

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

Семенюк А. О. *, Поволяева Е. А., Салыщев 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 Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ (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_{40-x}Mn₄₀Cr₁₀Co₁₀N_x (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.

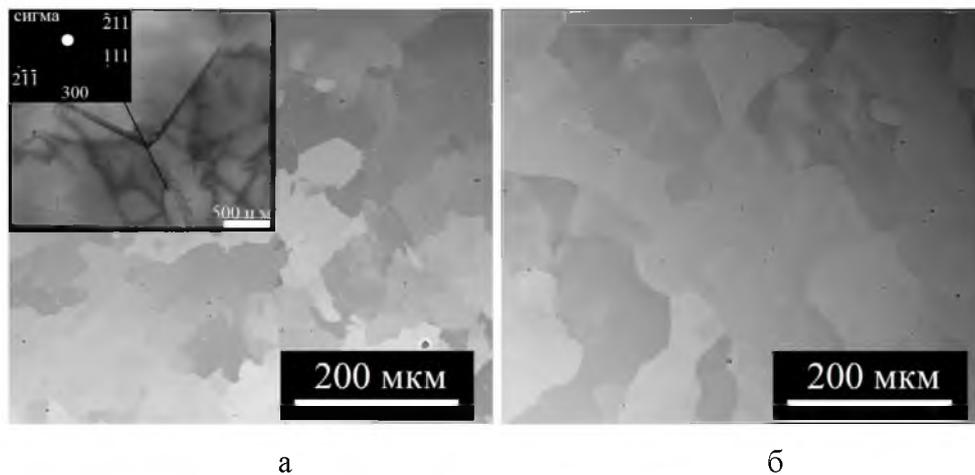


Рис. 1. Микроструктуры сплава $Fe_{40-x}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_x$ после литья N0 (а); N1 (б)

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.

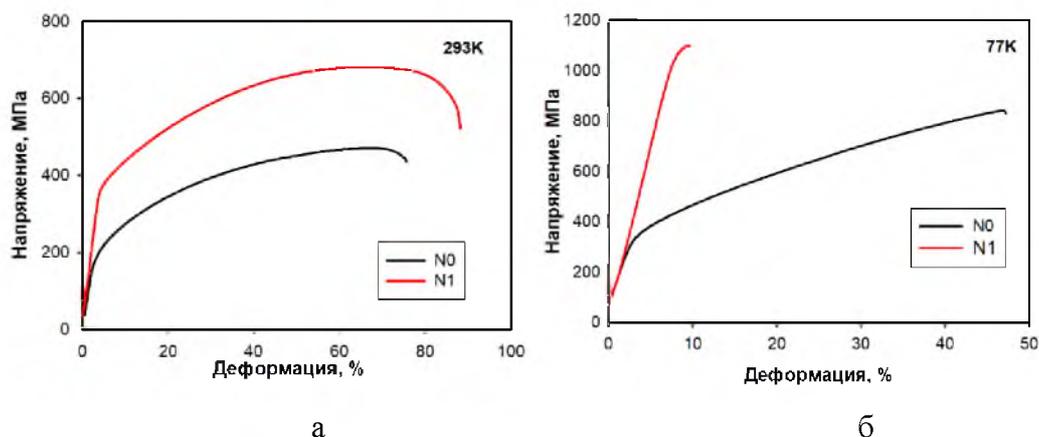


Рис. 2. Кривые напряжение – деформация сплава $Fe_{40-x}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_x$ после литья при температурах испытания 293К (а) и 77К (б)

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.

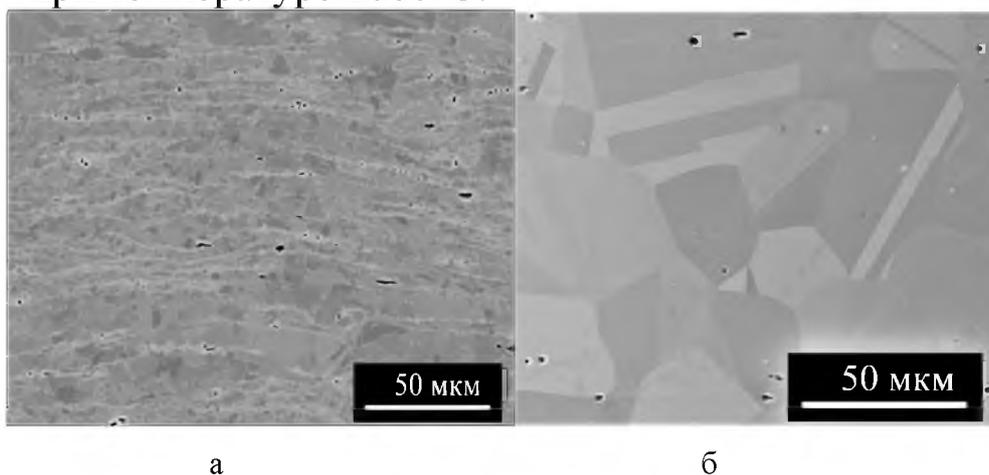


Рис. 3. Микроструктура сплава Fe40Mn40Cr10Co10 после прокатки и отжига при температурах 700°C (а); 1000°C (б) в течение 1 часа.

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.

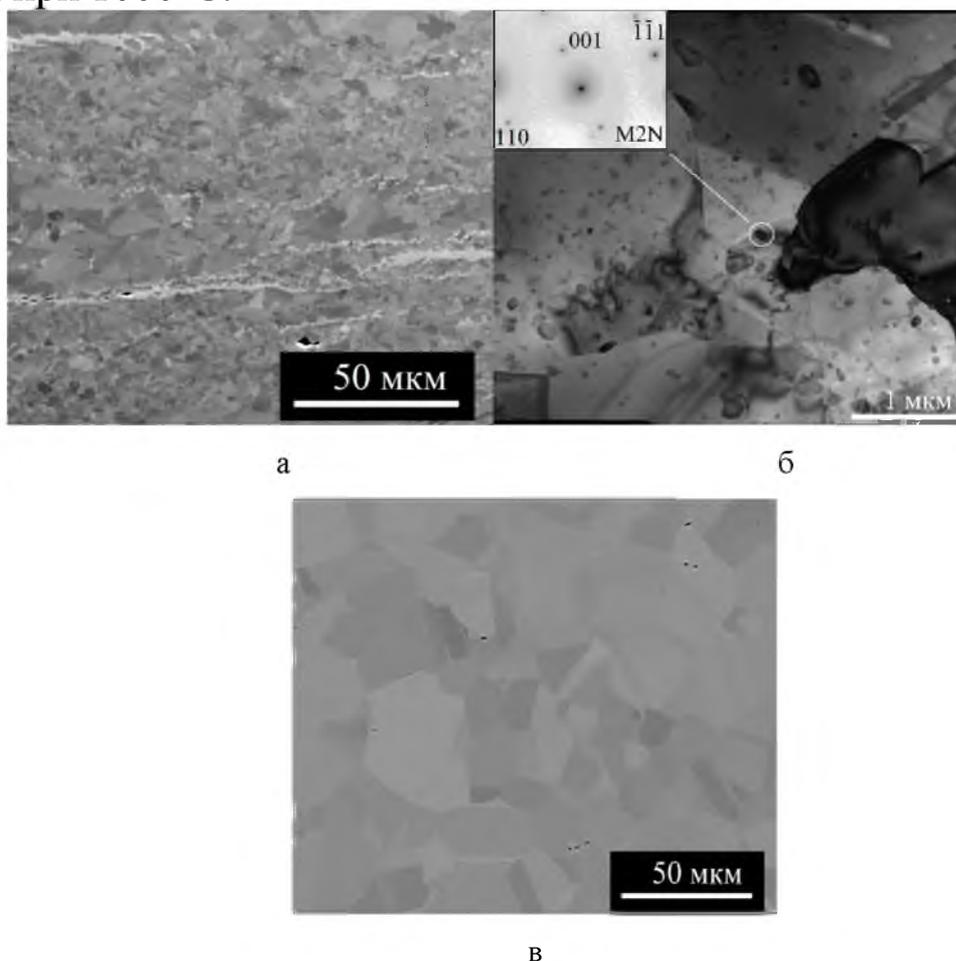


Рис. 4. Микроструктуры сплава $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}\text{N}_1$ после прокатки и отжига при температурах 700°C (а, б); 1000°C (в) в течение 1 часа.

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.

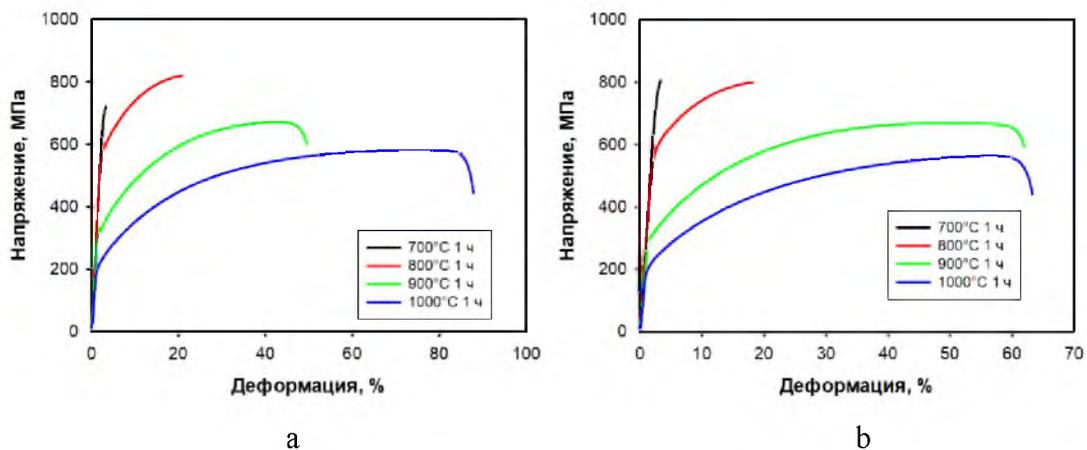


Рис. 5. Кривые напряжение – деформация после прокатки и отжига сплавов N0 (а) и N₁ (б) при температуре испытания 293К

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%.

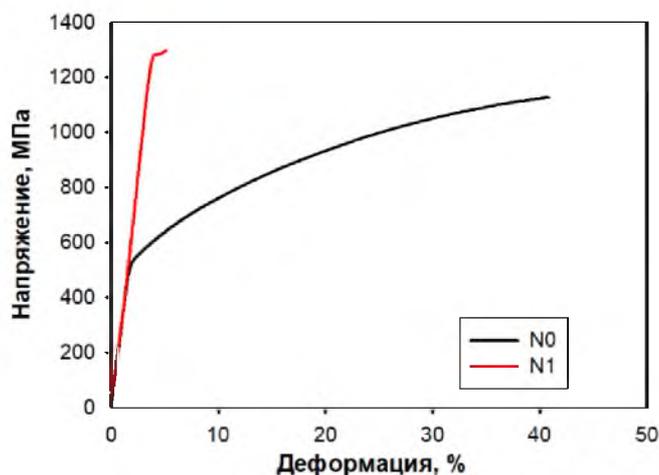


Рис. 6. Кривые напряжение – деформация сплавов Fe_{40-x}Mn₄₀Cr₁₀Co₁₀N_x после прокатки и отжига при температуре 900°C в течение 1 часа при температуре испытания 77К

Выводы

В литом состоянии сплав Fe₄₀Mn₄₀Cr₁₀Co₁₀ имел двухфазную структуру, состоящую из матричной ГЦК фазы и выделений сигма

фазы. Легирование азотом сплава $Fe_{39}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_1$ 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 $Fe_{40}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}$. В легированном азотом сплаве при отжиге при температуре 700°C выделяются сигма фаза и нитриды. При более высоких температурах отжига сплав $Fe_{39}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_1$ 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 $Fe_{39}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}N_1$ 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.