

# ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ.

Семенюк А. О.<sup>\*</sup>, Поволяева Е. А., Салищев Г. А., Жеребцов С. В., Степанов Н. Д.  
Федеральное Государственное Автономное Образовательное Учреждение  
Высшего Образования «Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), г. Белгород  
*\*Email: semenyuk@bsu.edu.ru*

**Аннотация.** Исследовано влияние деформационно-термической обработки на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава  $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$  легированного азотом (0 и 1 ат.%). В литом состоянии в сплаве  $Fe_{40}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}$  наблюдается выделение сигма фазы, тогда как добавление азота приводит формированию однофазной ГЦК структуры. Легирование азотом способствует увеличению, как прочности, так и пластичности. При криогенной температуре испытания прочность сплавов повышается. После деформационно-термической обработки в сплаве  $Fe_{40}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}$  формируется двухфазная структура – матричная ГЦК и сигма фаза, причем объем сигма фазы уменьшается с ростом температуры отжига. После отжига при температуре 700°C в сплаве  $Fe_{39}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_1$  выделяются нитриды типа  $M_2N$ , однако при других температурах сплав имел однофазную ГЦК структуру. Обсуждаются взаимосвязи между структурой и механическим поведением сплавов.

## Введение

Развитие промышленности требует использования новых материалов, превосходящих по свойствам используемые сейчас. В последнее время перспективным подходом для получения сплавов с высокими механическими свойствами, например, при криогенной температуре, является использование концепции высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов). Под ВЭСами обычно понимаются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в приблизительно равных концентрациях. На данный момент ВЭСы привлекают к себе огромное внимание материаловедов благодаря своим уникальным физико-механическим свойствам, включая высокую прочность, пластичность, твердость, вязкость разрушения, коррозионную стойкость и др [1-4].

Среди множества композиций ВЭСов повышенное внимание уделяется сплавам с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn, зачастую такие сплавы обладают хорошей комбинацией прочности и пластичности [5].

Современный подход в разработке ВЭСов предполагает варьировать содержание каждого элемента для достижения необходимых свойств. Например, сплав CoCrNi обладает лучшей прочностью и ударной вязкостью при криогенной температуре по сравнению со сплавом CoCrFeNiMn [6]. Среди всех изученных композиций сплав Fe<sub>40</sub>Mn<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> (в ат.%) особенно интересен, как однородный твердый раствор с впечатляющими механическими свойствами [7]. Тем не менее прочность при комнатной температуре этого сплава не высока.

Также было установлено, что легирование элементами внедрения, такими как азот, может привести к значительному упрочнению без потери пластичности [8]. Еще одним эффективным способом повышения прочности является деформационно-термическая обработка в виде прокатки с последующим отжигом. Прокатка сплавов при комнатной температуре обеспечивает высокую прочность, однако пластичность при этом ограничена. Постдеформационный отжиг приводит к повышению пластичности, в результате такой деформационно-термической обработки можно получить как высокую прочность, так и высокую пластичность [9-10].

### **Методы исследований**

Высокоэнтропийные сплавы Fe<sub>40-x</sub>Mn<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>Co<sub>10</sub>N<sub>x</sub> (x = 0; 1.0 ат. %) были получены методом вакуумной индукционной плавки. Далее сплавы будут обозначаться как N0 и N1, соответственно. После литья сплавы подвергались холодной прокатке до степени деформации 80%. После прокатки образцы отжигались в муфельной печи в интервале температур 700 - 1000°C в течение 1 часа.

Механические испытания на растяжение полученных сплавов проводили на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5882 при комнатной и криогенной температурах. Исследования микроструктуры сплавов проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе Quanta 600 FEG и просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

### **Результаты исследований**

Сплав N0 в литом состоянии имел двухфазную структуру: матричную ГЦК фазу, по границам которой в виде тонких включений располагалась вторая фаза. Методом просвечивающей электронной микроскопии вторая фаза была идентифицирована как сигма фаза.

Добавление 1.0 % азота привело к растворению сигма фазы и увеличению среднего размера зерен с 42 мкм до 100 мкм, для сплавов N0 и N1, соответственно.

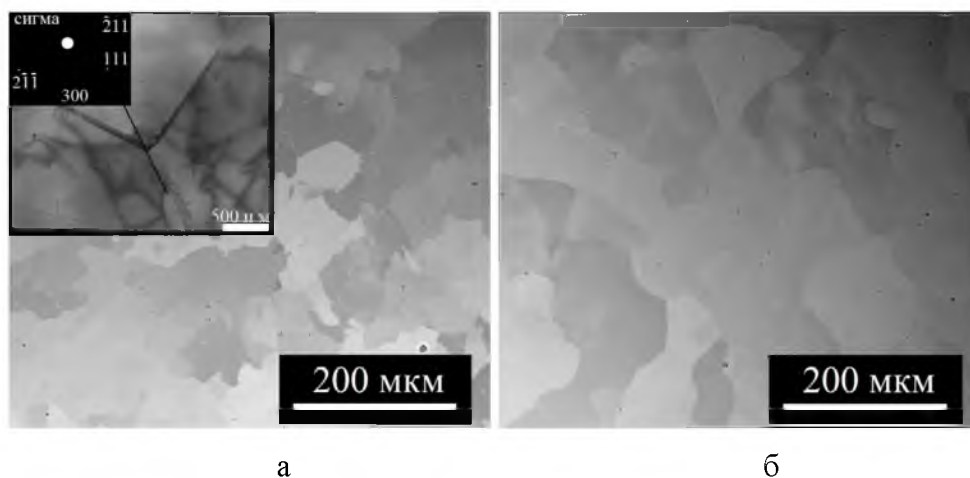


Рис. 1. Микроструктуры сплава  $Fe_{40-x}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_x$  после литья N0 (а); N1 (б)

Базовый (не содержащий азота) сплав в литом состоянии при комнатной температуре имел низкий предел текучести (168 МПа) при относительном удлинении 63%. Легирование азотом способствовало, как увеличению прочности (предел текучести составил 351 МПа), так и увеличению пластичности до 82%. Снижение температуры испытания привело к упрочнению сплавов. Так, пределы текучести сплавов N0 и N1 составляли 320 МПа и 1030 МПа, соответственно. Однако пластичность сплавов снизилась. Сплав N0 разрушился после 44% деформации, а сплав N1 - после 2% деформации.

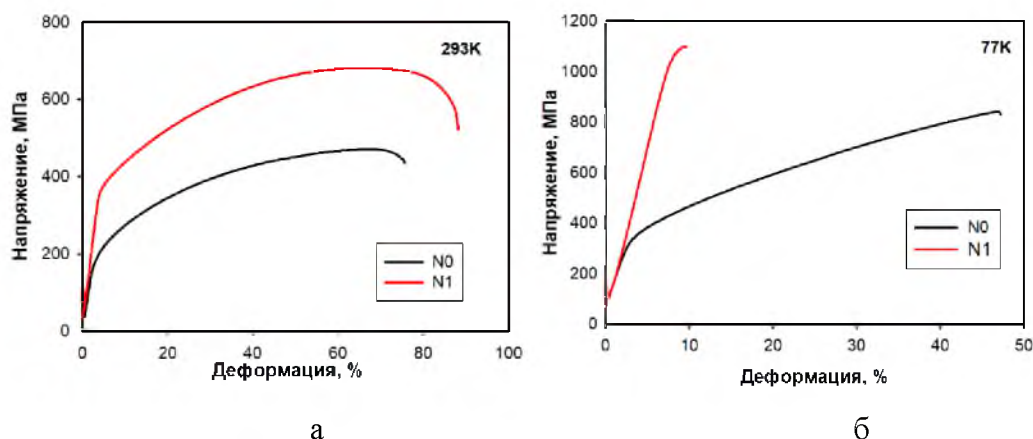


Рис. 2. Кривые напряжение – деформация сплава  $Fe_{40-x}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_x$  после литья при температурах испытания 293К (а) и 77К (б)

После прокатки в сплавах формировалась деформированная однофазная ламельная структура. Проведение отжига привело к развитию статической рекристаллизации. Данный процесс сопровождался появлением новых равноосных зерен с многочисленными двойниками отжига. В сплаве N0 сигма фаза выделялась во всем температурном интервале отжига. Ее морфология и объемная доля сильно зависели от температуры отжига. Так, при низких температурах 700 – 800°C сигма фаза располагается непрерывной сеткой по ориентированным в направлении прокатки границам ламелей, сформировавшихся при пластической деформации. При более высоких температурах (900-1000°C) сигма фаза имела вид отдельных, близких к равноосным частиц. Объемная доля сигма фазы снижалась с 26,3 до 1% при увеличении температуры отжига от 700 до 1000°C. Напротив, размер рекристаллизованных ГЦК зерен увеличивался от 3 мкм после отжига при температуре 700°C до 20 мкм – при температуре 1000°C.

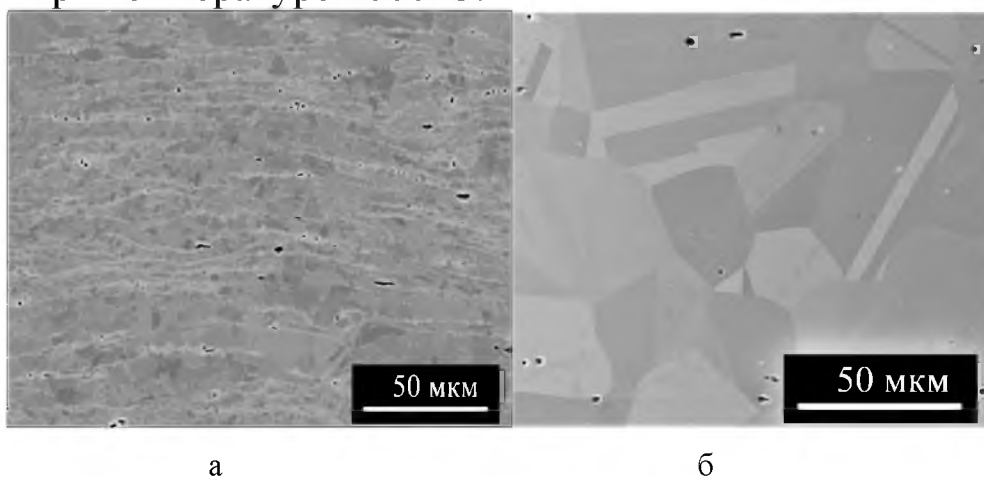


Рис. 3. Микроструктура сплава Fe40Mn40Cr10Co10 после прокатки и отжига при температурах 700°C (а); 1000°C (б) в течение 1 часа.

В легированном азотом сплаве (N1) после деформационно-термической обработки при температуре 700°C были обнаружены тонкие включения сигма фазы, ориентированные вдоль направления прокатки. Необходимо отметить, что при температуре отжига 700°C выделялась третья фаза, которая располагалась, как по границам, так и в теле зерен, в виде черных сферических частиц. Методом просвечивающей электронной микроскопией было установлено, что эти частицы нитриды типа  $M_2N$ . Отжиг при других температурах не приводил к выделению дополнительных фаз. Размер зерен

увеличивался с ростом температуры отжига с 2,5 мкм при 700°C до 15,6 мкм при 1000°C.

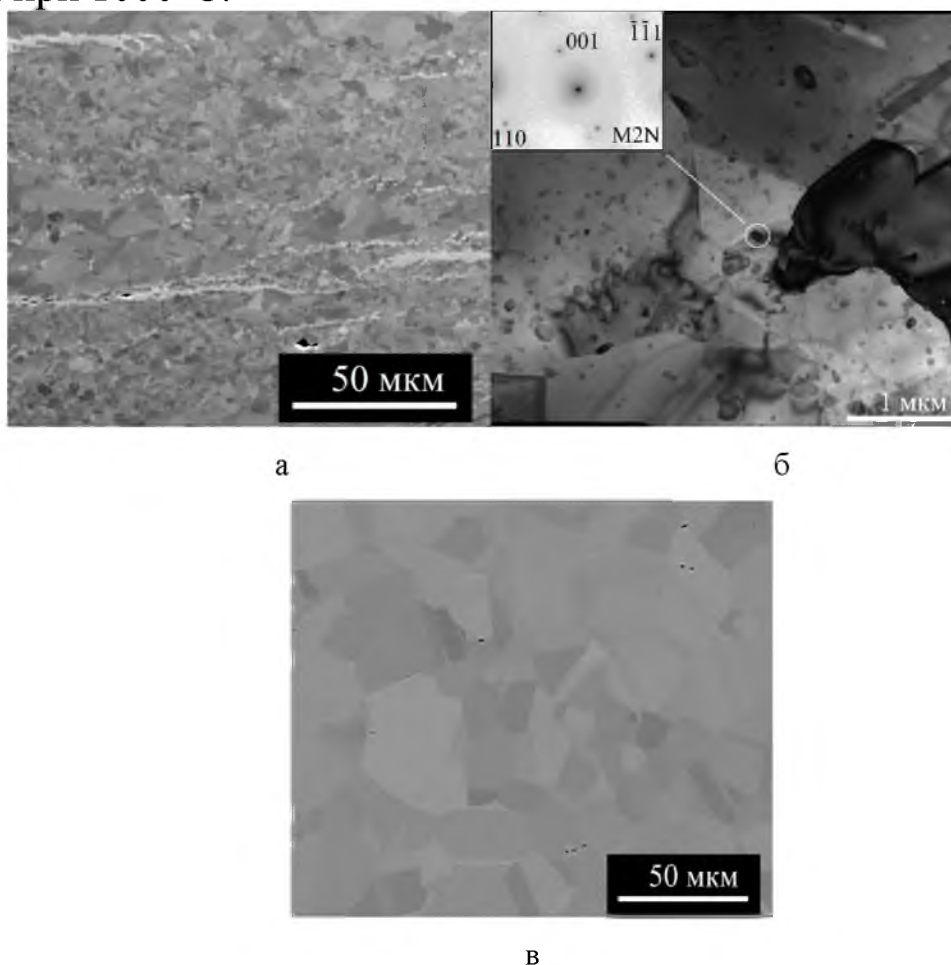


Рис. 4. Микроструктуры сплава  $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}\text{N}_1$  после прокатки и отжига при температурах 700°C (а, б); 1000°C (в) в течение 1 часа.

Механическое поведение сплавов при комнатной температуре после прокатки и отжига сильно зависели от условий (температуры) обработки. Наблюдалось очевидное понижение прочности и повышение пластичности с ростом температуры отжига. Например, после отжига при температуре 700°C пределы текучести составляли 650 МПа в сплаве N0 и 735 МПа в N1, однако пластичность сплавов не превышала 1%. Повышение температуры отжига до 1000°C приводило к снижению прочности в сплаве N0 до 197 МПа, а в сплаве N1 до 192 МПа и росту относительного удлинения до 85% и 61% соответственно.

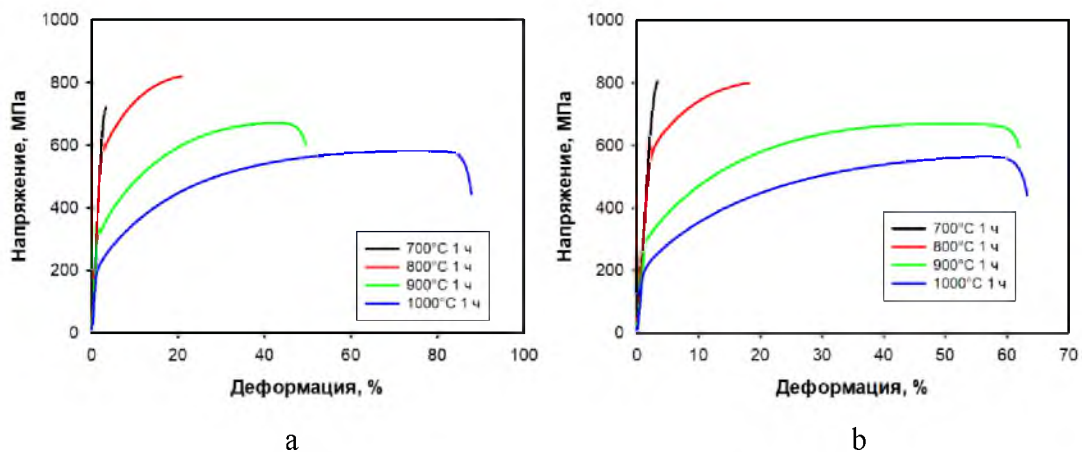


Рис. 5. Кривые напряжение – деформация после прокатки и отжига сплавов N0 (а) и N<sub>1</sub> (б) при температуре испытания 293К

Снижение температуры испытания до криогенной способствовало значительному упрочнению, причем легированный сплав оказался намного прочней. Пределы текучести составили 523 МПа в сплаве N0 и 1269 МПа в сплаве N1. Стоит отметить, что сплав с азотом разрушился при напряжении 1289 МПа (степень деформации составила 1,5%). В то время как в нелегированном сплаве деформационное упрочнение привело к достижению предела прочности 1127 МПа и удлинения до разрушения 38%.

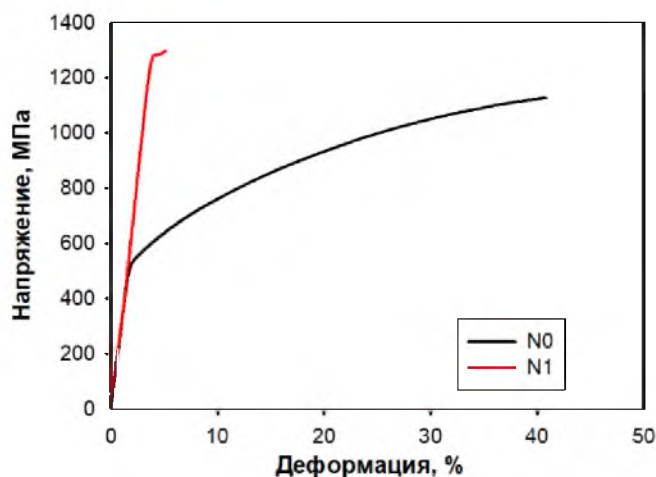


Рис. 6. Кривые напряжение – деформация сплавов Fe<sub>40-x</sub>Mn<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>Co<sub>10</sub>N<sub>x</sub> после прокатки и отжига при температуре 900°С в течение 1 часа при температуре испытания 77К

## Выводы

В литом состоянии сплав Fe<sub>40</sub>Mn<sub>40</sub>Cr<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> имел двухфазную структуру, состоящую из матричной ГЦК фазы и выделений сигма

фазы. Легирование азотом сплава  $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}\text{N}_1$  приводит к исчезновению сигма фазы. Добавка азота также обеспечивает повышение как прочности, так и пластичности при комнатной температуре. Снижение температуры испытания приводит к повышению прочности в обоих сплавах, и некоторому росту пластичности в сплаве без азота и резкому охрупчиванию сплава с азотом.

Деформационно-термическая обработка, заключающаяся в холодной прокатке до 80% деформации и часового отжига при температурах 700-1000°C, приводит к выделению сигма фазы в сплаве  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ . В легированном азотом сплаве при отжиге при температуре 700°C выделяются сигма фаза и нитриды. При более высоких температурах отжига сплав  $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}\text{N}_1$  имеют однофазную ГЦК структуру. Прочность сплавов при комнатной температуре снижается, а пластичность увеличивается при повышении температуры отжига. При этом добавка азота не оказывает заметного влияния на свойства. При криогенной температуре сплав  $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}\text{N}_1$  после прокатки и отжига при 900°C разрушался хрупко, тогда как сплав без азота имел одновременно высокую прочность и пластичность.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение № 18-19-00003) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ"*

#### Литература

1. J. 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, *Adv. Eng. Mater.* 6, (2004), pp. 299-303+274, doi:10.1002/adem.200300567.
2. D. B. Miracle, M.-H. Tsai, O. N. Senkov, V. Soni, R. Banerjee, Refractory high entropy superalloys (RSAs), *Scripta Mater.*, 187, () pp. 445-452, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.048.
3. F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Acta Mater.* 61, (2013), pp. 5743–5755, doi:10.1016/j.actamat.2013.06.018.
4. F. Otto, N.L. Hanold, E.P. George, Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries, *Intermetallics.* 54 (2014). doi:10.1016/j.intermet.2014.05.014.
5. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 375, (2004), pp. 213-218, doi:10.1016/j.msea.2003.10.257.
6. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K.V.S. Thurston, H. Bei, Z. Wu, E.P. George, R.O. Ritchie, Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures., *Nat. Commun.* 7, (2016), 10602, doi:10.1038/ncomms10602.

7. Y. Deng, C. C. Tasan, K. G. Pradeep, H. Springer, A. Kostka, D. Raabe, Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy, *Acta Mater.* 94, (2015) pp. 124-133, doi:10.1016/j.actamat.2015.04.014.
8. M. Klimova, D. Shaysultanov, A. Semenyuk, S. Zherebtsov, G. Salishchev, N. Stepanov, Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy room and cryogenic temperatures, *J. Alloys Compd.*, 849, (2020), 156633, doi:10.1016/j.jallcom.2020.156633.
9. G.D. Sathiaraj, P.P. Bhattacharjee, Effect of starting grain size on the evolution of microstructure and texture during thermo-mechanical processing of CoCrFeMnNi high entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, (2015), doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.009.
10. A. Semenyuk, M. Klimova, D. Shaysultanov, G. Salishchev, S. Zherebtsov, N. Stepanov, Effect of nitrogen on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy after cold rolling and subsequent annealing, *J. Alloys Compd.*, (2021), 888, 161452, doi:10.1016/j.jallcom.2021.161452.