

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

*С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Н.И. Даниленко, В.Н. Назаренко
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина*

Исследовано влияние пластической деформации твердых растворов высокоэнтропийных сплавов CrMnFeCoNi₂Cu с ГЦК-решеткой и Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Nb_{12,5}Ta_{12,5} с ОЦК-решеткой на структуру и механические свойства сплавов в интервале температур 77...1123 К. Показано, что, несмотря на высокие характеристики прочности в литом состоянии, данные сплавы деформируются прокаткой при комнатной температуре. В процессе деформации в высокоэнтропийных сплавах происходит формирование наноструктуры, которая существенно повышает характеристики прочности материала. Характер разрушения в исследованных сплавах носит вязкий излом, и они обладают высокими характеристиками прочности и пластичности в исследованном интервале температур 273...1123 К.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых конструкционных и функциональных материалов с высокими прочностными характеристиками для ядерной энергетики является достаточно важной задачей материаловедения. К таким материалам относятся и высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), отличающиеся термодинамической стабильностью механических свойств [1–9]. Отличительной особенностью высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов (ВЭС) является то, что при правильном подборе пяти и более элементов сохраняется возможность получения твердого раствора замещения с ОЦК- или ГЦК-решетками.

Согласно [10, 11] устойчивость различных кристаллических модификаций ВЭС определяется концентрацией валентных ($s+d$)-электронов на атом (C_{sd}). В частности, ОЦК-решетка устойчива в диапазоне $C_{sd} = 4,25...7,2$. Выше электронной концентрации 7,2 эл./ат. устойчивой является фаза с ГЦК-структурой. Решетка, содержащая атомы с разным радиусом, существенно искажается. К особенностям ВЭС можно также отнести необычно высокое упрочнение за счет существенного искажения кристаллической решетки [12, 13], что затрудняет скольжение дислокаций во всем температурном диапазоне до включения механизма диффузионного перемещения. Это выражается в высоком отношении твердости к контактному модулю Юнга (H/E_r). Как показали результаты предварительных исследований [2, 3, 7, 8], большинство высокоэнтропийных сплавов при деформации в интервале температур 20...800 °С разрушается. Наибольшей способностью к деформированию обладают твердые растворы с ГЦК- и ОЦК-решетками и электронной концентрацией менее 5,5 эл./ат.

По мнению некоторых авторов [14], ВЭС могут быть использованы в качестве радиационно стойких конструкционных материалов. В работе [15] указывается, что по уровню воздействия ионного облучения вакуумно-дуговые многоэлементные покрытия (Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta)N наиболее стойкие по сравнению с моноситридами.

Целью данной работы являлись исследования влияния деформирования на механические свойства

и характер разрушения многокомпонентных ВЭС в широком интервале температур.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы изготавливались в вакуумно-дуговой печи МИФИ-9 переплавом шихты массой 100 г в атмосфере очищенного аргона нерасходуемым вольфрамовым электродом на медной водоохлаждаемой подине. Слитки переплавлялись 6–7 раз для гомогенизации состава, и расплав охлаждался со скоростью 80...100 К/с. При выборе состава ВЭС на основе ОЦК-решетки мы исходили из того, что наибольшей способностью к деформированию обладают твердые растворы с электронной концентрацией менее 5 эл./ат. Нами был выбран сплав Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Nb_{12,5}Ta_{12,5}. Данный сплав имеет электронную концентрацию 4,25 эл./ат. и обладает твердостью на уровне 4,1 ГПа при модуле упругости в 85 ГПа. Отношение твердости к приведенному модулю упругости (H/E_r) составляло 0,048. Такое отношение H/E_r характерно для чистых металлов и сплавов в наноструктурном состоянии [16, 17].

В качестве второго сплава был выбран высокоэнтропийный сплав CrMnFeCoNi₂Cu, который в литом состоянии представлял собой твердый раствор на основе ГЦК-решетки с твердостью 2,6 ГПа при модуле упругости в 137 ГПа. Отношение твердости к приведенному модулю упругости (H/E_r) составляло 0,021. Столь существенная разница в соотношениях двух сплавов может быть объяснена более сильным искажением решетки в ОЦК-сплаве, так как разница между атомными радиусами в данном сплаве составляет 11,7% в то время как для ГЦК – 8,1%.

В работе использованы следующие методы исследования и испытания: рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-УМ1 в монохроматическом CuK_{α} -излучении); растровая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализатором INCA (Superprobe-733, диаметр электронного пучка 0,7 нм). Структуру сплавов исследовали с помощью электронного микроскопа JEM-2100F с раздельной способностью 0,1 нм. Микроанализатор INCA позволяет проводить точечный количественный и качественный микроанализы от 5-го до 92-го

элемента, а также строить карты распределения элементов соответственно с программным обеспечением Oxford Instrument. Автоматическое микроиндентирование проводилось на приборе «Микрон-гамма» пирамидой Берковича при нагрузке до 0,3 Н. Определение твердости (H_{IT}) и приведенного модуля упругости (E_r) проводили в соответствии с ISO 14577-2002. Высокотемпературное ($T = 20...900$ °С) индентирование пирамидой Виккерса осуществлялось при нагрузке 1 Н; одноосное растяжение – в интервале температур 77...873 К со скоростью деформации $1 \cdot 10^{-4}$ мм/мин. Прокатку литого металла осуществляли на стане ДУО-500 при комнатной температуре со степенью деформации за один проход порядка 15% до $\varepsilon = 90$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали эксперименты, высокоэнтропийный сплав $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ обладал высокой деформационной способностью и легко выдерживал многократную деформацию на воздухе с разовой степенью 15...20%. Данный сплав был продеформирован на суммарную степень 90% без промежуточных отжигов. Как показали структурные исследования, деформированный материал обладал ячеистой структурой с высокой плотностью дислокаций, однако существенного увеличения характеристик прочности не наблюдалось (табл. 1).

Таблица 1

Механические свойства ($\sigma_{0,2}$, ГПа) литого и прокатанного на 90%, а также характеристики горячей твердости (HV , ГПа) высокоэнтропийного сплава $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ в зависимости от температуры испытаний и структурного состояния

Состояние	$T_{исп}$, К					
	77	240	273	373	673	873
Литой, HV	–	–	3,80	3,60	3,20	2,20
Литой, $\sigma_{0,2}$	–	–	1,18	1,10	0,95	0,45
Прокат, $\sigma_{0,2}$	1,82	1,34	1,22	1,18	1,09	0,47

Из приведенных в таблице данных видно, что деформация сплава $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ несущественно повлияла на характеристики предела текучести во всем исследованном интервале температур. В высокоэнтропийных сплавах, как и в других материалах, при снижении температуры испытаний наблюдается повышение предела текучести, и при температуре испытаний 77 К в исследуемом сплаве $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ он достигает 1,82 ГПа (см. табл. 1). При этом пластичность материала наблюдалась во всем исследованном интервале температур (77...873 К). Характерный излом сплава $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ после испытаний литого материала на разрыв при 273 К показан на рис. 1.

Следует также обратить внимание на высокий уровень упругой деформации, присущий высокоэнтропийным сплавам.

Так, при пределе текучести в 1,82 ГПа и модуле упругости 78 ГПа характеристики упругой деформации достигают значений более 2% при наличии

следов пластичности. Подобные характеристики упругости наблюдаются только в аморфных материалах. Рисунок излома данного сплава при температуре 77 К характерен для аморфных материалов (см. рис. 2).

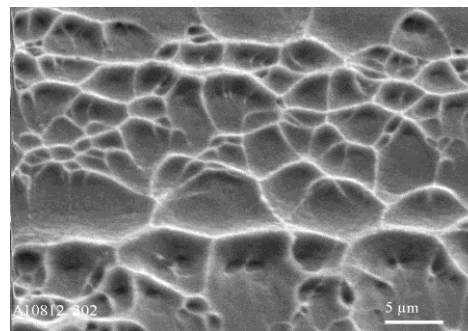


Рис. 1. Фрактография поверхности разрушения сплава $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ при 273 К

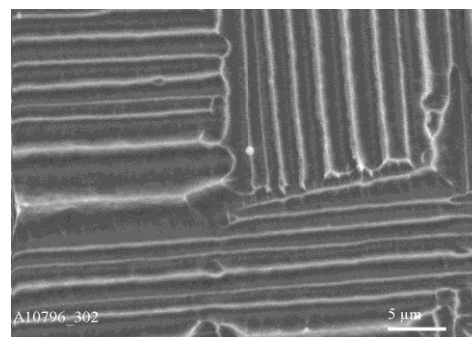


Рис. 2. Фрактография поверхности разрушения сплава $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ при 77 К

Известно, что сплавы на основе ГЦК-решетки обладают большей пластичностью, но менее прочны. Как показали исследования, высокоэнтропийный сплав $CrMnFeCoNi_2Cu$ с ГЦК-решеткой хорошо поддается деформации прокаткой при комнатной температуре. В табл. 2 приведены данные изменения физико-механических характеристик сплава $CrMnFeCoNi_2Cu$ в зависимости от степени деформирования прокаткой при комнатной температуре.

Таблица 2

Влияние степени деформации на физико-механические характеристики сплава $CrMnFeCoNi_2Cu$

Состояние	H_{IT} , ГПа	H/E_r	E_r , ГПа	ε_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Литое	2,6	0,021	122	0,70	0,934
$\varepsilon=50\%$	4,5	0,033	135	0,91	1,331
$\varepsilon=70\%$	4,6	0,033	138	1,01	1,511
$\varepsilon=80\%$	5,5	0,039	138	1,17	1,588
$\varepsilon=94\%$	6,0	0,042	137	1,19	1,611
$\varepsilon=99,9\%$	6,1	0,044	138	1,25	1,672

Примечание. H_{IT} – твердость; E_r – приведенный модуль упругости; H/E_r – нормированная твердость, показатель уровня упрочнения материала; ε_{es} – уровень упругости материала при индентировании со степенью деформации, задаваемой углом заточки индентора (в нашем случае 9,8%); σ_{es} – величина предела упругости, выше которого при индентировании начинается пластическое течение материала.

Из приведенных данных таблицы видно: высокоэнтропийный сплав CrMnFeCoNi₂Cu на основе ГЦК-решетки в отличие от ОЦК высокоэнтропийного сплава склонен к существенному упрочнению при деформации прокаткой, что выражается в значительном росте характеристик твердости. Если для литого материала характерны значения твердости на уровне 2,6 ГПа, то с ростом уровня деформации твердость увеличивается, и при деформации в районе 90% становится равной 6,0 ГПа. Модуль упругости изменяется незначительно.

Структура сплава при деформации претерпевает существенные изменения и становится близкий к наноструктурному состоянию, чем можно объяснить столь высокие характеристики твердости (рис. 3).

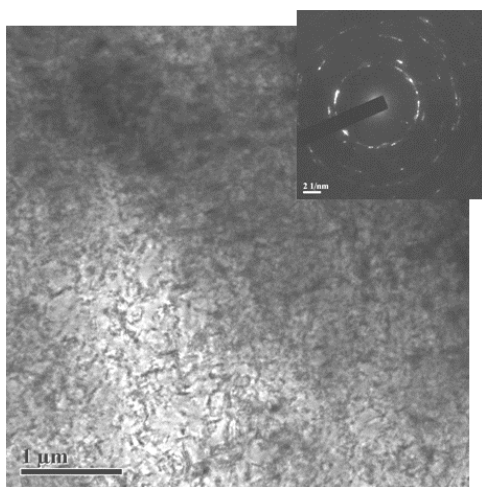


Рис. 3. Структура высокоэнтропийного сплава CrMnFeCoNi₂Cu после деформации на 99%

Результаты исследования прочностных характеристик высокоэнтропийного сплава CrMnFeCoNi₂Cu, деформированного на 70%, в зависимости от температуры испытаний, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Предел текучести ($\sigma_{0,2}$, ГПа) и характеристика горячей твердости (HV, ГПа) высокоэнтропийного сплава CrMnFeCoNi₂Cu, деформированного на 70%, в зависимости от температуры испытаний

Наимен.	Т _{исп.} , К						
	273	473	573	673	773	973	1123
$\sigma_{0,2}$	1,05	–	–	–	0,65	0,42	0,32
HV	4,20	3,80	3,70	3,60	2,60	1,80	0,98

Приведенные результаты показывают, что высокоэнтропийный сплав CrMnFeCoNi₂Cu обладает характеристиками прочности на уровне 320 МПа при 1123 К и прочностью в 1050 МПа при 273 К.

ВЫВОДЫ

Показано, что исследованные высокоэнтропийные сплавы, несмотря на высокие характеристики прочности в литом состоянии, склонны к деформации прокаткой при комнатной температуре на 90% и выше.

Выявлен высокий уровень упругой деформации, присущий высокоэнтропийным сплавам. Так, при пределе текучести в 1,82 ГПа и модуле упругости 78 ГПа характеристики упругой деформации достигают значений более 2% при наличии следов пластичности. Излом сплава Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Nb_{12,5}Ta_{12,5} при температуре 77 К характерен для аморфных материалов при низких температурах.

Установлено, что высокоэнтропийный сплав CrMnFeCoNi₂Cu на основе ГЦК-решетки склонен к существенному упрочнению при деформации, что выражается в значительном росте характеристик твердости с 2,6 до 6,1 ГПа без существенного изменения контактного модуля упругости. Он обладает характеристиками прочности на уровне 320 МПа при 1123 К и пределом текучести в 1050 МПа при 273 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. W.-Y. Tang et al. Microstructure and Mechanical Performance of brand-new Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5} high-entropy alloys // *Advanced Engineering Materials*. 2009, N 10, p. 788-794.
2. С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, Н.А. Крапивка, С.С. Пономарев и др. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // *Деформация и разрушение материалов*. 2013, №2, с. 9-16.
3. O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, et al. Refractory high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2010, v. 18, p. 1758-1765.
4. Chen Min-Rui, Lin Su-Jien, Yen Jien-Wei, et al. Microstructure and properties of Al₁₀5CoCrCuFeNiTi_x (x = 0-2,0) high-entropy alloys // *Materials transactions*. 2006, v. 47, p. 1395-1401.
5. X. Yang, Y. Zhang, P.K. Liaw. Microstructure and compressive properties of TiZrNbMoV_x high-entropy alloys // *Procedia Engineering*. 2012, p. 292-298.
6. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // *Композиты и наноматериалы*. 2011, №2, с. 5-20.
7. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // *Современные проблемы физического материаловедения*. 2009, в. 18, с. 140-147.
8. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // *Композиты и наноматериалы*. 2012, №3, с. 48-65.
9. В.Ф. Горбань, В.А. Назаренко, М.И. Даниленко, М.В. Карпец и др. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов // *Деформация и разрушение материалов*. 2013, №9, с. 2-6.
10. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы

козтропийні сплави і покриття // *Вестник ТГУ*. 2013, т. 18, в. 4, с. 1938-1940.

11. Y. Zhang, Z. Zuo, M.C. Tang, K.A. Gao, P.K. Dahmen, Z.P. Lu Liaw. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2013; doi, [http://dx.doi.org/10.1016/j, pmatsci, 2013,10,001](http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001).

12. O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, D.B. Miracle. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *J. All. Comp.* 2011, v. 509, N 20, p. 6043-6048.

13. С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, Н.А. Крапивка, С.С. Пономарев и др. // Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // *Деформация и разрушение материалов*. 2013, №2, с.9-16.

14. Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw. Alloy design and properties optimization of highentropy alloys // *JOM*. 2012, v. 64, p. 830-838.

15. A.A. Andreyev, V.N. Voyevodin, O.V. Sobol', V.F. Gorban', G.N. Kartmazov, V.A. Stolbovoy, V.V. Levenets, D.V. Lysan. Regularities in the effect of model Ion irradiation on the structure and properties of vacuum-arc nitride coatings // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2013, №5(87), с. 142-146.

16. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский. *Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов*. Киев: «Логос», 2009, 82 с.

17. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, Н.А. Мамека. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // *Материаловедение*. М.: «Наука и технологии», 2007, №11, с. 26-31.

Статья поступила в редакцию 02.02.2015 г.

ВПЛИВ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

С.А. Фірстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Кропивко, М.І. Даниленко, В.Н. Назаренко

Досліджено вплив пластичної деформації твердих розчинів високоентропійних сплавів CrMnFeCoNi₂Cu з ГЦК-решіткою і Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Nb_{12,5}Ta_{12,5} з ОЦК-решіткою на структуру і механічні властивості сплавів в інтервалі температур 77...1123 К. Показано, що, незважаючи на високі характеристики міцності в литому стані, дані сплави деформуються прокаткою при кімнатній температурі. В процесі деформації у високоентропійних сплавах відбувається формування наноструктури, яка істотно підвищує характеристики міцності матеріалу. Характер руйнування в досліджених сплавах носить в'язкий злам, і вони володіють високими характеристиками міцності та пластичності в дослідженому інтервалі температур 273...1123 К.

THE INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY ALLOYS

S.A. Firstov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, N.I. Danilenko, V.N. Nazarenko

Deformability studied solid solutions high-entropy alloys CrMnFeCoNi₂Cu FCC alloys and Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Nb_{12,5}Ta_{12,5} BCC structure. It is shown that despite the high strength characteristics as cast these alloys have high technological plasticity. During the deformation occurs in high-entropy alloys nanostructure formation which substantially improves the strength characteristics of the material. Fracture behavior in these alloys is tough fracture, and they have high strength and ductility in the temperature range 273...1123 K.