

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $\text{CoCrFeMnNiV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ И $\text{CrFe}_2\text{MnNiV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$

М.А. Тихоновский, А.С. Тортика, И.В. Колодий, П.И. Стоеv, Т.Ю. Рудычева, Н.С. Березная, И.Г. Танцюра

ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

E-mail: tikhonovsky@kipt.kharkov.ua;

З.И. Колупаева, И.К. Мельников

НТУ «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина

E-mail: illiamelnikov@gmail.com

Исследовано влияние добавок ванадия и углерода на микроструктуру, фазовый состав, параметры решетки и механические свойства высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMn и CrFe_2MnNi , являющихся твердыми растворами с ГЦК-решеткой. Показано, что легирование указанными элементами приводит к формированию в обоих сплавах двухфазной доэвтектической микроструктуры. Эвтектическая составляющая микроструктуры состоит из ГЦК-матрицы и карбида типа Cr_7C_3 . Формирование такой микроструктуры приводит к повышению предела текучести в 2,5–3 раза при сохранении достаточно высокой пластичности (более 60% при испытаниях на сжатие). Предполагается, что бескобальтовые сплавы на основе CrFe_2MnNi могут быть перспективными в качестве радиационно стойких материалов для ядерной энергетики.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интенсивно исследуется новый класс металлических материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы), которые обладают рядом уникальных свойств [1–5] и могут быть использованы в различных областях техники. В частности, есть основания считать, что ВЭСы являются перспективными радиационно стойкими материалами для ядерных реакторов нового поколения и будущих термоядерных реакторов [6–9]. Согласно [1], многокомпонентность (обычно не менее пяти элементов) и высокое содержание каждого компонента (более 5 ат.%) в этих сплавах приводят к высокой энтропии смешения, благодаря чему в ряде материалов формируются однофазные твердые растворы, которые имеют простую ОЦК-или ГЦК-решетку. Однофазные ВЭСы с ГЦК-решеткой в рекристаллизованном состоянии обладают обычно очень высокой пластичностью, в том числе в области криогенных температур, при относительно низких прочностных характеристиках, в особенности предела текучести. В полной мере это относится к «классическому» эквиаtomному пятикомпонентному ГЦК-сплаву CoCrFeNiMn [2, 12, 15]. Для повышения прочностных характеристик ВЭСов используют деформационное упрочнение [10, 11], в том числе низкотемпературное [12], смещение состава сплавов в многофазную область и применение различных термообработок [13, 14], «легирование» ВЭСов элементами, приводящими к формированию интерметаллидных фаз с высокой твердостью (например, введение ванадия в пятикомпонентный сплав CoCrFeNiMn [15–17]). При этом практически во всех случаях повышение прочностных характеристик приводит к значительному падению пластичности.

Одним из перспективных методов повышения прочности ВЭСов с ГЦК-решеткой может быть введение в сплавы углерода для образования

высокопрочных мелкодисперсных карбидов. Однако исследования в этом направлении пока единичны [18, 19]. Целью данной работы было изучение процессов структурообразования и механических свойств пятикомпонентного сплава CoCrFeMnNi и его четырехкомпонентного бескобальтового «аналога» при легировании их углеродом и активным карбидообразующим элементом – ванадием. Выбор бескобальтового сплава CrFe_2MnNi обусловлен стремлением создать прототип материала, который может быть заменой известных аустенитных сталей, применяемых в реакторостроении. Для этих целей присутствие кобальта в сплаве не допустимо в связи с его «плохими» ядерными характеристиками, в частности, из-за наработки долгоживущих изотопов в процессе эксплуатации реакторов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы состава $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ и $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ выплавлялись в дуговой печи в среде аргона; чистота исходных металлов составляла не менее 99,9%. Для обеспечения однородности состава и микроструктуры слитки переплавляли 5 раз, переворачивая их при каждом переплаве. Микроструктуру сплавов исследовали в двух состояниях – литом и после гомогенизирующего отжига в среде аргона при 1050 °С в течение 24 ч. Остальные характеристики определялись только в литом состоянии.

Микроструктура сплавов изучалась методами оптической микроскопии (микроскоп Axio Vert.A1 MAT). Подготовка образцов для микроструктурных исследований осуществлялась путем шлифовки на водостойкой абразивной бумаге зернистостью от 300 до 1000 с последующей полировкой на бархате с алмазной пастой, разведенной бензином марки «Калоша». Окончательная полировка проводилась на чистом бархате с бензином. Для выявления

микроструктуры образцы травили в реактиве следующего состава: HNO_3 – 1 часть, HF – 1 часть, H_2O – 1 часть, H_2SO_4 – несколько капель. Время травления 15...20 с. В последующем проводилась цифровая обработка металлографических изображений с целью количественного структурно-фазового анализа и определения среднего размера структурно-фазовых составляющих.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифракции. Съемки проводились со шлифа на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-4 в медном излучении путем θ – 2θ -сканирования. Для отсечения флуоресцентного излучения использовался графитовый кристалл-монокроматор (001).

Механические свойства изучали в условиях деформации одноосным сжатием при комнатной температуре. Образцы для механических испытаний в форме параллелепипедов размерами 2,5x2,5x3,1 мм вырезали на электроискровом станке с последующей притиркой торцов в специальном устройстве на абразивной бумаге зернистостью от 400 до 2000.

Испытание на сжатие проводили на универсальной испытательной машине 1958 У-10 при скорости деформации 0,17 мм/мин. После нагрузки до определенной величины образцы разгружались, измерялись их геометрические параметры и на плоскостях, перпендикулярных оси сжатия, измерялась твердость по Виккерсу на универсальном приборе для измерения твердости 2137 ТУ при нагрузке 20 кГ. Затем образцы снова подвергали деформации сжатием и при этом определяли предел текучести и твердость. Такая процедура осуществлялась несколько раз, по результатам измерений строились зависимости твердости и предела текучести от величины предварительной деформации сжатием.

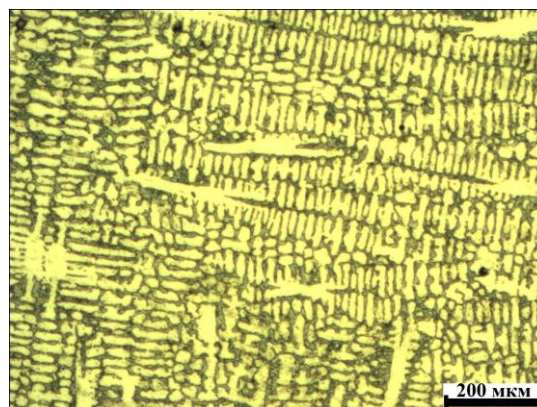
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура сплавов. В результате металлографических исследований было установлено, что микроструктуры обоих сплавов в литом состоянии практически одинаковы и представляют собой дендриты и мелкодисперсную междендритную эвтектику (рис. 1).

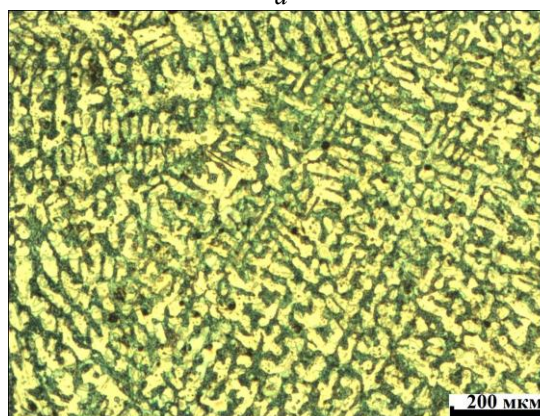
Объемная доля дендритов равна 44% для сплава с кобальтом и 40% для сплава без кобальта, размер вторичных ветвей дендритов составляет 20...30 мкм, при этом в сплаве без кобальта он несколько выше. Отжиг образцов при 1050 °С в течение 24 ч не привел к заметному изменению микроструктуры.

Дифрактограммы обоих сплавов также оказались очень близкими (рис. 2). Почти все линии на дифрактограммах принадлежат ГЦК-фазе, которая составляет тело дендритов и матричную фазу эвтектики. Параметр решетки ГЦК-фазы, определенный по положению линии (420), находящейся в прецизионной области углов, для сплава $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ составил $a = (3,612 \pm 0,002) \text{ \AA}$, а для сплава

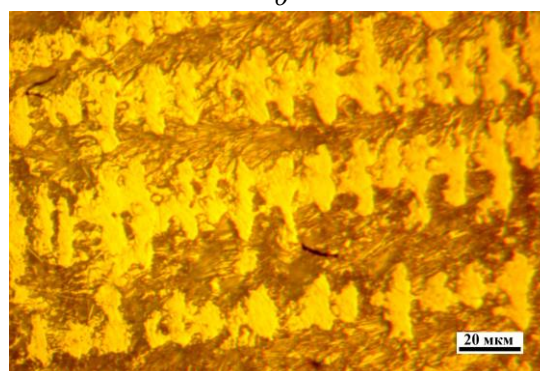
$\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ – $a = (3,619 \pm 0,002) \text{ \AA}$, т. е. несколько выше.



а



б



в

Рис. 1. Микроструктуры сплавов $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ (а) и $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ (б, в) в литом состоянии

Такое различие в периоде решетки можно объяснить большим размером атомного радиуса Fe по сравнению с размером атома Co. Отметим, что период ГЦК-решетки в сплаве $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ оказался выше, чем в сплаве $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}$, не содержащем углерод ($a = 3,606 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [16]), что может свидетельствовать о некоторой растворимости углерода в ГЦК-фазе. Ранее установлено [20, 21], что в аустенитных сталях, которые по составу похожи на исследуемые ВЭСы, параметр ГЦК-решетки увеличивается на 0,0065 Å на каждый растворенный атомный процент углерода. Если предположить, что аналогичное соотношение выполняется для ГЦК-решетки высокоэнтропийного

сплава, то концентрация растворенного углерода в литом состоянии составляет около 1 ат. %.

Кроме отражений от ГЦК-фазы на дифрактограммах сплавов присутствуют дополнительные пики, наиболее характерный из которых располагается под углом $2\theta \approx 38,5^\circ$ (рис. 2).

Для идентификации второй фазы, содержащейся в эвтектике, матрица сплава $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ растворялась в указанной выше смеси. Дифрактограмма осадка, полученного после растворения матричной фазы, представлена на рис. 2,в.

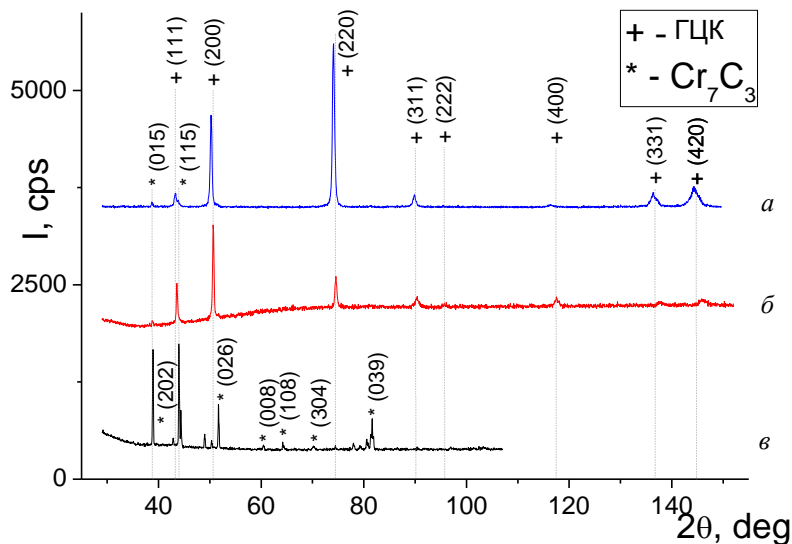


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов в литом состоянии: а – $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$; б – $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$; в – карбидной фазы, выделенной из сплава

Проведенный анализ показал, что второй фазой в междендритной эвтектике является карбид типа Cr_7C_3 , в котором часть хрома замещена другими элементами. Параметры решетки карбида составляют: $a = 4,493 \text{ \AA}$; $b = 7,069 \text{ \AA}$; $c = 12,255 \text{ \AA}$ (ромбическая сингония, пространственная группа №62). Отметим, что для «чистого» карбида Cr_7C_3 указываются следующие параметры ромбической решетки [22]: $a = 4,526 \text{ \AA}$; $b = 7,010 \text{ \AA}$; $c = 12,142 \text{ \AA}$.

Механические свойства. Твердость обоих сплавов в литом состоянии оказалась близкой и составила 2400...2500 МПа, что заметно выше, чем в пятикомпонентном CoCrFeNiMn (1440...1480 МПа [16]) и шестикомпонентном $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}$ (≈ 1510 МПа [16]) сплавах. Испытания на сжатие также показали существенное повышение предела текучести, который составил (667 ± 70) МПа для сплава $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ и около 600 МПа для сплава $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ по сравнению с 230 МПа для «базового» сплава CoCrFeMnNi [16] и 200 МПа для сплава $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}$ [16]. Оба исследованных сплава являются пластичными и не разрушаются при сжатии более чем на 60%.

Типичные технические и истинные кривые деформации образцов сжатием показаны на рис. 3.

Пересчет технических (фактических) кривых деформации в истинные координаты проводился по стандартным формулам для деформации сжатием: $\sigma_{true} = \sigma(1 - \varepsilon)$, $e = -\ln(1 - \varepsilon)$, где σ_{true} – истинное напряжение; e – истинное сжатие; σ – фактическое напряжение; ε – фактическое сжатие.

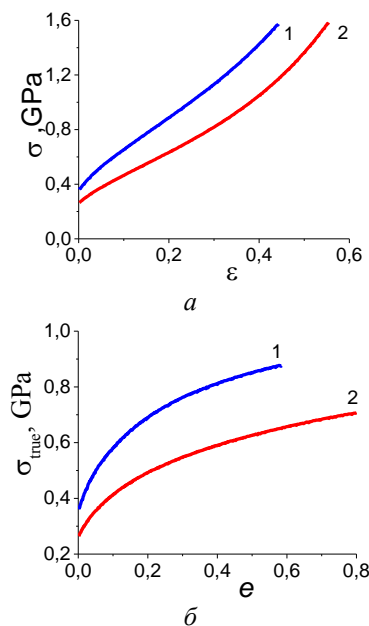


Рис. 3. Типичные фактические (а) и истинные (б) кривые деформации при одноосном сжатии сплавов: $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ (кривая 1) и $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ (кривая 2)

Зависимости коэффициента деформационного упрочнения $d\sigma_{true}/de$ от степени истинной деформации e приведены на рис. 4.

Как видно, коэффициенты деформационного упрочнения обоих сплавов близки, и их поведение при увеличении степени деформации типично для ГЦК-сплавов [23].

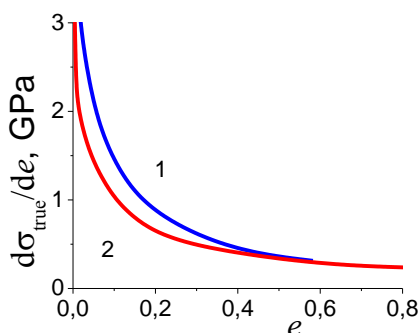


Рис. 4. Зависимости коэффициента деформационного упрочнения от истинной деформации для сплавов $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ (кривая 1) и $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$ (кривая 2)

Влияние степени деформации на условный предел текучести и твердость представлено на рис. 5 (приведены данные по всем испытанным образцам). Видно, что механическое поведение при деформации сжатием обоих сплавов очень похоже.

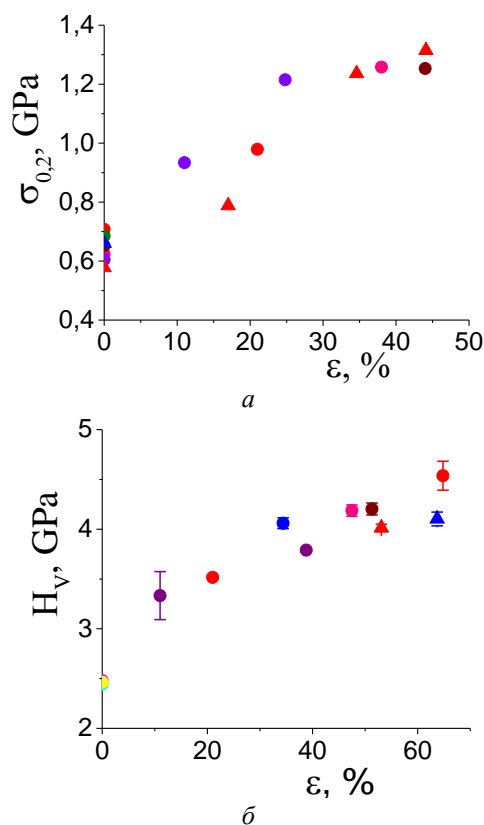


Рис. 5. Влияние степени деформации на предел текучести (а) и твердость (б) сплавов, легированных ванадием и углеродом.

Кружки – образцы $\text{CoCrFeNiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$; треугольники – образцы $\text{CrFe}_2\text{NiMnV}_{0,25}\text{C}_{0,175}$

Отметим, что упрочнение на начальной стадии деформации (до 10...15%) достаточно высоко, а затем выходит на квазилинейную зависимость, что согласуется с данными рис. 4.

ВЫВОДЫ

1. Микроструктуры исследованных пяти- и четырехкомпонентных сплавов при легировании их ванадием и углеродом практически одинаковы и

представляют собой дендриты ГЦК-фазы и междендритное пространство, заполненное мелкодисперсной эвтектикой, образованной ГЦК твердым раствором и карбидом типа Cr_7C_3 .

2. Пределы текучести обоих легированных сплавов оказались близкими и в 2,5–3 раза превышают значения этого параметра для нелегированных сплавов.

3. Легированные сплавы показывают хорошую пластичность при сжатии (не разрушаются при деформации до 60%) и высокую скорость наклепа. Так, предел текучести после деформации сжатием на 45% повышается практически в два раза и составляет около 1200 МПа.

4. Близость микроструктуры, деформационного поведения и свойств изученных сплавов показывает, что наличие кобальта не является обязательным условием достижения высоких механических характеристик и открывает возможности получения высокоэнтропийных сплавов с ГЦК-решеткой, перспективных для использования в ядерной энергетике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004, v. 6, p. 299-303.
2. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering A*. 2004, v. 375-377, p. 213-218.
3. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan. High-entropy alloys // *Elsevier Science & Technology (Elsevier inc)*. 2014, 218 p.
4. А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.И. Якущенко, В.М. Береснев. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014, т. 83, в. 11, с. 1027-1061.
5. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // *Композиты и наноструктуры*. 2011, №2, с. 5-20.
6. S. Abhaya, R. Rajaraman, S. Kalavathi, C. David, B.K. Panigrahi, G. Amarendra. Effect of dose and post irradiation annealing in Ni implanted high entropy alloy FeCrCoNi using slow positron beam // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, v. 669, N 5, p. 117-122.
7. Song-qin Xia, Zhen Wang, Teng-fei Yang, Yong Zhang. Irradiation behavior in high entropy alloys // *Journal of Iron and Steel Research*. 2015, v. 22, issue 10, p. 879-884.
8. T. Egami, W. Guo, P.D. Rack, T. Nagase. Irradiation resistance of multicomponent alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2014, v. 45, issue 1, p. 180-183.
9. N.A.P. Kiran Kumar, K.J. Leonard, H. Bei, T.S. Byun, Y. Zhang, S.J. Zinkle. Ion irradiation effects on high entropy alloy // *Fusion Reactor Program*. June 30, DOE/ER-0313/54, v. 54, p. 145-153.

10. В.Ф. Горбань, В.А. Назаренко, М.И. Даниленко и др. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов // *Деформация и разрушение материалов*. 2013, №9, с. 2-6.
11. Z. Wang, M.C. Gao, S.G. Ma, H.J. Yang, Z.H. Wang, M. Ziomek-Moroz, J.W. Qiao. Effect of cold rolling on the microstructure and mechanical properties of $Al_{0.25}CoCrFe_{1.25}Ni_{1.25}$ high-entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2015, v. 645, N 1, p. 163-169.
12. N. Stepanov, M. Tikhonovsky, N. Yurchenko, D. Zyabkin, M. Klimova, S. Zherebtsov, G. Salishchev, A. Efimov. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2015, v. 59, N 4, p. 8-17.
13. T.T. Shun, L.Y. Chang, M.H. Shiu. Age-hardening of CoCrFeNiMo_{0.85} high-entropy alloy // *Materials Characterization*. 2013, v. 81, p. 92-96.
14. J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties // *Acta Materialia*. 2016, v. 102, p. 187-196.
15. G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, I.V. Kolodiy, A.S. Tortika, O.N. Senkov. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on FeCrCoNi system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, N 591, p. 11-21.
16. N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, E.E. Oleynik, A.S. Tortika, O.N. Senkov. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, v. 628, N 4, p. 170-185.
17. N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, O.N. Senkov. Effect of Annealing on Phase Composition and Microstructure of the CoCrFeNiMnV_x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) High Entropy Alloys // *TMS2015 Supplemental Proceedings, 2015*, DOI: 10.1002/9781119093466.ch140.
18. Wang Zhi-hui, Qin Xiao-ting, He Ding-yong, Cui Li, Jiang Jian-min, Zhou Zheng. Microstructure of CoCrFeMnNiC_x High entropy alloy prepared by plasma cladding // *China Surface Engineering*. 2014, v. 27, N 4, p. 64-69.
19. Z. Wu, C.M. Parich, H. Bei. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, v. 647, p. 815-822.
20. D.J. Dyson, B. Holmes. Effect of alloying additions on lattice parameter of austenite // *JISI*. 1970, v. 208, p. 469-474.
21. C.M. Chu, H. Huang, P.W. Kao, D. Gan. Effect of alloying chemistry on the lattice constant of austenitic Fe-Mn-Al-C alloys // *Scripta Metall.* 1994, v. 30, p. 505-508.
22. Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*. М.: «Металлургия», 1976, 560 с.
23. U.F. Kocks, H. Mecking. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case // *Progress in Materials Science*. 2003, v. 48, p. 171-273.

Статья поступила в редакцию 13.07.2016 г.

МІКРОСТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

CoCrFeMnNiV_{0,25}C_{0,175} І CrFe₂MnNiV_{0,25}C_{0,175}

М.А. Тихоновський, О.С. Тортіка, І.В. Колодій, П.І. Стоєв, Т.Ю. Рудичева,
Н.С. Березна, І.Г. Танцюра, З.І. Колупаєва, І.К. Мельников

Досліджено вплив добавок ванадію і вуглецю на мікроструктуру, фазовий склад, параметри решітки та механічні властивості високоентропійних сплавів CoCrFeNiMn і CrFe₂MnNi, які представляють собою тверді розчини з ГЦК-граткою. Показано, що легування зазначеними елементами призводять до формування в обох сплавах двофазної доєвтектичної мікроструктури. Евтектична складова мікроструктури складається з ГЦК-матриці і карбіду типу Cr₇C₃. Формування такої мікроструктури призводить до підвищення межі плинності в 2,5–3 рази при збереженні досить високої пластичності (більше 60% при випробуваннях на стиснення). Передбачається, що безкобальтові сплави на основі CrFe₂MnNi можуть бути перспективними в якості радіаційно стійких матеріалів для ядерної енергетики.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH ENTROPY ALLOYS

CoCrFeMnNiV_{0,25}C_{0,175} AND CrFe₂MnNiV_{0,25}C_{0,175}

M.A. Tikhonovsky, A.S. Tortika, I.V. Kolodiy, P.I. Stoev, T.Y. Rudycheva,
N.S. Berezhnaya, I.G. Tantsjura, Z.I. Kolupaeva, I.K. Melnikov

The effect of vanadium and carbon additions on microstructure, phase composition, lattice parameters and mechanical properties of CoCrFeNiMn and CrFe₂MnNi high entropy alloys was studied. It is shown that doping of these elements lead to the formation of two-phase hypoeutectic microstructure in both alloys. The eutectic component of microstructure consists of fcc matrix and Cr₇C₃ type carbide. Formation of such microstructure increases the yield strength in 2.5–3 times, while ductility maintains at a sufficiently high level (more than 60% during the compression test). It is expected that “non-cobalt” CrFe₂MnNi-based alloys can be perspective materials for nuclear power as a radiation-resistant materials.