2006.
5. *Y. Zhang et al.*, "Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys", *J. Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008.
6. *J.-W. Yeh et al.*, "High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation", *Mater. Sci. Forum*, no. 560. pp. 1–9, 2007.
7. *X. Yang et al.*, "Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAl_x High Entropy Alloys", *J. Procedia Eng.*, no. 36, pp. 292–298, 2012.
8. *A.L. Greer*, "Thermodynamics of Solids", *Nature*, no. 336, pp. 303–304, 1993.
9. *S. Guo and C.T. Liu*, "Phase Stability in HEAs: Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase", *Progress in Material Sc.: Materials Int.*, no. 21, pp. 433–446, 2011.
10. *B. Cantor et al.*, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *J. Mater. Sci. Eng. A.*, no. 375–377, pp. 213–218, 2004.
11. *S. Varalakshmi et al.*, "Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomc Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying", *Metallurgical and Materials Trans. A*, vol. 10, no. 41, pp. 2703–2709, 2010.
12. *Y. Zhang and Y.J. Zhou*, "Solid solution formation criteria for high entropy alloys", *Materials Sci. Forum*, no. 561-565, pp. 1337–1339, 2007.
13. *D.A. Porter and K.E. Easterling*, *Phase Transformations in Metals and Alloys*. London: Chapman & Hall, 1992, 514 p.
14. *C. Kittel*, *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, 1996, 673 p.
15. *F.R. de Boer*, *Cohesion in Metals*. New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1988, 482 p.
16. *A. Takeuchi and A. Inoue*, "Calculation of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys", *Mater. Trans.*, no. 41, pp. 1372–1378, 2000.
17. *A.I. Yurkova et al.*, "Structure and Mechanical Properties of Iron Resulted from Surface Severe Plastic Deformation by Friction with Simultaneous Nitrogen Saturation: I. Features of Structure Formation", *Metally*, no. 4, pp. 274–281, 2012.
18. *P.P. Chattopadhyay et al.*, "Microstructure/phase evolution in mechanical alloying milling of stainless steel and aluminum powder blends", *Metall. Mater. Trans. A.*, no. 38A, pp. 2298–2307, 2007.
19. *L. Schultz*, "Formation of Amorphous Metals by Solid-State Reactions", *Philos. Mag. B*, no. 61, pp. 453–471, 1990.
20. *H.X. Sui et al.*, "The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball milling", *J. Appl. Phys.*, no. 71, pp. 2945–2949, 1992.