

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42

Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала

© 2018 г. Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев, А.С. Щукин, С.Г. Вадченко, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 30.11.17 г., подписана в печать 05.12.17 г.

Представлены результаты исследования влияния механического сплавления (МС) на морфологию поверхности, микроструктуру и атомно-кристаллическую структуру частиц многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn. В качестве исходных компонентов использовались: порошок карбонильного радиотехнического железа Р-10 со средним размером частиц $d = 3,5$ мкм; порошок никеля НПЭ-1, $d = 150$ мкм; порошок кобальта ПК-1у с $d < 71$ мкм; порошок хрома ПХ-1М с $d < 125$ мкм; порошок марганца МР0 с $d < 400$ мкм. Процесс МС приготовленной смеси осуществлялся в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе. Время сплавления варьировалось от 5 до 90 мин. Соотношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1. Съемка рентгенограмм исходной и сплавленных смесей, а также образца, полученного спеканием, осуществлялась на дифрактометре ДРОН 3М в FeK_{α} -излучении при $2\theta = 30^{\circ} \pm 100^{\circ}$. Микроструктура частиц смесей и шлифа компактного образца после спекания исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Установлено, что после 90 мин механоактивации на рентгенограмме смеси отсутствуют пики исходных компонентов, а наблюдаются пики, соответствующие фазе, представляющей собой твердый раствор на основе γ -Fe, имеющей гранецентрированную кристаллическую решетку. При этом доля аморфной фазы увеличивается до 20 %. Из полученной после 90 мин сплавления смеси методом искрового плазменного спекания при температуре 800 °С в течение 10 мин получен компактный однофазный материал. Его плотность составила 7,49 кг/см³, удельное электросопротивление – $0,94 \pm 0,96 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, микротвердость – 306 ± 328 кг/мм², фаза равномерно распределена по объему.

Ключевые слова: многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы, сплав Fe–Cr–Co–Ni–Mn, твердый раствор, гранецентрированная кристаллическая решетка, механическое сплавление, искровое плазменное спекание, компактный материал.

Кочетов Н.А. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл, г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Рогачев А.С. – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Щукин А.С. – науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Щукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д. Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 35–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42.

Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D.

Mechanical alloying with partial amorphization of Fe–Cr–Co–Ni–Mn multicomponent powder mixture and its spark plasma sintering for compact high-entropy material production

This paper presents the results of studying the mechanical alloying (MA) effect on the surface morphology, microstructure and atomic-crystal structure of multicomponent Fe–Cr–Co–Ni–Mn powder mixture particles. The following materials were used as initial components: radio-engineering carbonyl iron powder (R-10 with an average particle size $d = 3,5$ μ m), nickel powder (NPE-1, $d = 150$ μ m), cobalt powder (PK-1u, $d < 71$ μ m), chromium powder (PH-1M, $d < 125$ μ m) and manganese powder (MR0, $d < 400$ μ m)

were used. MA of the prepared mixture was carried out in the AGO-2 water-cooled mechanical activator using 9 mm steel balls with an acceleration of 90 g in air. Alloying time varied between 5 and 90 minutes. The ratio of ball mass to the mass of the mixture was 20 : 1. X-ray patterns of the initial and alloyed mixtures and the sample obtained by sintering were made on the DRON 3M diffractometer on FeK_{α} radiation in the range of angles $2\theta = 30^{\circ} \pm 100^{\circ}$. The particle microstructure of the mixtures and compact sample section after sintering was studied by scanning electron microscopy. It is found that no peaks of the initial components are present on the X-ray pattern of the mixture after 90 minutes of mechanical activation, but there are peaks corresponding to the γ -Fe-based solid solution phase having a face-centered crystal lattice with an amorphous phase content increased by 20 %. A compact single-phase material was obtained by spark plasma sintering at 800 °C for 10 minutes from the mixture after 90-minute alloying. Material density was 7,49 kg/cm³, specific electrical resistivity was $0,94 \pm 0,96 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot m$, microhardness was $306 \pm 328 \text{ kg/mm}^2$, and the phase was distributed uniformly throughout the volume.

Keywords: multicomponent high-entropy alloys, Fe-Cr-Co-Ni-Mn alloy, solid solution, face-centered crystal lattice, mechanical alloying, spark plasma sintering, compact material.

Kochetov N.A. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (143432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: kolyan_kochetov@mail.ru.

Rogachev A.S. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Head of the Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: rogachev@ism.ac.ru.

Shchukin A.S. – Researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: shchukin@ism.ac.ru.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

Citation: Kochetov N.A., Rogachev A.S., Shchukin A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D. Mekhanicheskoe splavlenie s chastichnoi amorfizatsiei mnogokomponentnoi poroshkovoii smesi Fe–Cr–Co–Ni–Mn i ee elektroiskrovoe plazmennoe spekanie dlya polucheniya kompaktnogo vysokoentropiinogo materiala. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 35–42. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42.

Введение

В 1960 г. впервые удалось экспериментально получить металлический сплав с аморфной структурой [1]. Эксперимент осуществлялся с помощью закалки с высокой скоростью охлаждения, из-за чего атомы, находясь в неупорядоченном положении в расплаве, не успевали перестроиться в кристаллическую структуру и формировали аморфный сплав. В ходе дальнейших исследований [2, 3] выяснилось, что химические, механические и магнитные свойства аморфных сплавов (АС) отличаются от аналогичных характеристик кристаллических материалов по причине отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Например, прочность аморфных сплавов может иметь значение на порядок больше, чем у кристаллических аналогов, по причине отсутствия межзеренных границ и линейных дефектов типа дислокаций, при более низком значении плотности [4].

Благодаря повышенной коррозионной стойкости аморфные сплавы находят применение в качестве защитных покрытий. Кроме того, их используют как соединительные, конструкционные и композитные материалы. Необычное сочетание механических и магнитных свойств АС востребовано и в микроэлектронике.

Среди положительных особенностей АС следует отметить высокие значения электрического сопротивления, усталостной прочности, предела прочности на растяжение, пластичности при изгибе и сжатии, энергии ударного разрушения и упругости [5].

Для получения АС используются технологии химического и электролитического осаждения [6, 7], закалка из газовой фазы [8, 9] и из жидкого состояния [5, 10].

Одним из популярных методов изменения структуры и свойств порошковых смесей является механическое сплавление (МС) [11–13], которое, кроме того, обладая такими преимуществами, как высокая производительность и отсутствие повышенных значений температур, применяется для аморфизации порошковых систем [14–19].

Стремление снизить критическую скорость охлаждения, необходимую для получения аморфных металлических сплавов, приводит к увеличению количества компонентов сплава, что сближает металлические стекла с другой перспективной группой материалов — так называемых многокомпонентных высокоэнтروпийных сплавов (МВЭС) [20–25]. Они, как правило, содержат не менее 5 эле-

ментов, причем количество каждого из них не должно превышать 35 ат.% и быть меньше 5 ат.%. Классическими примерами МВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равных атомных долях. Из-за большого количества элементов в своем составе МВЭС характеризуются более широким спектром свойств по сравнению с двухкомпонентными АС, например, обладают меньшей критической скоростью охлаждения, что позволяет получать на их основе объемно-аморфизирующие составы.

В данной работе для получения МВЭС состава Fe—Cr—Co—Ni—Mn применялось высокоэнергетическое механическое сплавление и проводилось комплексное исследование атомной структуры и микроструктуры системы. Затем методом искрового плазменного спекания был получен компактный материал с однородной микроструктурой и определены его свойства.

Методика исследований

В качестве исходных компонентов использовались следующие порошки:

- карбонильного радиотехнического железа Р-10 со средним размером частиц $d = 3,5$ мкм;
- никеля марки НПЭ-1, $d = 150$ мкм;
- кобальта ПК-1у, $d < 71$ мкм;
- хрома ПХ-1М, $d < 125$ мкм;
- марганца МР0, $d < 400$ мкм.

Для получения смеси Fe + Cr + Co + Ni + Mn исходные порошки перемешивались в равных мольных долях в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей.

Механическое сплавление приготовленной смеси осуществлялось в механоактиваторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных шаров диаметром 9 мм при ускорении 90 g на воздухе. Время сплавления составляло от 5 до 90 мин. В барабан активатора загружалось 200 г шаров и 10 г смеси, т.е. соотношение их масс составило 20 : 1.

Следует отметить, что при извлечении активированной смеси из барабана сразу после МС длительностью 15 мин и более происходило воспламенение смеси на воздухе. Для предотвращения этого смесь после МС пассивировалась в герметично закрытом барабане в течение суток.

Съемка рентгенограмм исходной и активированных смесей, а также спекленного образца осуществлялась на дифрактометре ДРОН 3М в FeK_{α} -

излучении в диапазоне углов $2\theta = 30^{\circ} \pm 100^{\circ}$. Микроструктура частиц смесей и шлифа спекленного образца исследовалась с помощью электронного сканирующего автоэмиссионного микроскопа сверхвысокого разрешения Ultra Plus («Carl Zeiss», Германия).

Из смеси после 90 мин механоактивации получен компактный материал методом искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Labox 650 («SinterLand», Япония). Давление прессования составляло 50 МПа, нагрев до температуры спекания 800 °С осуществлялся в течение 10 мин со скоростью 100 °/мин. Процесс ИПС проводился в вакууме 15—20 Па.

Для оценки электросопротивления полученного материала из образца вырезалась пластина размерами 15×2,8×0,88 мм. Электросопротивление пластины измерялось при комнатной температуре миллиомметром Е6-18 четырехзондовым методом. По полученным значениям сопротивления рассчитывалось удельное электросопротивление:

$$\rho = RS/L,$$

где R — измеряемое сопротивление, Ом; S — площадь поперечного сечения, м²; L — длина участка образца, на котором проводится измерение, м.

Микротвердость полученного материала определялась на приборе ПМТЗ при нагрузке 50 г.

Шлиф образца компактного материала подвергался травлению в смеси соляной (HCl) и азотной (HNO₃) кислот в соотношении 1 : 1.

Результаты и их обсуждение

Фотографии микроструктуры частиц исходной и активированных смесей представлены на рис. 1. Исходная смесь содержит частицы всех компонентов, различающиеся по размеру и форме (рис. 1, а). В процессе МС продолжительностью от 5 до 60 мин частицы исходных компонентов агломерируются, формируя композитные частицы, имеющие форму, близкую к сферической (рис. 1, б—д). Кроме того, с увеличением времени МС до 60 мин включительно их средний размер возрастает. Из рис. 1 видно, что диапазон изменения размера композитных частиц, образовавшихся после МС, значительно меньше по сравнению с исходной смесью.

Кардинальные изменения в морфологии частиц происходят после МС длительностью 90 мин (рис. 1, е). Здесь уже не идентифицируются частицы различных компонентов, а визуально кажется,

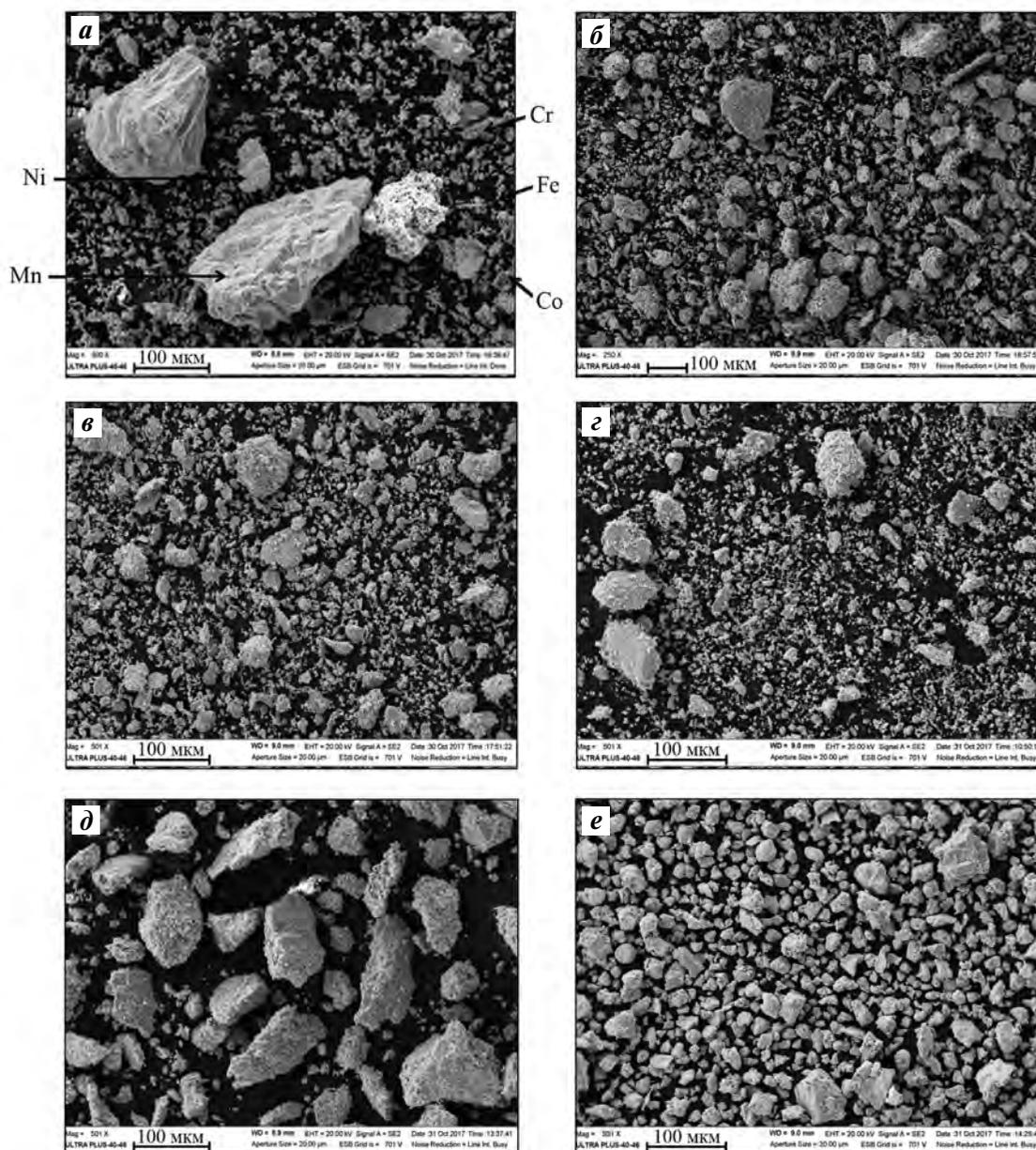


Рис. 1. Фотографии микроструктуры исходной смеси (а), а также смесей после МС продолжительностью 5 мин (б), 10 мин (в), 15 мин (г), 60 мин (д) и 90 мин (е)

что образовалась одна фаза. Значительно сильнее (по сравнению с частицами после МС меньшей продолжительности) уменьшается диапазон изменения размера частиц. Так, после 90 мин МС происходит большее измельчение частиц, чем после 60 мин обработки, что, возможно, связано с изменением их твердости.

Аналогично кардинальные изменения наблюдаются и на рентгенограмме смеси после 90 мин МС по сравнению с рентгенограммами смесей после МС меньшей продолжительности, а также исходной (рис. 2).

На рентгенограммах смесей, как исходной, так и после МС небольшой продолжительности (до 15 мин включительно), имеются пики всех исходных компонентов. С увеличением времени МС наблюдается тенденция к уширению пиков и уменьшению соотношения интенсивности пиков к интенсивности фона, что связано с повышением дефектности кристаллической структуры в ходе МС. После 60 мин обработки интенсивность пиков кобальта и марганца резко снижается и становится соизмеримой с уровнем фона, а в итоге остаются 3 сильно уширенных пика, которые

приблизительно можно отнести к сильно разупорядоченным фазам Fe, Ni и Cr. Доля аморфной фазы при этом равна примерно 7 %. После 90 мин МС пики всех исходных компонентов исчезают и появляются новые, соответствующие твердому раствору на основе γ -Fe с гранцентрированной кристаллической структурой (параметр кристаллической ячейки $a = 3,592(6)$ Å). Доля аморфной фазы увеличивается до 20 %.

Из смеси после МС в течение 90 мин методом искрового плазменного спекания (ИПС) был получен образец компактного материала. Его рентгенограмма представлена на рис. 3, на котором

наблюдается единственная фаза, как и на рентгенограмме смеси после 90 мин МС (см. рис. 2), представляющая собой твердый раствор на основе γ -Fe. Образец компактного материала после ИПС имеет значительно более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с порошковой смесью после 90 мин МС. После спекания увеличивается интенсивность пиков, уменьшается их полуширина, доля аморфной фазы становится близкой к 0 (напомним, что у порошковой смеси после 90 мин МС доля аморфной фазы составляла 20 %). Значение параметра кристаллической ячейки составило $a = 3,596(1)$ Å.

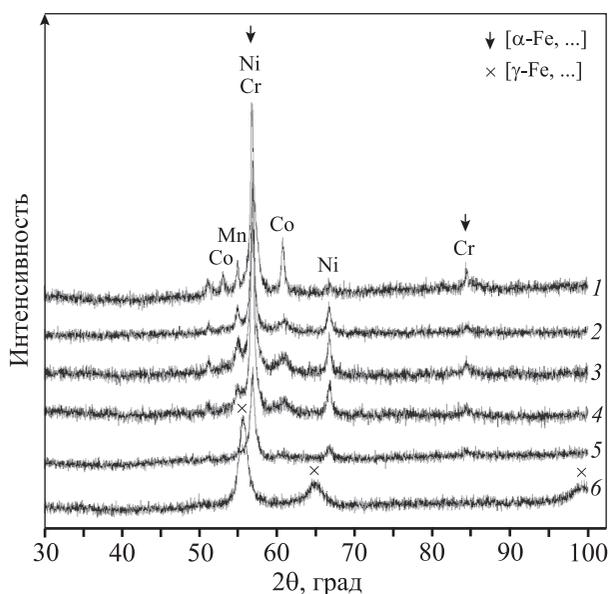


Рис. 2. Рентгенограммы исходной смеси (1), а также смесей после МС продолжительностью 5 мин (2), 10 мин (3), 15 мин (4), 60 мин (5) и 90 мин (6)

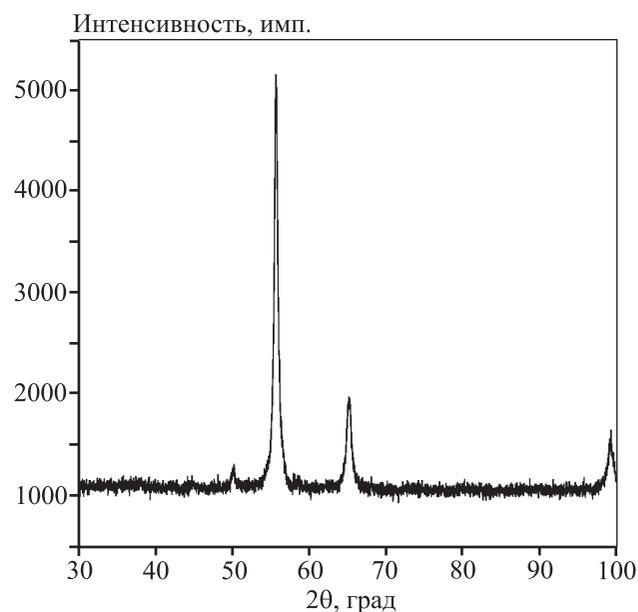


Рис. 3. Рентгенограмма образца, спекенного методом ИПС из смеси после 90 мин МС

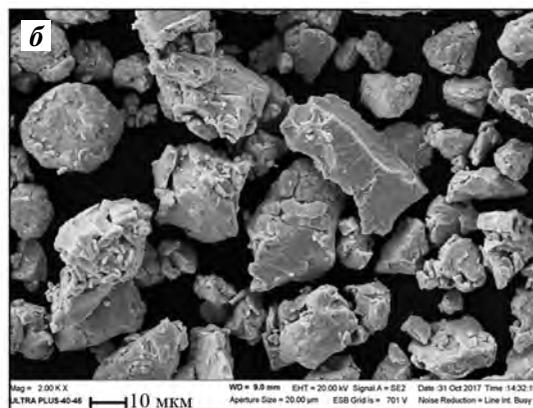
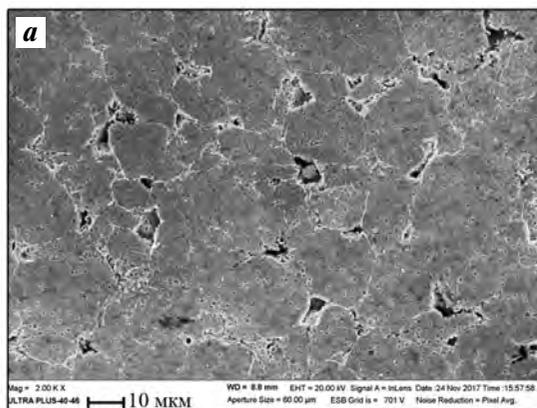


Рис. 4. Фотографии микроструктуры шлифа образца, спекенного методом ИПС из смеси после 90 мин МС, после травления в смеси кислот HCl + HNO₃ (а) и частиц смеси после 90 мин МС (б)

Плотность образца компактного материала, рассчитанная как отношение его массы к объему, составила $7,49 \text{ г/см}^3$, измеренное удельное электросопротивление — $0,94 \pm 0,96 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, определенное опытным путем значение микротвердости — $306 \pm 328 \text{ кг/мм}^2$.

Фотография шлифа спеченного компактного образца после травления в смеси кислот HCl и HNO_3 в соотношении 1 : 1, полученная на электронном сканирующем автоэмиссионном микроскопе, представлена на рис. 4, а. Данные микроскопии хорошо коррелируют с рентгенографией. Видно, что образец однороден по составу, наблюдается лишь одна фаза, представляющая собой твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$. По данным энергодисперсионного анализа, проведенного в 9 точках, среднее содержание компонентов составило, ат. %: Cr — $20,13 \pm 0,33$, Mn — $19,08 \pm 0,15$, Fe — $22,78 \pm 0,09$, Co — $18,76 \pm 0,14$ и Ni — $19,26 \pm 0,11$, что близко к их концентрациям в исходной смеси $20\text{Cr}-20\text{Mn}-20\text{Fe}-20\text{Co}-20\text{Ni}$. После травления шлифа (см. рис. 4, а) становятся различимы зерна. Единственная фаза материала представлена и в зернах, и в материале межзеренного пространства. Для сравнения на рис. 4, б показана микроструктура частиц смеси после 90 мин МС без ИПС при таком же увеличении. Видно, что размеры зерен компактного материала после ИПС имеют примерно ту же величину, что и размеры частиц смеси после МС.

Заключение

Методом высокоэнергетического механического сплавления многокомпонентной системы Fe—Cr—Co—Ni—Mn в шаровой планетарной мельнице АГО-2 получен однофазный твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$, имеющей гранецентрированную кристаллическую решетку.

Из этой смеси методом искрового плазменного спекания получен однофазный компактный материал, обладающий совершенной кристаллической структурой и однородностью по составу. Фаза, представляющая собой твердый раствор на основе $\gamma\text{-Fe}$, равномерно распределена по объему. Экспериментально определены плотность, удельное электросопротивление и микротвердость образца материала.

Полученный в работе многокомпонентный высокоэнтропийный сплав Fe—Cr—Co—Ni—Mn может найти применение для производства материалов с уникальными свойствами, такими, как

стабильность химического и фазового составов, высокие износостойкость, электросопротивление и механическая прочность при нормальной и повышенной температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение о предоставлении гранта № 16-13-10431).

Авторы благодарны Г.В. Трусову за проведение экспериментов по ИПС и А.Ф. Беликовой за измерение микротвердости образца.

Литература

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys // J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31. P. 1136—1137.
2. Золотухин И.В. Аморфные металлические материалы // Соросовский образоват. журн. 1997. No. 4. С. 73—78.
3. Поздняков В.А. Физическое материаловедение наноструктурированных материалов. М.: Изд. дом. МГИУ, 2007.
4. Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Пер. с япон. М.: Metallurgy, 1987.
5. Brunelli K., Dabala V., Frattini R., Sandona G., Calliari I. Electrochemical behavior of Cu—Zr and Cu—Ti glassy alloys // J. Alloys and Compnd. 2001. Vol. 317-318. P. 595—602.
6. Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: towards deposition of multimetallic films // J. Alloys and Compnd. 2010. Vol. 504. P. 422—424.
7. Shekar K.M., Nageshwar S. Electrodeposition of copper on Cu—Zr metallic glass substrates // J. Appl. Electrochem. 1988. Vol. 18. No. 2. P. 200—204.
8. Marikani A. Engineering physics. 2-nd ed. New Delhi: Ray Press, 2013.
9. Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoe A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process // Mater. Sci. Eng. B. 2008. Vol. 148. No. 1-3. P. 110—113.
10. Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 3002—3011.
11. Кочетов. Н.А. Горение и характеристики механически активированной смеси Ni + Al. Влияние массы и размера измельчающих тел (шаров) // Химическая физика. 2016. Т. 35. No. 7. С. 49—54. DOI: 10.7868/S0207401X16070049.

12. Ковалев И.Д., Кочетов Н.А. Исследование структурных изменений при механической активации смеси 5Ti + 3Si // Неорган. матер. 2017. Т. 53. No. 4. С. 445—448. DOI: 10.7868/S0002337X17040078.
13. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D.Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture // J. Alloys and Compnd. 2013. Vol. 577. P. 600—605.
14. Guver A., Nowosielski R., Borovski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying // Indian J. Eng. Mater. Sci. 2014. Vol. 21. P. 265—271.
15. Pourfereidouni A., Akbari G.H. Development of nanostructure Cu—Ti alloys by mechanical alloying process // Adv. Mater. Res. 2014. Vol. 829. P. 168—172.
16. Politics C., Johnson W.L. Preparation of amorphous $TiCu_x$ ($0,10 < x < 0,87$) by mechanical alloying // Appl. Phys. 1986. Vol. 60. No. 3. P. 1147—1151.
17. Savin V.V., Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu—Ti system with mechanical activation of powder mixtures // Powder Metall. and Met. Ceram. 1998. Vol. 37. No. 7. P. 448—457.
18. Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoli I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M—Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying // Mater. Sci. Eng. 1997. No. 226-228. P. 1074—1078.
19. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Рувимов С.С., Мукасыян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu—Ti под действием высокоэнергетической обработки // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 2. С. 14-21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.
20. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. Vol. 345. No. 6201. P. 1153—1158. DOI: 10.1126/science.1254581.
21. Fu Z., Koc R. Processing and characterization of TiB_2 — $TiNiFeCrCoAl$ high-entropy alloy composite // J. Amer. Ceram. Soc. 2017. Vol. 100. P. 2803—2813. DOI: doi.org.10.1111/jace.14814.
22. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder // Mater. Lett. 2013. Vol. 113. P.80—82.
23. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying // J. Alloys and Compnd. 2008. Vol. 460. No. 1-2. P. 253—257.
24. Zhang K., Fu Z. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of $CoCrFeNiTiAl_x$ high-entropy alloys // Intermetallics. 2012. Vol. 22. P. 24—32.
25. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375-377. P. 213-218. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257.

References

1. Willens R.H., Klement W., Duwez P. Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys. *J. Appl. Phys.* 1960. Vol. 31. P. 1136—1137.
2. Zolotuhin I.V. Amorfne metallicheskie materialy [Amorphous metallic materials]. *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal.* 1997. No. 4. P. 73—78.
3. Pozdnyakov V.A. Fizihsckoe materialovedenie nanostrukturirovannih materialov [Physical materials science of nanostructured materials]. Moscow: Izd. dom MGIU, 2007.
4. Sudzuki K., Hudzumori H., Hasimoto K. Amorfne metallic [Amorphous metals]. Moscow: Metallurgiya, 1987.
5. Brunelli K., Dabala V., Frattini R., Sandona G., Calliari I. Electrochemical behavior of Cu—Zr and Cu—Ti glassy alloys. *J. Alloys and Compnd.* 2001. No. 317-318. P. 595—602.
6. Blanquet E., Mantoux A., Pons M., Vahlas C. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of amorphous and nanocrystalline metallic coatings: towards deposition of multimetallic films. *J. Alloys and Compnd.* 2010. Vol. 504. P. 422—424.
7. Shekar K.M., Nageshwar S. Electrodeposition of copper on Cu—Zr metallic glass substrates. *J. Appl. Electrochem.* 1988. Vol. 18. No. 2. P. 200—204.
8. Marikani A. Engineering physics. 2-nd ed. New Delhi: Ray Press, 2013.
9. Kobayashi A., Yano S., Kimura H., Inoe A. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process. *Mater. Sci. Eng. B.* 2008. Vol. 148. No. 1-3. P. 110—113.
10. Pineda E., Bruna P., Ruta B., Gonzalez-Silveira M., Crespo D. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 3002—3011.
11. Kochetov N.A. Combustion and characteristics of mechanically activated Ni + Al mixture: Effects of the weight and size of the milling balls. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016. Vol. 10. No. 4. P. 639—643. DOI: 10.1134/S1990793116040047.
12. Kovalev I.D., Kochetov N.A. Mechanical activation-induced structural changes in a 5Ti + 3Si mixture. *Inorg.*

- Mater.* 2017. Vol. 53. No. 4. P. 447—450. DOI: 10.1134/S0020168517040070
13. Rogachev A.S., Shkodich N.F., Vadchenko S.G., Baras F., Kovalev D. Yu., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni + Al powder mixture. *J. Alloys and Compnd.* 2013. Vol. 577. P. 600—605.
 14. Guver A., Nowosielski R., Borovski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2014. Vol. 21. P. 265—271.
 15. Pourfereidouni A., Akbari G.H. Development of nanostructure Cu—Ti alloys by mechanical alloying process. *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 829. P. 168—172.
 16. Politics C., Johnson W.L. Preparation of amorphous $TiCu_x$ ($0,10 < x < 0,87$) by mechanical alloying. *Appl. Phys.* 1986. Vol. 60. No. 3. P. 1147—1151.
 17. Savin V.V., Chaika V.A. Formation of amorphous powders of alloys of the Cu—Ti system with mechanical activation of powder mixtures. *Powder Metall. and Met. Ceram.* 1998. Vol. 37. No. 7. P. 448—457.
 18. Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M—Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.* 1997. No. 226-228. P. 1074—1078.
 19. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S. Formirovanie amorfnnykh struktur i ikh kristallizatsiya v sisteme Cu—Ti pod deistviem vysokoenergeticheskoi mekhanicheskoi obrabotki [Formation of amorphous structures and their crystallization in Cu—Ti system by high-energy ball milling]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2017. No. 2. P. 14—21. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21
 20. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science.* 2014. Vol. 345. No. 6201. P. 1153—1158. DOI: 10.1126/science.1254581.
 21. Fu Z., Koc R. Processing and characterization of TiB_2 - $TiNiFeCrCoAl$ high-entropy alloy composite. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100. P. 2803—2813. DOI: doi.org.10.1111/jace.14814.
 22. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component $AlCoCrFeNi$ high-entropy alloys binder. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 113. P. 80—82.
 23. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline $AlFeTiCrZnCu$ high entropy solid solution by mechanical alloying. *J. Alloy and Compnd.* 2008. Vol. 460. No. 1-2. P. 253—257.
 24. Zhang K., Fu Z. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of $CoCrFeNiTiAl_x$ high-entropy alloys. *Intermetallics.* 2012. Vol. 22. P. 24—32.
 25. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. Vol. 375-377. P. 213—218. DOI: doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257.