ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T. 64, № 9

УДК 669.017.15

ФИЗИКА

DOI: 10.17223/00213411/64/9/103

ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗРУШЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AIC₀CrFeNi^{*}

Ю.Ф. Иванов¹, В.Е. Громов², К.А. Осинцев^{2,3}, С.В. Коновалов^{2,3}, И.А. Панченко², С. Чэнь^{2,4}

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия ² Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия ³ Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, г. Самара, Россия ⁴ Университет Вэньчжоу, г. Вэньчжоу, КНР

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) в атмосфере чистого аргона был получен высокоэнтропийный сплав (BЭC) системы Al–Co–Cr–Fe–Ni неэквиатомного состава: Al ((35.67±1.34) ат.%), Ni ((33.79±0.46) ат.%), Fe ((17.28±1.83) ат.%), Cr ((8.28±0.15) ат.%), Co ((4.99±0.09) ат.%). Методами сканирующей электронной микроскопии показано, что BЭC является поликристаллическим материалом с размером зерна 4–15 мкм, вдоль границ зерен которого обнаружены частицы второй фазы. Методами картирования показано, что объемы зерен обогащены алюминием и никелем, тогда как границы зерен содержат хром и железо. Кобальт распределен в кристаллической решетке полученного BЭC квазиоднородно. При испытаниях на растяжение разрушение материала происходило по механизму внутризеренного скола. Выявлено формирование хрупких трещин вдоль границ и в стыках границ зерен, т.е. в местах, содержащих включения вторых фаз. Высказано предположение, что одной из причин повышенной хрупкости BЭC является выявленное неравномерное распределение элементов в микроструктуре сплава, а также наличие в объеме материала несплошностей различной формы и размеров.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, Al–Co–Cr–Fe–Ni, проволочно-дуговое аддитивное производство, деформация, растяжение, структура поверхности разрушения.

Введение

Подход к созданию многокомпонентных сплавов и соединений с равными или сопоставимыми концентрациями всех компонентов занимает одно из центральных мест в современном физическом материаловедении [1, 2]. В конце XX – начале XXI в. появились первые работы по созданию и комплексному изучению новых так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), содержащих 5–6 основных элементов в концентрации от 5 до 35 ат.% [3].

Данные материалы, наряду с параметрами, присущими типичным металлическим сплавам, проявляют и ряд уникальных свойств, характерных, например, для металлокерамики. Из-за различий в размерах атомов входящих в сплав элементов кристаллическая решетка ВЭС сильно искажена, вследствие чего они характеризуются малыми коэффициентами диффузии, коррозионной стойкостью, повышенной пластичностью при низких температурах и рядом других свойств, полезных для многих перспективных функциональных материалов [4].

Наиболее распространенным методом производства ВЭС в настоящее время является процесс вакуумно-дуговой плавки, который имеет ограничения при получении деталей больших размеров и сложной формы. Методы интенсивной пластической деформации кручением под давлением [5] и механосинтез в планетарных мельницах [6] обеспечивают высокий уровень механических свойств. В последние годы все больше внимания уделяется аддитивному производству, при котором для создания детали не требуются пресс-формы, так как процесс заключается в послойном формировании материала по заданной 3D-модели. В качестве источника энергии в таких методах наиболее часто используют лазер, электронные пучки и электрическую дугу [3, 7].

Технология проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM – Wire-Arc Additive Manufacturing) имеет ряд преимуществ, которые связаны с высокой эффективностью осаждения, высоким коэффициентом использования материала, низкой стоимостью оборудования и т.д. [8–11].

В предыдущих исследованиях было установлено, что ВЭС системы Al–Co–Cr–Fe–Ni обладает комплексом высоких механических свойств. Так, для сплава Al_{0.7}CoCrFe₂Ni с ОЦК-структурой предел прочности составляет $\sigma_{\rm B} = 1223$ МПа, а удлинение до разрушения $\delta = 7.9\%$ благодаря упрочнению нановыделениями *B*2-фазы [12].

2021

^{*} Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00452).

Двухфазный сплав AlCoCrFeNi_{2.1} обладает одновременно впечатляющей комбинацией прочностных и пластических характеристик из-за нановыделений в ГЦК- и *B*2-фазах [13, 14]. При создании ВЭС состава AlCoCrFeNi с высокими прочностными и пластическими характеристиками исследователи анализируют вклады различных механизмов упрочнения, таких как твердорастворное и дислокационное упрочнение, зернограничное и двойниковое упрочнение, упрочнение выделениями вторых фаз [15–18].

По базе данных Web of Science по теме ВЭС к настоящему времени уже опубликовано свыше 5000 работ [1–3], в большинстве из которых отмечается, что появление ВЭС является значительным шагом вперед в развитии металлических сплавов. Прямое сравнение результатов этих работ затруднено ввиду различия в составе ВЭС, их термомеханической обработке, способах получения и т.д. Идет процесс накопления и осмысления информации о структуре, свойствах, деформационном поведении, стабильности, методах получения и областях применения ВЭС. Наиболее подробный разбор и анализ этих проблем рассмотрен в обзорных статьях и монографиях [1–4, 19–22].

Цель работы – анализ структуры, элементного состава и поверхности разрушения высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi неэквиатомного состава, полученного с помощью проволочнодугового аддитивного производства.

Материал и методы исследования

Для получения образцов системы Al–Co–Cr–Fe–Ni в качестве исходного материала была использована трехжильная проволока, состоящая из алюминиевой проволоки (Al – 99.95%, диаметр 0.5 мм), хромоникелевой проволоки X20H80 (Cr – 20%, Ni – 80%, диаметр 0.4 мм), а также проволоки из прецизионного сплава 29HK (Co – 17%, Fe – 54%, Ni – 29%, диаметр 0.4 мм) (рис. 1). Изготовление образцов ВЭС осуществлялось послойным нанесением на подложку из стали 20 с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства в атмосфере инертного газа (Ar – 99.99%). Использовался следующий режим нанесения слоев: скорость подачи проволоки 8 м/мин, рабочее напряжение на дуге 17 В, скорость движения горелки 0.3 м/мин, температура подогрева подложки 250 °C. Полученный высокоэнтропийный сплав имел размеры 60×140×20 мм и представлял собой параллелепипед, состоящий из 20 наплавленных слоев в высоту и 4 слоев в толщину (рис. 1).



Рис. 1. Схема WAAM с использованием кабеля, состоящего из трех проволок (*a*); 3D-модель использованного провода (б)

Испытания на растяжение проводили на плоских пропорциональных образцах в виде двухсторонних лопаток в соответствии с ГОСТ 1497-84. Образцы вырезали перпендикулярно направлению нанесения слоев из массивной заготовки методами электроэрозионной резки. Перед испытаниями образцы имели следующие размеры: толщина 2.3 мм, ширина 9.1 мм, длина рабочей части 16.0 мм. Деформацию образцов осуществляли путем одноосного растяжения на установке Instron 3369 (скорость испытаний 2 мм/мин, температура 24 °C) с автоматической записью кривой растяжения. Структуру и элементный состав образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (приборы «LEO EVO 50» и «TESCAN VEGA», оснащенные энергодисперсионными анализаторами INCA Energy). Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия проводилась по всему профилю образцов. Усреднение элементного состава осуществлялось по 14 точкам. Расстояние между точками составляло 5 мм. Зеренную структуру образцов изучали на полированных шлифах, травление которых проводилось в реактиве, состоящем из HNO₃ и HCL в соотношении 1:3.

Результаты и их обсуждение

Исследование шлифов ВЭС показало, что размеры зерен изменяются в пределах 4–15 мкм. Вдоль границ и в стыках границ зерен выявляются включения второй фазы.

Энергетические спектры, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что в исследуемом материале присутствуют атомы алюминия, железа, никеля, хрома и кобальта. Результаты количественного анализа элементного состава исследуемого сплава показали, что основными элементами такого сплава являются алюминий ((35.67±1.34) ат.%) и никель ((33.79±0.46) ат.%). Атомы остальных элементов имеют следующую концентрацию: железо ((17.28±1.83) ат.%), хром ((8.28±0.15) ат.%) и кобальт ((4.99±0.09) ат.%). Следовательно, исследуемый материал можно отнести к ВЭС неэквиатомного состава с повышенным, относительно эквиатомного состава, содержанием алюминия и никеля.



Рис. 2. Энергетические спектры и элементный состав ВЭС

Методами картирования установлено, что формирование ВЭС по WAAM-технологии приводит к расслаиванию слитка по элементному составу. Границы зерен обогащены атомами хрома и железа (рис. 3, ϵ , d), объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия (рис. 3, δ , e), атомы кобальта распределены в объеме сплава квазиоднородно (рис. 3, ϵ).

Типичная деформационная кривая ВЭС при растяжении образцов приведена на рис. 4, *а*. Испытанный материал обладает низкими значениями прочности и пластичности, что обусловлено, по-видимому, присутствием в объеме лопаток микротрещин, микропор и включений частиц вторых фаз. Форма разрушенного образца указывает на хрупкое разрушение материала. Образец разрушился по плоскости, расположенной под углом 45° к оси растяжения.

Методами сканирующей электронной микроскопии показано, что разрушение материала происходит по механизму внутризеренного скола. При реализации данного механизма разрушение осуществляется по некоторой внутризеренной (транскристаллитной) плоскости, которая является в большинстве случаев определенной кристаллографической плоскостью для каждого из зерен материала. Следовательно, плоскость разрушения будет менять свою ориентацию от зерна к зерну, что приводит к хаотическому общему виду поверхности разрушения (рис. 5, *a*). В объеме зерен присутствует так называемый ручьистый узор, который представляет собой ступеньки между различными локальными фасетками скола одной и той же общей плоскости скола (рис. 5, δ).



Рис. 3. СЭМ (*a*) поперечного сечения ВЭС и изображения данного участка поверхности, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов алюминия (δ), кобальта (*e*), хрома (*c*), железа (d) и никеля (*e*)



Рис. 4. Кривая напряжение – деформация ВЭС, изготовленного методом WAAM



Рис. 5. СЭМ поверхности разрушения ВЭС

Основными деталями рельефа, которые идентифицируются на поверхности разрушения сколом, являются очаги главной и вторичных трещин, а также локальные направления распространения трещины (рис. 6, *a*). Источниками локального разрушения образца являются частицы второй фазы, расположенные в стыке четырех зерен (место расположения частицы указано стрелкой на рис. 6, *a*). Микрорельеф в соседних зернах различен, что указывает на различную их кристаллографическую ориентацию. На рис. 6, δ стрелкой указана система широко раскрытых вторичных трещин, что свидетельствует о растрескивании материала в направлении, перпендикулярном главной плоскости разрушения.



Рис. 6. СЭМ поверхности разрушения ВЭС. Стрелками указаны частица второй фазы, являющаяся источником локального разрушения образца (*a*), и система вторичных трещин (*б*)

Методами СЭМ выявлено большое количество микро- и макропор. Поры располагаются хаотически на поверхности разрушения образца. Размеры пор изменяются в пределах от сотен нанометров до единиц микрометров. Очевидно, что данный фактор также способствует охрупчиванию исследуемого материала.

Анализируя результаты, полученные при исследовании поверхности разрушения, можно предположить, что повышенная хрупкость ВЭС, изготовленного WAAM-методом, может быть вызвана расслоением материала по элементному составу с формированием вдоль границ зерен включений второй фазы, наличием в объеме материала макро- и микропор различной формы и размеров, а также микротрещин, возникших при непосредственном изготовлении слитка.

Заключение

С помощью WAAM-технологии получен высокоэнтропийный сплав системы Al–Co–Cr–Fe–Ni неэквиатомного состава. Он является поликристаллическим материалом, вдоль границ зерен которого располагаются частицы второй фазы, и характеризуется повышенным, относительно эквиатомного состава, содержанием алюминия ((35.67±1.34) ат.%) и никеля ((33.79±0.46) ат.%). Выявлено неоднородное распределение элементов по микроструктуре материала с обогащением границ зерен атомами хрома и железа, а объема зерен – атомами алюминия и никеля. Кобальт квазиоднородно распределен как в объеме, так и по границам зерен. Разрушение материала при деформации происходит по механизму внутризеренного скола. Выявлено формирование хрупких трещин вдоль границ и в стыках границ зерен, т.е. в местах, содержащих включения вторых фаз. Обнаружено присутствие в материале микропор, размеры которых изменяются от сотен нанометров до единиц микрометров. Высказано предположение, что повышенная хрупкость ВЭС может быть обусловлена неравномерным распределением элементов в микроструктуре материала с формированием вдоль границ зерен включений второй фазы, а также наличием в объеме материала несплошностей различной формы и размеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. George E.P., Curtin W.A., and Tasan C.C. // Acta Mater. 2020. V. 18. P. 435-474.
- 2. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В. и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 1. С. 108–112.
- 3. Рогачев А.С. // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807-841.

- 4. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якушенко И.В., Береснев В.М. // Успехи химии. 2014. T. 83(11). – C. 1027–1061.
- 5. Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A., et al. // Scripta Mater. 2019. V. 158. P. 29-33.
- 6. Cheng H., Xie Y., Tang Q., et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2018. V. 28. P. 1360-1367.
- 7. Shen Q. and Kong X. // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 74. P. 136-142.
- 8. Geng Y., Konovalov S.V., and Chen X. // Prog. Phys. Metals. 2020. V. 21. No. 1. P. 26-45.
- 9. Wu J.M., Lin S.J., Yeh J.W., et al. // Wear. 2006. V. 261. P. 513-519.
- 10. Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R., et al. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 6308-6317.
- 11. Kao Y.F., Lee T.D., Chen S.K., et al. // Corros. Sci. 2012. V. 52. P. 1026-1034.
- 12. Wang Q., Ma Y., Jiang B., et al. // Scripta Mater. 2016. V. 120. P. 85-89.
- Xiong T., Zheng S., Pang J., et al. // Scripta Mater. 2020. V. 186. P. 336-340.
 John R., Karati A., Joseph J., et al. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 835. P. 155424.
- 15. Jin X., Liang Y., Zhang L., et al. // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 745. P. 137-143.
- 16. Liu Y., Chen J., Li Z., et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 780. P. 558-564.
- 17. Chen M., Lan L., Shi X., et al. // J. Alloys Compounds. 2019. V. 777. P. 180-189.
- 18. Qiu S., Zhang X.-C., Zhou J., et al. // J. Alloys Compounds. 2020. V. 846. P. 156321.
- 19. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., et al. // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P 1-93.
- 20. Miracle D.B., Senkov O.N. // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448-511.
- 21. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., and Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. Amsterdam: Elsevier, 2019. – 374 p.
- 22. Zhang Y. High-Entropy Materials. A Brief Introduction. Springer Nature, 2019. 159 p.

Поступила в редакцию 11.01.2021,

после доработки - 03.02.2021.

Коновалов Сергей Валерьевич, д.т.н., гл. науч. сотр. УНИ СибГИУ, зав. кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета, e-mail: ksv@ssau.ru;

Чэнь Сичжан, PhD., профессор, ст. науч. сотр. СибГИУ, профессор колледжа машиностроения и электротехники Университета Вэньчжоу, e-mail: chenxizhang@wzu.edu.cn.

Иванов Юрий Федорович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр. ИСЭ СО РАН, e-mail: yufi55@mail.ru;

Громов Виктор Евгеньевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой естественнонаучных дисциплин им. В.М. Финкеля Сиб-ГИУ, e-mail: gromov@physics.sibsiu.ru;

Осинцев Кирилл Александрович, аспирант, инженер УНИ СибГИУ, мл. науч. сотр. ОНИЛ-4 Самарского университета, e-mail: kirilloss@vandex.ru:

Панченко Ирина Алексеевна, к.т.н, доцент кафедры менеджмента качества и инноваций СибГИУ, е-mail: I.R.I.SS@yandex.ru;