УДК 536.425:539.25

ВЛИЯНИЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА ALCRFECONICU

[1]Макаров В.В., [1]Пилюгин В.П., [1,2]Пушин В.Г., [1]Устюгов Ю.М., [1]Ивченко М.В.

[1]ФГБУН «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева» УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

[2]ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

Впервые представлены результаты изучения микроструктуры, химического, фазового состава и свойств высокоэнтропийного многокомпонентного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu после быстрой закалки расплава методом спиннинга (скорость закалки ~ 10^5 К/с), а также последующей мегапластической деформации под давлением 6 ГПа на 2, 5 и 10 оборотов в наковальнях Бриджмена. Исследования проведены методами аналитической просвечивающей и растровой электронной микроскопии, методом атомной томографии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, рентгеноструктурного и фазового анализа, измерений нано и микротвердости.Установлено, что МПД приводит к радикальному, вплоть до наноразмерного, измельчению всех структурно-фазовых составляющих и повышение твердости до 12 ГПа при применении к БЗР-сплаву AlCrFeCoNiCu мегапластической деформации кручением под высоким давлением 6ГПа на 2, 5 и 10 оборотов.

Ключевые слова: высокоэнтропийный эквиатомный сплав, спинодальный распад, атомная структура, структурные и фазовые превращения, нанофазы, химический состав

THE EFFECT OF MEGAPLASTIC DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE HIGH-ENTROPY POLYMETALLIC ALLOY ALCRFECONICU

[1]Makarov V.V., [1]Pilyugin V.P., [1,2]Pushin V.G., [1]Ustugov Y.M., [1]Ivchenko M.V.

[1]Institute of physics of metals named after M.N. Mikheev UB RAS, Ekaterinburg, e-mail: pushin@imp.uran.ru;

[2]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg

In the paper for the first time there are presented the results of the study of the microstructure, chemical and phase composition, and properties of the high-entropy multi-component equiatomic alloy AlCrFeCoNiCu produced by method of melt spinning with a quenching rate of ~ 10^5 K/s after its megaplastic deformation (MPD) via high pressure torsion (HPT) in Bridgman anvils at a value of 6 GPa for 2, 5 and 10 rpm. Investigations were carried out using the methods of analytical transmission and scanning electron microscopy, 3D atomic tomography, X-ray energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction crystal-structure and phase analysis, and measurements of nano and microhardness. It has been established that MPD via HPT leads to a radical – up to nano-scale – refinement of size of all structural-phase components and to an increase in the hardness – up to 12 GPa – of the rapidly-quenched alloy AlCrFeCoNiCu subjected preliminarily to the HPT in the anvils at the pressure 6 GPa to 2, 5, and 10 revolutions.

Keywords: high-entropy equiatomicalloy, spinodal decomposition, atomic structure, structural and phase transformations, nanophase, chemical composition

В самом конце XX века появились первые работы по созданию и исследованию новых, так называемых высокоэнтропийных полиметаллических сплавов, включающих более 4–5 основных элементов, каждый в большой концентрации, например, от 5 до 35% [5]. Было обнаружено, что эти материалы даже в литом состоянии наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, обладают уникальными и необычными свойствами: сверхвысокой твердостью и стойкостью по отношению к температурному разупрочнению, дисперсионным твердением, высоким уровнем прочностных характеристик при повышенных температурах, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Среди материалов данного типа одним из наиболее исследованных является эквиатомный литой сплав системы AlCoCrCuFeNi [1–5].

Цель исследования. Выполнить комплексное изучение данного сплава, впервые полученного методами быстрой закалки из расплава (БЗР) и последующей мегапластической деформации кручением (МПДК) под высоким давлением, используя, прежде всего, аналитические методы высокого разрешения.

Материалы и методы исследования

Высоко энтропийный эквиатомный сплав AlCrFeCoNiCu выплавляли из высокочистых компонентов (чистотой 99.99%) в индукционной (левитационной) печи в аргоне. Охлаждение сплава при затвердевании со скоростью ~ 10 К/с обеспечивали потоком аргона. Из слитка диаметром 20 мм были вырезаны образцы для исследования в виде тонких

пластин. Часть сплава была подвергнута быстрой закалке из расплава (БЗР) методом спиннингования со скоростью охлаждения 10^5 К/с в инертной среде. Ленты толщиной ~ 40 мкм, полученные спиннингованием, также подвергали МПДК под давлением 6 ГПа на 2, 5 и 10 оборотов в наковальнях Бриджмена. Структуру образцов исследовали методами аналитической электронной микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ),на микроскопах FEI/ TecnaiG²30Twinи CM 30SuperTwin (при ускоряющем напряжении 300кВ) и Quanta 200 Pegasus (при ускоряющем напряжении 30 кВ). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) выполняли на дифрактометрах BrukerAXSD8 и ДРОН 3М методом θ/2θ в монохроматизированном излучении CuK_α. Локальный элементный анализ проводили с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометрах фирмы EDAX, которыми оснащены электронные микроскопы, и на атомном томографе Camecaatomprobe (3D-AP).Определяли также твердость в режиме микроиндентирования, твердость и модуль упругости в режиме наноиндентировании на приборе FischerPicadentor HM500.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ литого сплава AlCrFeCoNiCu показал, что в нем при охлаждении со скоростью 10 К/с образуется дендритная микроструктура, а затем после затвердевания происходил распад пересыщенных твердых растворов с образованием отличающихся по структуре, химическому составу и морфологии четырех фаз в дендритах и двух фаз в междендритных, обогащенных медью, областях. Полученные на литом сплаве микроструктурные данные свидетельствовали о реализации классического механизма зародышеобразования и роста нанофаз и не подтверждали вывод ряда исследователей о спинодальном механизме его распада. Все нанофазы являлись шестикомпонентными твердыми растворами, как атомно неупорядоченными (типа A2 и A1), так и атомно упорядоченными (типа B2 и $L1_2$), были обогащены конкретными химическими элементами, имели равноосную или пластинчатую морфологию, однородно располагались между собой и по объему сплава, сохраняя размерно-ориентационную и когерентную связь.

Было обнаружено, что затвердевание сплава в условиях быстрого охлаждения при спиннинговании ($V_{зак} \approx 10^5$К/с) происходило путем формирования однородной ОЦК-ультрамелкозернистой структуры без дендритов (средний размер зерен при этом составил 670 нм вместо 50–100 мкм в исходном литом сплаве). Вместе с тем, сохранить пересыщенный твердый раствор не удалось и в сплаве помимо матричной (A2) было зафиксировано разделение на две основные фазы на основе B2 Al-Ni-Co и A2Cr-Fe-Co и присутствовали следы ГЦК (A1)-фазы. После изохронного отжига при 300 и 500°С (2 ч) фазовый состав в сплаве сохранялся, а после отжига 650°С выделялась еще одна атомно упорядоченная по типу $L1_2$ГЦК-фаза, обогащенная медью (до 42 ат.%). Все фазы также представляли шестикомпонентные твердые растворы и имели выраженную наноразмерность и пространственную наноперiодичность.

Для более точного, с атомным разрешением, анализа локального распределения химических элементов в литом и БЗР-сплаве была проведена атомная томография на аппарате Camecaatomprobe (3D-AP). В ходе исследования были получены позиции атомов элементов в анализируемых 3D-объемах, на основании чего сделан вывод о нанолокализации каждого из химических элементов, входящих в состав данного сплава. Очевидно, что наличие концентрационных сегрегаций размером в единицы нанометров, обнаруживаемых внутри выявляемых нанофаз, обусловлено весьма сложной и нетривиальной организацией и природой метастабильных высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов.

МПДК под высоким давлением 6 ГПа обеспечила измельчение зеренной структуры сплава до нанокристаллического состояния. РСФА БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПДК показал, что его двухфазное (ОЦК+ГЦК) состояние зависит от степени деформации (определяемой числом оборотов n) (рис. 1). По результатам расшифровки рентгенограмм уже после МПДК на 2 оборота в сплаве в результате деформационно индуцируемого разупорядочения количество ГЦК-фазы ($a_{ГЦК} \approx$ 0.364 нм) существенно увеличилось, а после 5 оборотов стало доминировать. Интересно также, что в сплаве, подвергнутом МПДК на 5 оборотов, после отжига 300°С в течение 2 ч вновь возросло количество ОЦК-фазы ($a_{ОЦК} \approx$ 0.288 нм), а еще большее, практически полное термическое восстановление количества ОЦК-фазы произошло после 500°С в течение 2 ч (рис. 1).

ТЭМ исследования на просвет показали, что в результате МПДК на 2 оборота и, особенно, на 5 оборотов произошло существенное измельчение зеренно-субзеренной структуры сплава, вплоть до размеров в десятки нанометров (рис. 2). При этом микроэлектронограммы приобретали кольцевой характер, а их расшифровка во всех случаях свидетельствовала о наличии ГЦК и ОЦК фаз. Важно также отметить, что на микроэлектронограммах в области малых углов дифракции наблюдались слабые диффузные эффекты, подобные сверхструктурным рефлексам для B2– и $L1_2$–сверхструктур.

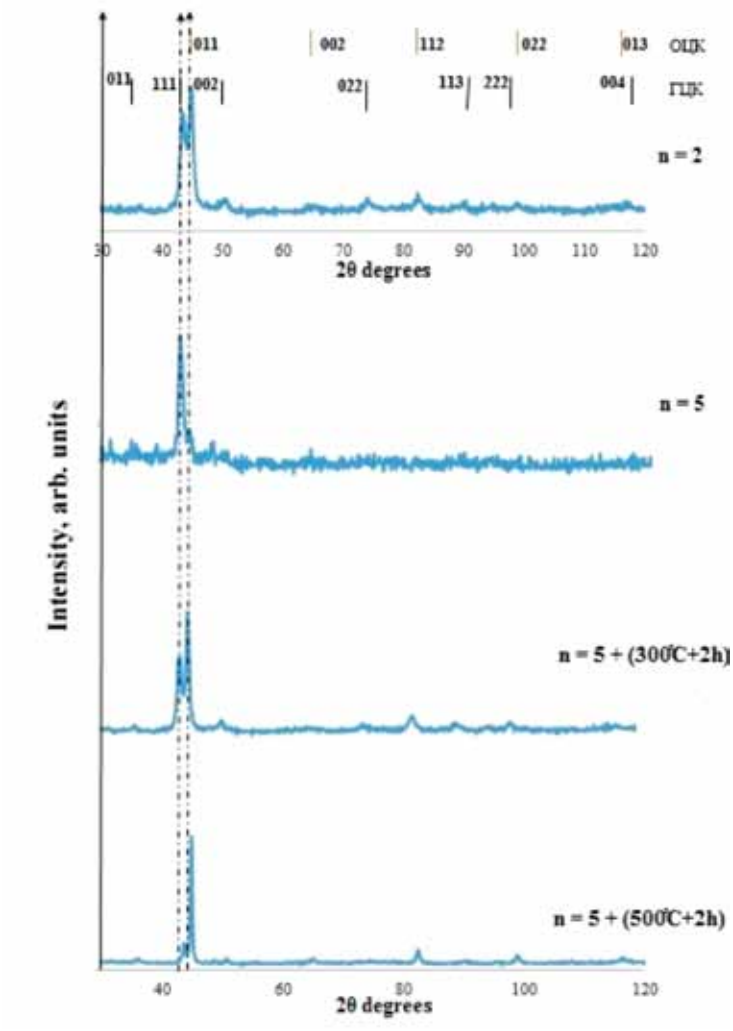

Рис. 1. Рентгенограммы БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu (спиннингование) после МПДК на 2 и 5 оборотов (без отжига и с отжигом)

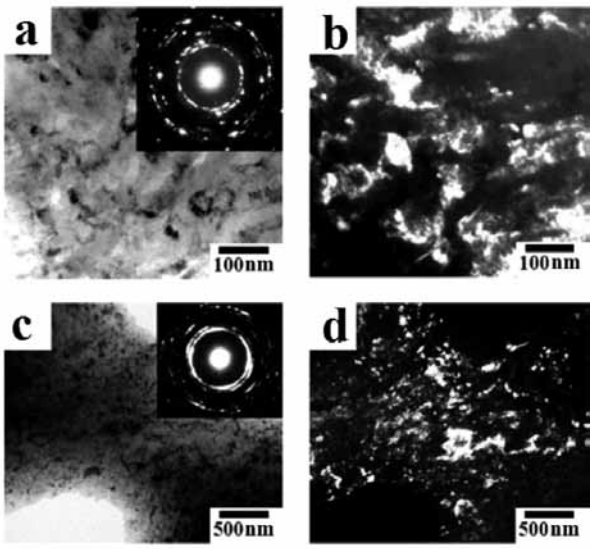

Рис. 2. Типичные ТЭМ изображения микроструктуры БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПДК на 2 (a, b) и 5 (c, d) оборотов, а также соответствующие кольцевые микроэлектронограммы на вставках

Методом ЭДС при ТЭМ высокого латерального разрешениядо ~ 2 нм было установлено, что при образовании наноразмерных кристаллитов в сплаве при МПДК произошло, во-первых, растворение имевшихся в исходном БЗР-состоянии фаз, а, во-вторых, тем не менее, сформировались многокомпонентные нанокластеры различных химических комбинаций. Так, наблюдались нанокластеры, обогащенные Cr Fe и Co при обеднении Cu, кластеры на основе Cr Fe и Co на фоне обеднения по Al, Ni и Cu, нанокластеры по Fe и Co при близких к среднему значениях Cr, Ni, Cu и меньшем содержании – Al (~ 12 ат.%), химические нанокластеры на основе Ni Coи Fe при Al, Cr, близких к средним, и обедненных медью до 6 ат.%.

Также методом ЭДС были получены данные об особом кластерном химическом строении нанокристаллического сплава после МПДК (n=5 оборотов) и низкотемпературного отжига 300°C в течение 2 ч (рис. 3). Выявлены различные типичные варианты химического обогащения нанокластеров элементами: Cu Ni; Cu Co; Cu, Ni Cr, Al Cu; Cu Cr; Ni, Al, Co; Cu, Al. Их пространственное чередование имело случайный характер.

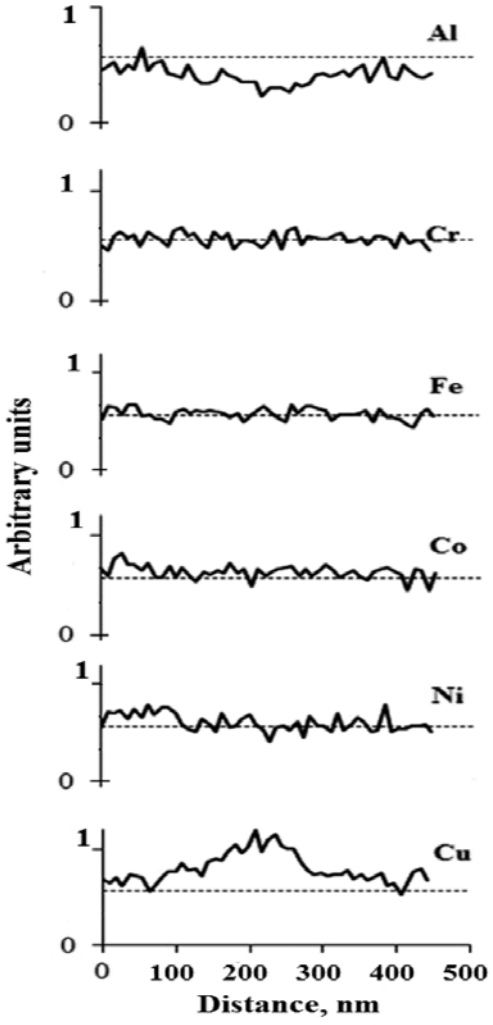

Рис. 3. Типичные латеральные профили распределения концентраций химических элементов в БЗР-сплаве AlCrFeCoNiCu после МПДК на 5 оборотов и отжига 300°C, 2 ч

Таким образом, методами высоколокальной атомной 3D-АР томографии и рентгеновской ЭДС ТЭМ в пределах всех наблюдаемых фаз во всех исследованных сплавах (в литом после закалки, после БЗР, МПДК и отжигов) были обнаружены периодические (в единицы нанометров) концентрационные модуляции в виде локальных наносегрегаций различных композиций всех химических элементов сплава. Они расположены внутри нанофаз, обогащенных конкретными элементами, и демонстрируют нетривиальную природу и структурно-фазовую организацию изученных метастабильных высокоэнтропийных сплавов.

Было также установлено, что исследованный сплав имел высокие механические свойства. В исходном литом состоянии сплав имел микротвердость 5.3 ГПа. БЗР-сплавы, полученные методом спиннингования, в исходном состоянии и после отжига характеризовались более высокой микротвердостью в пределах (6.3–7.8 ГПа). В 1.5 раза твердость сплава после МПДК возросла по сравнению с твердостью исходного БЗР-сплава, достигнув 12 ГПа.

Выводы

Основные наиболее важные, полученные в данной работе, результаты комплексных исследований структуры и свойств высоко энтропийного шестикомпонентного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, синтезированного быстрой закалкой расплава по методу спиннингования и подвергнутого мегапластической деформации кручением под высоким давлением 6 ГПа, состоят в следующем:

Обнаружено радикальное, вплоть до наноразмерного, измельчение всех структурно-фазовых составляющих и повышение твердости до 12 ГПа при применении к БЗР-сплаву AlCrFeCoNiCuМПДК под высоким давлением 6 ГПа.

Установлено, что МПДК приводит к механоиндуцированному ОЦК→ГЦК фазовому превращению в исходном БЗР-сплаве, трансформируя при практически полном растворении выделения имевшихся фаз в нанокластреные состояния.

Последующий низкотемпературный отжиг при 300 и 500°С восстанавливает исходное фазовое состояние путем обратного ГЦК→ОЦК превращения при сохранении нанокристаллической зеренной структуры сплава.

Как в исходном состоянии после МПДК, так и после низкотемпературного отжига при 300°С в течение 2 ч сплав имеет нанокластерное распределение химических элементов при разнообразных комбинациях, сорте и концентрации атомов.

Работа выполнена по государственному заданию ИФМ УрО РАН (тема «Структура») и проекту УрО РАН № 15–9–2–17.

Список литературы

1. Ивченко М.В., Пушин В.Г., WanderkaN.Высокоэнтропийныеэквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 2. – С. 57–69.

2. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114, № 6. – С. 561–568.

3. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Уксусников А.Н., Wanderka N. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114, № 6. – С. 549–560.

4. Singh S., Wanderka N., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // ActaMaterialia. – 2011. – V.59. – P. 182–190.

5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. – 2004. – V.6, № 5. – P. 299–303.