

УДК 620.178.152:669.265.295

**М. В. Карпець\***, **О. М. Мисливченко\*\***, **М. О. Крапівка,**  
**В. Ф. Горбань, О. С. Макаренко, В. А. Назаренко** (м. Київ)

\*karp@ipms.kiev.ua

\*\*zvyagina-47@yandex.ru

## **Вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру і механічні властивості високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu**

*Досліджено деформацію багатокомпонентного високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu. За допомогою рентгенівської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії та мікроіндентування вивчено розподіл елементів, мікроструктуру, фазові перетворення та механічні властивості цього сплаву. Показано, що сплав CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu має великий потенціал для зміцнення під час холодної пластичної деформації.*

**Ключові слова:** високоентропійний сплав, деформація, механічні властивості.

### **ВСТУП**

Металеві багатокомпонентні високоентропійні сплави – новий і перспективний клас матеріалів [1–3]. Підвищений інтерес багатьох вчених виникає до високоентропійних сплавів завдяки їх високим механічним та технологічним властивостям, можливості регулювати в широких межах співвідношення міцності та пластичності. Високоентропійні сплави (ВЕС) містять не менше п'яти елементів, при цьому концентрація кожного елемента повинна знаходитися у межах від 5 до 35 % (ат). Важливо відмітити, що при правильному підборі компонентів виникає можливість отримувати тверді розчини заміщення, незважаючи на велику кількість елементів. Такі сплави мають високу ентропію змішування, що приводить до мінімізації вільної енергії Гіббса. Понижена вільна енергія сплаву забезпечує стійкість твердого розчину при наступній термообробці.

Високі механічні властивості у ВЕС виникають завдяки наступним факторам:

– суттєвому спотворенню кристалічної ґратки, що виникає внаслідок наявності різнорідних атомів елементів з різною електронною будовою, розмірами та термодинамічними властивостями, що сприяє значному твердорозчинному зміцненню та стабільності властивостей;

– сповільненій дифузії атомів і їх кооперативному переміщенню, що забезпечує стабільність фазового складу при термообробці і ускладнює розпад твердого розчину та формування нових фаз.

– взаємодії різнорідних атомів елементів, які утворюють зв'язки, у тому числі і гібридні в кристалічній ґратці твердого розчину, що фактично забезпечує композиційний ефект зміцнення у сплаві на атомарному рівні.

Можна очікувати, що високоентропійні сплави будуть мати високі не тільки механічні, а й пластичні властивості, оскільки прості тверді розчини є більш

пластичними у порівнянні з інтерметалідами та іншими складними фазами, що виникають в легованих сталях та сплавах [4–6].

В даній роботі представлено результати комплексного дослідження текстури, структури, фазового складу та механічних властивостей високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu, отриманого електродуговою плавкою та деформованого прокаткою на 50, 70, 80, 90, 98 % при кімнатній температурі (зразки 50D, 70D, 80D, 90D, 98D відповідно). Початкова товщина зразка для прокатки дорівнювала 5 мм, кінцева після прокатки – 0,07 мм.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сплав CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu отримували у модернізованій вакуумній дуговій печі МФІ-9-3 плавленням шихти масою 100 г в атмосфері очищеного аргону за допомогою невитратного вольфрамового електроду на мідній водоохолоджуваній подині. Отриманий злиток переплавлявся 6–7 разів для гомогенізації складу, після чого охолоджувався безпосередньо на подині зі швидкістю близько 100 К/с.

Прокатка литого металу відбувалася на стані ДУО-500 при кімнатній температурі зі ступенем деформації за один прохід не більше 10 %. Рентгенографічні дослідження проводили в монохроматичному CuK $\alpha$  випромінюванні на дифрактометрі Ultima IV (“Rigaku”, Японія). В якості монохроматора використано установлений на дифрагованому пучку монокристал графіту; для формування первинного паралельного пучка рентгенівських променів застосовано багатопараболічне дзеркало. Даний прилад оснащено автоматичною системою юстування, що значно підвищує точність проведеного експерименту.

Дифрактограми знімали методом покрокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta = 35^\circ\text{--}85^\circ$ . Крок сканування складав  $0,05^\circ$ , час експозиції в кожній точці – 2 с. Обробку дифрактограм виконували за допомогою програми PowderCell 2.4 для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних складових. При повнопрофільному аналізі дифракційних картин враховували наявність текстури в зразках за допомогою моделі March-Dollase [7]. Поправку до значення інтенсивності будь-якого максимуму  $hkl$ , в відповідності з указаною моделлю, вводили за допомогою ефективного множника повторюваності  $M_{hkl}$ :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m (\tau^2 \cos^2 \varphi_i + \tau^{-1} \sin^2 \varphi_i)^{-3/2} \quad (1)$$

де  $\tau$  – коефіцієнт текстури;  $m$  – кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин ( $hkl$ );  $\varphi$  – найменше значення кута з нормаллю до даної площини ( $hkl$ ),  $i$  заданим вектором текстури. Відповідно до виразу (1) при відсутності текстури  $\tau = 1$ , при  $0 < \tau < 1$  значення  $M_{hkl} > 1$  і інтенсивність максимуму  $hkl$  стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком.

Мікроструктурні дослідження здійснювали з використанням растрової електронної мікроскопії (Superprobe-733) з роздільною здатністю до 7 нм. Низькотемпературне ( $T = 293$  К) автоматичне мікроіндентування (прилад Мікрон-гама) проводили пірамідкою Берковича за методикою [8], визначали мікротвердість  $H_{IT}$  та контактний модуль пружності (модуль Юнга)  $E$ .

### РЕЗУЛЬТАТИ

При виборі складу ВЕС виходили з того, що найбільшу здатність до деформування мають тверді розчини на основі ГЦК-ґратки. Особливістю твердих

розчинів на базі еквіатомних високоентропійних сплавів є те, що стійкість різних кристалічних модифікацій в них визначається концентрацією валентних ( $s + d$ ) електронів на атом ( $C_{sd}$ ). Так, ОЦК-ґратка виявляється стабільною в діапазоні  $C_{sd} = 4,25-7,2$ , суміш ОЦК + ГЦК-структур – при  $C_{sd} = 7,2-8,2$  [9]. Вище вказаного інтервалу електронної концентрації стійкою є фаза з ГЦК-структурою. Отже, при розробці сплаву обирали елементи з великою кількістю валентних електронів – Co, Ni, Cu (табл. 1) та ті, які мають близькі до них атомні радіуси і подібну будову енергетичних підрівнів (розміщені в одному періоді періодичної системи Д. І. Менделєєва) – Cr, Mn, Fe.

**Таблиця 1. Атомний радіус  $R$ , кількість валентних ( $s + d$ ) електронів на атом  $C_{sd}$  і модуль Юнга  $E$  чистих металів та сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$**

Елемент	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Сплав $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ (розраховані значення)
$R, \text{Å}$	1,246	1,300	1,239	1,250	1,245	1,275	1,254
$C_{sd}$ , ел./ат.	6	7	8	9	10	11	8,71
$E$ , ГПа	250	194	210	200	200	125	197

Для розрахунку “теоретичного” модуля пружності  $E$  (модуля Юнга), а також середнього атомного радіусу та електронної концентрації сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  використовували правило суміші (закон Вегарда [10]):

$$E_{\text{розрах}} = \sum c_i E_i; R_{\text{розрах}} = \sum c_i R_i; C_{sd \text{ розрах}} = \sum c_i C_{sd i},$$

де  $c_i$ ,  $R_i$ ,  $C_{sd i}$ ,  $E_i$  – концентрація, % (ат.), атомний радіус, кількість ( $s + d$ ) електронів та модуль пружності  $i$ -го елемента сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  відповідно.

Для досліджуваного сплаву  $C_{sd} = 8,71$  ел./ат. (див. табл. 1) це дає можливість сподіватися, що сплав  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  буде складатися з однофазного ГЦК твердого розчину, який має стійкість до розпаду (оскільки його середня електронна концентрація  $C_{sd} = 8,71$  ел./ат. знаходиться далеко від межі існування ОЦК-фази –  $C_{sd} = 4,25-7,2$  ел./ат.).

На рисунку представлено результати рентгеноструктурного аналізу і мікроструктури сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  в литому стані та після прокатки на різні ступені деформації. Фазовий склад сплаву в литому стані – це два ГЦК твердих розчини, які відрізняються один від одного лише періодом ґратки. Таке розшарування ГЦК твердого розчину на дві складові характерне для систем, які мають сильно ліквуючий елемент. В даному випадку це мідь, яка має значення ентальпії змішування з іншими елементами цієї системи, що дорівнює 7,8 кДж/моль. На основі міді утворюється нова фаза ГЦК1 з більшим періодом ґратки із-за більшого розміру атомів міді. В усіх зразках фазовий склад якісно залишається незмінним (це ГЦК1 та ГЦК2 тверді розчини), змінюється лише співвідношення фаз та періоди кристалічних ґраток (табл. 2). Згідно експериментальних даних, зі збільшенням величини деформації збільшується кількість ГЦК2-фази, яка має менший період ґратки. Отже, під час деформації відбувається ущільнення початкової “розрихленої” кристалічної ґратки сплаву і домінуючою стає ГЦК2-фаза, період якої більш близький до теоретично розрахованого (див. табл. 2). Варто відмітити, що теоретично розрахований період ґратки, який було обчислено з використанням значення середнього атомного радіусу атомів сплаву (див. табл. 1), для даного ВЕС виявився меншим від визначеного за допомогою дифрактометрії. Слід

відзначити, що теоретично розрахований модуль пружності (див. табл. 1) завжди вищий від його експериментального значення, так як максимальні сили зв'язку між атомами ніколи не реалізуються, оскільки ґратка сильно спотворена і більшість атомів зміщенні з її вузлів.

**Таблиця 2. Механічні властивості сплаву, кількісний фазовий склад, періоди Ґраток та коефіцієнти текстури фаз**

Зразок	Механічні властивості		ҐЦК1			ҐЦК2			$a_{\text{теор}}$ , нм
	$H_{\text{T}}$ , ГПа	$E_{\text{експ}}$ , ГПа	% (за масою)	$a_{\text{експ}}$ , нм	$\tau^*$	% (за масою)	$a_{\text{експ}}$ , нм	$\tau^*$	
литий	2,6	119	36,5	0,3633	(0,50) <sub>200</sub>	63,5	0,3597	(0,58) <sub>200</sub>	0,3557
50D	4,5	123	12,6	0,3635	(0,39) <sub>200</sub>	87,4	0,3589	(0,54) <sub>200</sub>	
70D	4,6	151	12,4	0,3641	(0,47) <sub>200</sub>	87,6	0,3598	(0,61) <sub>200</sub>	
80D	5,5	131	11,6	0,3635	(0,35) <sub>220</sub>	88,4	0,3586	(0,46) <sub>220</sub>	
90D	6	155	11,4	0,3634	(0,30) <sub>220</sub>	88,6	0,3595	(0,37) <sub>220</sub>	
98D	6,1	151	10,0	0,3633	(< 0,1) <sub>220</sub>	90,0	0,3596	(< 0,1) <sub>220</sub>	

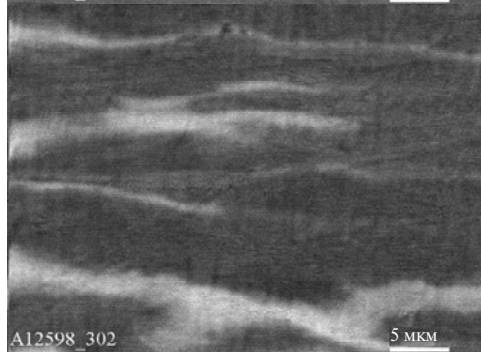
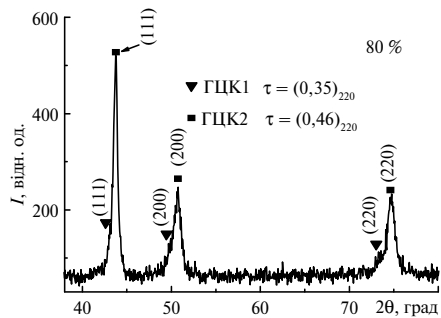
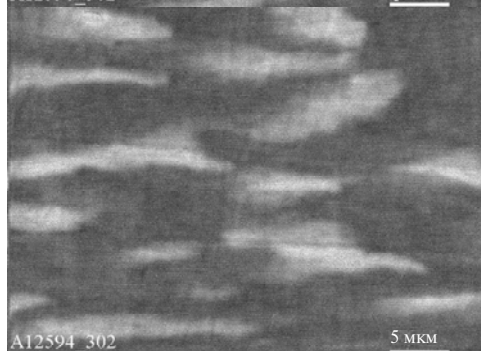
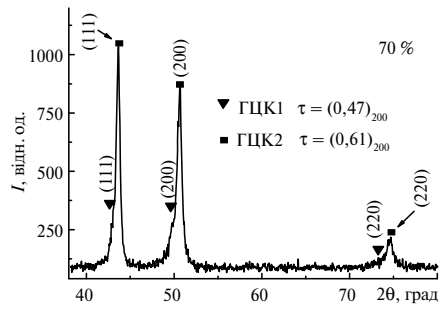
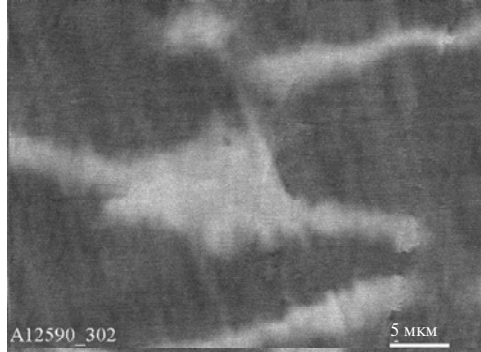
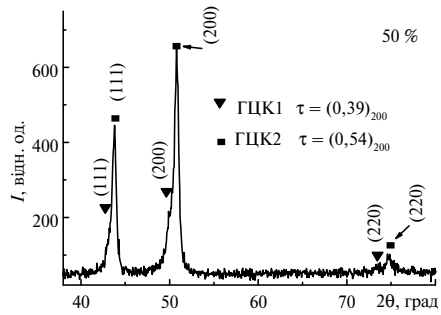
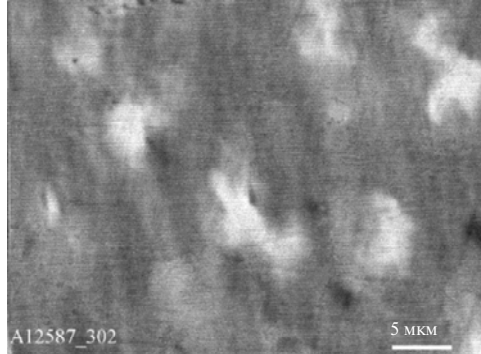
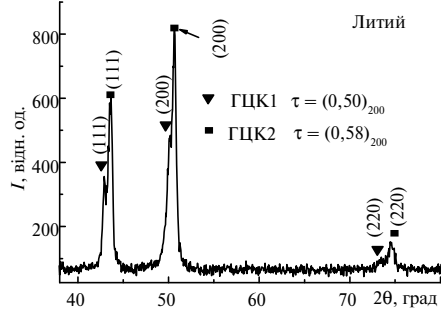
\* Коефіцієнт та вісь текстури.

Особливістю дифракційної картини зразка 98D є відсутність інтерференційного максимуму з індексами 200. Цей факт обумовлено сильною текстурованістю даного зразка з віссю текстури [220] ( $\tau < 0,1$ ) після його прокатки зі ступенем деформації 98 %. Такий вид дифрактограми знижує точність визначення співвідношення фаз і періодів їх Ґраток методами рентгенівської дифрактометрії. Також, як видно з табл. 2, сплав CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu зміцнюється холодною пластичною деформацією; твердість після 98 % деформації зростає більше ніж вдвічі у порівнянні з литим. Основною причиною зміцнення може бути утворення вакансій, дислокацій, двійників та субзеренної структури. Більш детальна відповідь на це питання потребує подальшого дослідження з використанням просвічуючої електронної мікроскопії.

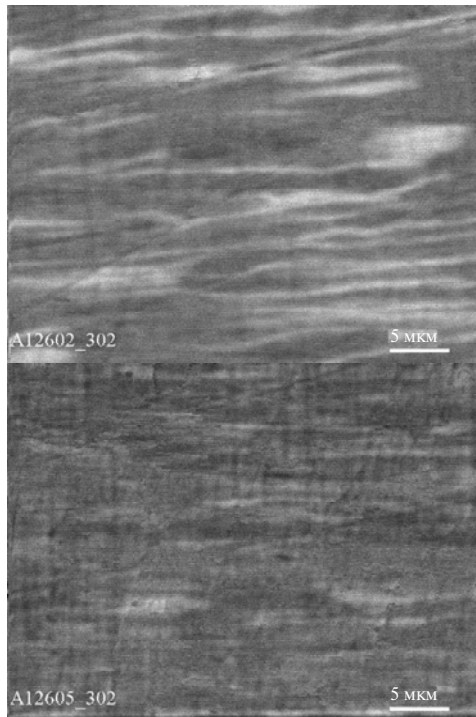
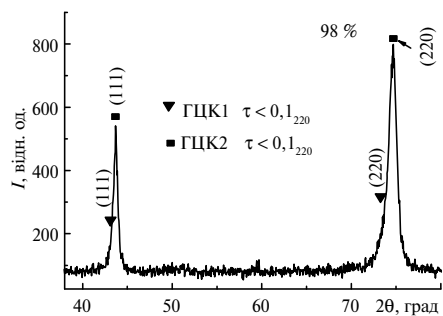
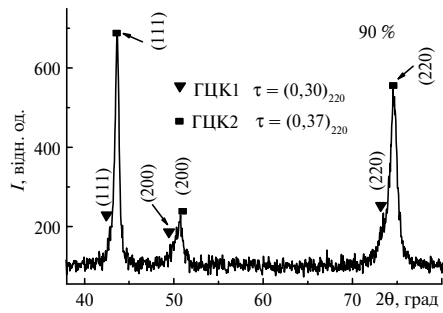
З літературних даних [11] відомо, що напрям та ступінь текстурованості зразка залежить від величини, способу деформації та структури матеріалу. Так, при холодній прокатці чистих металів, які мають Ґратку ґранецентрованого кубу, зерна орієнтуються так, що в площині листа встановлюється діагональна площина (110). У відповідності до даних табл. 2, ВЕС також підпорядковуються цій закономірності, оскільки під час прокатки зі ступенем деформації 50 и 70 % поступово зникає текстура лиття з віссю текстури [200] (відповідні коефіцієнти текстури збільшуються) і на рентгенограмах зразків 80D, 90D, 98D з'являється та збільшується текстура прокатки з віссю текстури [220] (відповідні коефіцієнти текстури зменшуються).

Всі зображення структур отримані у зворотнорозсіяних електронах в режимі COMPO (контраст по атомному номеру). Сплав в литому стані (рисунок) має світлі області з розмірами від 5 до 10 нм на темному фоні. Враховуючи кількісне співвідношення ҐЦК1- та ҐЦК2-фази, можна припустити, що світла область відповідає ҐЦК1, а темна – ҐЦК2. Оскільки найвищий атомний номер серед компонентів сплаву CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu має мідь, то фаза ҐЦК1 суттєво збагачена нею. Під час пластичної деформації відбувається

дифузія однієї фази в іншу. Поступово фаза ГЦК1 витягується і відбувається розмиття її меж. Мікроструктура сплаву, деформованого на 98 %, вже виглядає як однорідний розчин.



Рентгенівські дифрактограми і відповідні мікроструктури сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  в литому стані та після прокатки на різних ступенях деформації.



Продовження.

## ВИСНОВОК

Фазовий склад сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  в литому стані складається з двох фаз на основі ГЦК твердих розчинів, які відрізняються періодом Гратки. Утворення двох фаз з ГЦК-структурою відбувається під час кристалізації внаслідок процесів ліквідації через наявність в сплаві атомів міді. Сплав має здатність до деформування прокаткою до 98 % при кімнатній температурі без додаткових проміжних відпалів, при цьому на утвореній фользі не спостерігається тріщин чи надривів. Результат холодної деформації подібний до гомогенізаційного відпалу – мікроструктура сплаву стає більш однорідною, фази “розчиняються” одна в одній, їх межі поділу розмиваються, відбувається збільшення кількості фази з меншим періодом Гратки і ближчим до теоретично розрахованого за законом Вегарда. Пластична деформація сприяє зростанню мікротвердості і зміні текстури лиття на текстуру прокатки. Вперше показано, що при холодній прокатці у ВЕС  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ , подібно до чистих металів з ГЦК-структурою, виникає текстура прокатки з віссю текстури [220]. Якісно фазовий склад сплаву в процесі прокатки не змінюється і являє собою два ГЦК тверді розчини, а співвідношення між ними змінюється. Отримана фольга товщиною 70 мкм залишається пластичною при кімнатній температурі.

*Исследована деформація багатокомпонентного високоентропійного сплаву  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$ . С допомогою рентгеновської дифрактометрії, растрової електронної мікроскопії та мікроіндентифікації вивчені розподілення елементів, мікроструктура, фазові превращення і механічні властивості цього сплаву. Показано, що сплав  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  має великий потенціал для упрочення во время холодної пластическої деформації.*

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, деформация, механические свойства.

*The deformation of the CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu multicomponent high-entropy alloy has been studied. X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, and microindentation have been used to analyze the distribution of elements, microstructure, phase transformations, and mechanical properties of the CrMnFeCoNi<sub>2</sub>Cu alloy. It has been shown that this alloy has a high potential of hardening in the course of the cold plastic deformation.*

**Keywords:** high-entropy alloy, deformation, mechanical properties.

1. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения. – 2009. – № 18. – С. 140–147.
2. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Высокоэнтропийные литые металлические сплавы эквиатомного состава с повышенными характеристиками жаростойкости и жаропрочности // Материалы 49-й Междунар. конф. “Актуальные проблемы прочности”. – К.: ИМФ НАН Украины, 2010. – С. 250.
3. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Литые многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы в нанокристаллическом состоянии // Материалы II Междунар. конф. “Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина”. – К.: ИМФ НАН Украины, 2010. – С. 3.
4. Горбань В. Ф., Назаренко В. А., Даниленко Н. И. и др. Влияние деформирования на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава Fe<sub>25</sub>Cr<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>15</sub>Al<sub>10</sub> // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 9. – С. 2–6.
5. Tsai Che-Wei, Chen Yu-Liang, Tsai Ming-Hung et al. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi // J. Alloys Comp. 2009. – 486. – P. 427–435.
6. Fu Zhiqiang, Chen Weiping, Fang Sicong et al. Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub> high entropy alloy processed by spark plasma sintering // Ibid. – 2013. – 553. – P. 316–323.
7. Dollase W. A. Correction of intensities for preferred orientation of the March model // J. Appl. Cryst. – 1986. – 19. – P. 267–272.
8. Игнатович С. Р., Закиев И. М. Универсальный микро/нано-индентометр “Микрон-гамма” // Заводская лаборатория. – 2011. – 77, № 1. – С. 61–67.
9. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. – 2013. – 18, № 4. – С. 1938–1940.
10. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // Zeitschrift für Physik. – 1921. – 5. – S. 17–26.
11. Штейнберг С. С. Металловедение. – Свердловск: Гос. науч.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1961. – 600 с.

Національний технічний ун-т України  
“Київський політехнічний ін-т”  
Ін-т проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України

Поступила 20.03.14