

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
( Н И У « Б е л Г У » )

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И  
СВОЙСТВА УГЛЕРОД-СОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА  
 $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$

Выпускная квалификационная работа бакалавра

очной формы обучения

направления подготовки 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

4 курса группы 07001212

Черниченко Руслана Сергеевича

Научный руководитель  
д. т. н., проф. Салищев Г.А.

БЕЛГОРОД, 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	6
1.1 Высокоэнтропийные сплавы.....	6
1.2 Фазовый состав высокоэнтропийных сплавов.....	10
1.3 Процессы, происходящие в сплаве CoCrFeNiMn при холодной деформации.....	12
1.4 Влияния углерода на свойства и структуры высокоэнтропийных сплавов.....	17
1.5 Механические свойства высокоэнтропийных сплавов.....	20
1.6 Методы получения высокоэнтропийных сплавов.....	21
1.7 Постановка задачи исследования.....	23
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	24
2.1 Материалы исследования.....	24
2.2 Подготовка образцов для оптической металлографии.....	24
2.3 Растровая электронная микроскопия.....	25
2.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	27
2.5 Методика проведения EBSD-анализа.....	29
2.6 Методика оценки размера зерна.....	29
2.7 Методика измерения микротвердости HV.....	30
2.8 Методика проведения испытаний на растяжение.....	30
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	32
3.1 Эволюция структуры сплава CoCrFeNiMnC <sub>0,05</sub> при прокатке.....	32
3.2 Микротвердость сплава CoCrFeNiMnC <sub>0,05</sub> после прокатки.....	40
3.3 Влияние отжига на структуру и механические свойства сплава CoCrFeNiMnC <sub>0,05</sub> после холодной прокатки на 80%.....	42
3.4 Механические свойства сплава CoCrFeNiMnC <sub>0,05</sub> при испытании на растяжение.....	46

ВЫВОДЫ.....	52
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	53

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на весьма длительный период развития материаловедения как одного из наиболее важных направлений практической, а затем и научной деятельности человека, основой большинства созданных и особенно применяемых неорганических материалов является один и реже два или три металла. Среди них всего 2-3 десятка наиболее используемых традиционных металлов, включая, прежде всего, железо, алюминий, медь, никель, титан, олово, свинец, цинк, магний, ниобий, цирконий, бериллий, а также благородные, тугоплавкие, радиоактивные и некоторые другие металлы[1]. В XX веке благодаря быстро нарастающим потребностям развивающейся промышленности в различных конструкционных и функциональных металлических материалах непрерывно создаются новые технологии и на их основе разрабатываются новые легированные стали и сплавы. Постепенно увеличивается как число легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов. Некоторые марки сталей и сплавов, прежде всего нержавеющей, жаропрочных, высокопрочных, уже содержат 4–5 контролируемых легирующих элементов массой до 30–40%, высокопрочные алюминиевые сплавы — 3–4 элемента по массе до 10–15%, латуни и бронзы — до 40 и 15% соответственно. В интерметаллидах, составляющих широкий класс атомноупорядоченных соединений исходных металлических элементов, напротив, используется 2–3 материалобразующих металла, но в большой концентрации: 25–75% в соединениях типа A3B до 50% в соединениях типа AB или A2BC. Интерметаллиды, упорядоченные по различным типам (A15, B2, C15, D03, L10, L12, L21 и т. д.), часто не обладают хорошими конструкционными и технологическими характеристиками. Однако, они имеют особые функциональные свойства: сверхпроводимость ( $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$ ), магнетизм (соединения Fe, Ni, Co), жаростойкость ( $NiAl$ ,  $CoAl$ ,  $CoNiAl$ ), жаропрочность ( $Ni_3Al$ ,  $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ ),

эффекты памяти формы, термически, деформационно или магнитно-управляемые (TiNi, Ni<sub>2</sub>MnGa и др.)[2].

Следующий важный этап, направленный прежде всего на улучшение комплекса конструкционных, функциональных и технологических параметров сплавов и интерметаллидов, был связан с микро- и макролегированием (третьими, четвертыми, пятыми, шестыми элементами), разработкой новых современных упрочняющих и пластифицирующих технологий как синтеза, так и последующей обработки поли- и монокристаллов, модификации и иерархирования их микро- и субмикроструктур. Появились первые работы по созданию и комплексному исследованию новых так называемых высокоэнтропийных полиметаллических сплавов, включающих до 5–6 основных элементов, каждый в большой концентрации (от 5 до 35%). В качестве первых кандидатов в такие материалы были выбраны сплавы систем AlCoCrCuFeNi, CoCrCuFeNiTi, CuNiAlCoCrFeSi[3]. Ожидается, что данные материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, должны иметь уникальные и необычные свойства, присущие, например, металлокерамикам. К таким свойствам относят: высокую твердость и стойкость по отношению к разупрочнению при высоких температурах, дисперсионное твердение, положительный температурный коэффициент упрочнения и высокий уровень прочностных характеристик при повышенных температурах, привлекательную износостойкость, коррозионную стойкость и ряд других свойств[3].

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Высокоэнтропийные сплавы

Стремление к созданию новых материалов привело к увеличению количества составляющих элементов металлических сплавов. В последнее десятилетие разработан новый класс металлических соединений – так называемых высокоэнтропийных сплавов. Впервые высокоэнтропийные сплавы были представлены учеными Кантором и Ехом в 2004 году [3, 5]. Они сообщили о сплавах, состоящих из пяти и более компонентов, находящихся в эквимолярном соотношении и имеющих однофазную структуру, состоящую из твердого раствора. С того времени было проведено много работ по описанию микроструктуры и различных свойств высокоэнтропийных сплавов. Высокоэнтропийные сплавы выделены в особую группу, так как процессы структуро- и фазообразования в них, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. К последним относятся сплавы, в которых есть базовые элементы (Fe, Ni, Mo, Al и др.), определяющие кристаллическую решетку материала. Фазовый состав таких сплавов легко прогнозировать исходя из двойных или тройных диаграмм состояния, а введение легирующих добавок приводит либо к твердорастворному упрочнению исходной решетки, либо к выделению в ней дисперсных фаз.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) — сплавы, которые содержат не менее 5 элементов, причем количество каждого из них не должно превышать 35 ат. % и не должно быть меньше 5 ат. % [5]. Главная особенность ВЭСов заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с ГЦК или ОЦК решеткой [11]. Принципиальным отличием

высокоэнтропийных сплавов от традиционных (предполагается наличие, как растворителя, так и растворенного вещества) является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составляющих элементов имеют равную вероятность занять любой узел кристаллической решетки [11].

При высоком значении энтропии значительно увеличивается степень смешения и понижается свободная энергия. В соответствии с уравнением Гиббса, снижение свободной энергии приводит к повышению вероятности образования случайных твердых растворов [10]. Очевидно, что вклад энтропии смешения в формировании такой структуры становится наиболее весомым при повышенных температурах. Высокая энтропия смешения обеспечивает стабилизацию твердого раствора и предотвращает появление интерметаллидных фаз при кристаллизации [10-11]. Максимальное значение энтропии получается при эквиатомном соотношении элементов. Принимая во внимание гипотезу Больцмана, мы знаем, что при увеличении количества элементов во время образование твердого раствора, так же увеличивается энтропия. Повышение энтропии сплава способствует формированию простой структуры в виде однофазного неупорядоченного твердого раствора замещения с одной кристаллической решеткой, это является термодинамически выгодно в сравнении с образованием вторых, упорядоченных или интерметаллидных фаз [10]. В результате этого склонность к образованию упорядоченных структур значительно снижается вследствие стремления к минимуму энергии Гиббса, вероятность сегрегации элементов при кристаллизации также заметно снижается.

Таким образом, в высокоэнтропийных сплавах, с одной стороны, появляется возможность образования и сохранения многоэлементного твердого раствора замещения как непосредственно после кристаллизации высокоэнтропийного сплава, так и при последующей термомеханической обработке, а с другой – в твердом состоянии сплав приобретет уникальные сочетания физико-механических характеристик [6,8].

Наличие разнородных атомов элементов с разными электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения приводит к ее искажению. Различное комбинирование составляющих элементов может привести к существенным искажениям кристаллической решетки (Рис. 1.1).

Рис.1.1 Схема формирования ОЦК – решетки многокомпонентного сплава  $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$

В результате исследований высокоэнтропийных сплавов было выяснено, что в процессе больших искажений решетки, обусловленных различными размерами атомных радиусов элементов замещения в них возможно формирование наноразмерных структур и аморфных фаз [3, 12]. Помимо этого, уменьшается скорость диффузионных процессов, что снижает скорость роста кристаллов. Из-за разных радиусов атомов потенциальная энергия между узлами кристаллической решетки изменяется. Флуктуация потенциальной энергии межатомных связей оказывает существенное влияние на кинетику диффузии и энергию ее активации. Также искажение кристаллической решетки способствует значительному твердо-растворному упрочнению.

Важно заметить, что свойства многокомпонентных сплавов обусловлены свойствами не только составляющих сплав элементов, но и свойствами сформировавшихся фаз в том числе. В высокоэнтропийных сплавах формируются преимущественно однофазные твердые растворы замещения, но в зависимости от состава, метода получения и обработки сплава, возможно формирование других упорядоченных и неупорядоченных фаз. Таким образом, на свойства полученного сплава оказывают влияние как атомы отдельных элементов, так и формируемые фазы – это так называемый эффект перемешивания [10].



В настоящее время изучено множество различных высокоэнтропийных сплавов. Большинство исследований носят пока чисто научный характер и направлены на установление закономерностей влияния различных факторов (размер атомов, электроотрицательность, энтальпия смешения, электронная концентрация и т. д.) на свойства получаемых ВЭСов. Вариативность элементного состава высокоэнтропийных сплавов способствует появлению у них ряда полезных свойств, таких как высокотемпературная прочность, супермагнетизм, сопротивление износу и коррозии, высокая твердость наряду с пластичностью и др. Среди исследуемых сплавов есть материалы, которые по твердости, жаростойкости, коррозионной стойкости, термостабильности и износостойкости уже могут конкурировать с лучшими традиционными сплавами специального назначения [8]. Эти характеристики позволяют значительно расширить области применения рассматриваемых соединений. Возможно их использование для изготовления режущих инструментов, штампов, деталей машин, диффузионных барьеров и т. д.

## 1.2 Фазовый состав высокоэнтропийных сплавов

Классические правила формирования твердых растворов не могут применяться к высокоэнтропийным сплавам. В соответствии с традиционной теорией разработки сплавов, предполагается использование одного или нескольких элементов в качестве основных. Согласно правилу Юм-Розери, для того чтобы образовался твердый раствор составляющие элементы должны обладать близкими значениями атомных радиусов и примерно равной электроотрицательностью. Если этот принцип будет нарушен, высока вероятность формирования упорядоченных соединений вместо твердого раствора [8, 11]. Как уже упоминалось выше, каждый атом составляющих элементов в высокоэнтропийном сплаве имеет равную вероятность занять узел кристаллической решетки, вследствие чего, можно сделать вывод о том,

что каждый элемент может быть рассмотрен как компонент раствора. В результате работ последних лет были сформулированы три основных постулата формирования твердых растворов в высокоэнтروпийных сплавах:

1. для обеспечения высокой энтропии смешения необходимо, чтобы число основных составляющих элементов было не менее пяти;
2. максимальное различие атомных радиусов элементов не должно превышать 12%
3. энтальпия смешения должна изменяться в диапазоне от -40 до 10 кДж\*моль<sup>-1</sup>.

Исследование фазового состава большого наборасплавов позволило установить взаимосвязь расчетнойэлектронной концентрации высокоэнтропийных сплавов с типом кристаллической решетки образующихсятвердых растворов. Для высокоэнтропийных сплавов, как и для твердых растворов, на основе базовогоэлементапрослеживается та же закономерность. При электронной концентрации в высокоэнтропийных сплавах до 4эл/ат формируется твердый раствор на базе ГПУ решетки. При электронной концентрации 4,25–7,2 эл/ат образуется только твердый раствор на базе ОЦК решетки или несколько твердых растворов на основеОЦК решетки. В переходной зоне от 7,3 до 8,3 эл/ат наблюдается формирование двухфазных твердых растворов на основе ОЦК и ГЦК решеток в различнойпропорции. И лишь при электронной концентрации выше 8,4 эл/ат формируется твердый раствор на основеГЦК решетки [3,10-11].

Исследование физико-механических характеристик высокоэнтропийныхсплавов показало, что в большинстве случаев при электронной концентрации в области 5,4–7,0 эл/ат такие сплавы обладают пониженной пластичностью при комнатных температурах, однако для всехвысокоэнтропийных сплавов отмечаются высокиехарактеристики жаропрочности.Высокоэнтропийные сплавы на основе ОЦК твердого раствораболее жаропрочны,нежеливысокоэнтропийный сплав на основе ГЦК твердого раствора.Высокоэнтропийный сплав на основе ОЦК твердого

раствора обладает прочностью на уровне 450 МПа, при температуре 1300 °С. Характерной чертой для эквиатомных высокоэнтропийных сплавов является достаточно близкое совпадение расчетных усредненных данных по модулю, параметру решетки, удельному весу и КТР. Высокоэнтропийный сплав приобретает усредненные значения большинства физических характеристик за исключением прочностных свойств. Для характеристик твердости и предела текучести наблюдаются существенно более высокие значения, что связано с аномально высоким атермическим твердорастворным упрочнением [8,9]. Исследования показали, что дополнительная добавка в высокоэнтропийный сплав количества атомов какого-либо базового элемента будет оказывать влияние на параметр решетки и соответственно на такие характеристики, как модуль упругости и твердость.

### 1.3 Процессы, происходящие в сплаве CoCrFeNiMn при пластической деформации

Высокоэнтропийные сплавы, представляющие собой твердый раствор на базе ГЦК решетки, одновременно обладают высокой прочностью и пластичностью, что служит причиной повышенного внимания со стороны ученых. Однако, из-за огромного разнообразия возможных композиций ВЭСов наука обладает весьма ограниченными знаниями о некоторых особенностях этих сплавов. Например, несмотря на то, что деформация является одной из распространенных операций для изменения микроструктуры и свойств металлов, влияние деформации на микроструктуру и свойства высокоэнтропийных сплавов мало изучено [13-14].

Одним из наиболее изученных высокоэнтропийных сплавов является эквиатомный сплав CoCrFeNiMn. Этот сплав имеет одну фазу в виде твердого раствора на основе ГЦК решетки. Такие процессы как диффузия,

статическая рекристаллизация и механическое поведение сплава были изучены достаточно хорошо [10], в то время как формирование микроструктуры в процессе пластической деформации так тщательно не изучалось. Из-за низкой энергии дефекта упаковки, равной  $\sim 20$  мДж/м<sup>2</sup>, в сплаве ожидалось деформационное двойникование [16]. Известно, что во время испытания на растяжение при температуре 77К в материале действительно наблюдалось нано-двойникование, вызванное деформацией, что привело к повышению скорости деформационного упрочнения и улучшению пластичности [15]. Это явление было объяснено переходом от скольжения дислокаций при комнатной температуре до нано-двойникования при понижении температуры [15]. Двойникование может быть использовано для повышения измельчения микроструктуры во время пластической обработки. Процесс двойникования проще всего наблюдать на ранних стадиях деформирования, но оно также происходит на промежуточных, и на поздних уровнях деформации [10].

Было изучено влияние холодной прокатки на эволюцию сплава CoCrFeNiMn. Образцы сплава прокатывались при двух разных температурах – 293 и 77К. Основная особенность эволюции микроструктуры прокатки при 293 и 77К в том, что в обоих случаях возникала металлографическая текстура, зерна вытягивались вдоль направления прокатки и появлялись двойники деформации.

После деформации образца на 15% при комнатной температуре появились первые признаки образования двойников, в то время, как в образце, деформированном при температуре 77К двойникование было более выраженным. Более медленная кинетика двойникования при комнатной температуре, по сравнению с температурой 77К приводит к резкому различию микроструктуры на более поздних этапах деформации.

Деформация сплава CoCrFeNiMn на 40 % при комнатной температуре привела к еще большему вытягиванию зерен вдоль направления прокатки. Тело зерна содержало большое количество двойников деформации, но в

целом значительных изменений микроструктуры не произошло. В отличие от комнатной температуры, прокатка при 77К привела к формированию фрагментированной структуры в результате пересечения полос сдвига.

В образце, деформированном на 80%, при комнатной температуре образовалась микроструктура, аналогичная микроструктуре образца, деформированного на 40% при температуре 77К. Однако, она была менее однородная. Прокатка образца на такую же степень деформации при температуре 77К привела к образованию микроструктуры пластинчатого типа, с пластинами, вытянутыми вдоль направления прокатки. Так же наблюдалось значительное уменьшение размеров микроструктуры. Объемная доля материала, охваченного полосами сдвига, увеличивается в сравнении с меньшими степенями деформации. Также уменьшается размер структурных составляющих [10].

На начальных этапах прокатки при комнатной температуре эволюция микроструктуры была связана с образованием дислокационных скоплений. В том числе наблюдалось небольшое количество двойников деформации. Увеличение степени прокатки привело к активации новых систем двойникования и большему увеличению плотности дислокаций. Дальнейшее увеличение степени деформации привело к интенсивному двойникованию. После прокатки на 80% при температуре 293К каждое зерно содержит большое количество двойников деформации различных систем. Микроструктура имеет пластинчатую морфологию из-за близко расположенных границ двойников, почти все двойники имеют одно направление с направлением прокатки.

Эволюция микроструктуры при крио-прокатке совершенно аналогична эволюции, наблюдаемой при комнатной температуре. Однако уже при прокатке на 5% видно большое количество двойников. Дальнейшая деформация связана в основном с развитием двойникования. При больших степенях деформации двойники занимают почти весь объем зерна, так же могут наблюдаться полосы, пересекающие слоистую структуру.

Одной из главных особенностей эволюции микроструктуры высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn во время холодной прокатки является интенсивное деформационное двойникование. Образование двойников деформации, скорее всего, связано с низкой энергией дефекта упаковки, что было установлено для этого сплава после деформации при комнатной температуре [16]. В сплаве CoCrFeNiMn идет активное двойникование как при температуре 77К, так и при комнатной температуре. Однако можно заметить, что при низких температурах для начала двойникования нужны меньшие критические напряжения. Возможно, это происходит из-за температурной зависимости изменения энергии дефекта упаковки и перехода от дислокационного скольжения к деформационному двойникованию [17]. Но также замедленное начало двойникования при комнатной температуре может быть связано с более медленным достижением критических напряжений в результате наклепа.

Формирование двойников во время холодной прокатки приводит к упрочнению материала, в результате измельчения зерен путем активации новых систем двойникования, что уменьшает среднюю длину свободного пробега дислокации. Другим механизмом упрочнения является накопление большой плотности дислокаций. При комнатной температуре значение деформационного упрочнения будет меньше, так как менее активно двойникование.

Эволюцию микроструктуры высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn как при криогенной, так и при комнатной температуре может быть описана следующим образом. В начале деформации исходные зерна (Рис. 1.2 а) перерезаются очень тонкими двойниками (Рис. 1.2 б). Напряжения, необходимые для начала двойникования достигаются за счет увеличения плотности дислокаций.

а)

б)

Рис. 1.2 Схематическое изображение эволюции высокоэнтропийного сплава  
CoCrFeNiMn при холодной прокатке

в)

г)

д)

Рис. 1.2 (продолжение) Схематическое изображение эволюции высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn при холодной прокатке

С повышением степени деформации количество двойников увеличивается, наконец, занимает почти весь объем зерна (Рис. 1.2 в). На этом этапе двойники начинают перестраиваться в плотные массивы. Следует отметить, что в процессе дальнейшей деформации структура изменяется незначительно, происходит дальнейшее накопление дислокаций.

С увеличением деформации зерна удлиняются, и двойники вращаются по направлению прокатки (Рис. 1.2 г). При дальнейшей деформации, когда большинство границ зерен и двойников расположены параллельно оси деформации формируется полосовая структура. Некоторые двойники разделены поперечными малоугловыми границами (Рис. 2 д), однако, новые зерна они не образуют. Уменьшение температуры деформации до 77К ускоряет кинетику эволюции микроструктуры и сдвигает начало вышеуказанных процессов к более низким степеням деформации.

#### 1.4 Влияние углерода на свойства и структуру высокоэнтропийных сплавов

Рассмотрим влияние углерода на примере высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrMn. Современные исследования указывают на то, что пластическая деформация этого сплава сильно зависит от наличия нано-двойников. На ранней стадии деформации, происходит накопление дислокаций по границам зерен. При достижении критических напряжений на границах зерен

происходит зарождение первичных двойников. С повышением степени деформации количество двойников будет расти, при этом их толщина остается почти постоянной[18].

Во время деформации сплава на 20% при температуре 77К в материале наблюдается нано-двойникование. Когда сплав деформировали на 38%, появлялись двойники другого направления, что свидетельствует об активации новых систем двойникования. После прокатки сплава FeNiCoCrMn при комнатной температуре в материале не было замечено двойников деформации [15].

По сравнению с этими наблюдениями, в сплаве, легированном 0,5 ат. % углерода, активация первичных и вторичных систем двойникования происходит при гораздо меньшей степени деформации (6,5% и 19,5% соответственно) для температуры 77К. Прокатка сплава при температуре 293К до разрушения в материале наблюдается множественное двойникование. Все эти наблюдения дают возможность сделать вывод, что в сплаве, легированном углеродом двойникования является более выраженным, чем в сплаве без углерода. Мы знаем, что углерод является атомом внедрения и приводит к сильному твердорастворному упрочнению высокоэнтропийного сплава, в результате чего дислокациям трудно передвигаться. Таким образом, критическое напряжение, необходимые для активации систем двойникования может быть легко достигнуто при сравнительно небольшой степени деформации. Кроме того, известно, что двойникование также существенно зависит от энергии дефекта упаковки. Двойникование будет более выражено в материалах с низкой энергией дефекта упаковки. Исследования показывают, что углерод, оказывает влияние на высокоэнтропийных сплав, подобное тому же что и, например, на аустенитную сталь. А именно, при добавлении углерода величина энергии дефекта упаковки материала уменьшается [19]. Эти процессы могут объяснить необходимость более высокой степени деформации для достижения максимальных напряжений при растяжении



эквиатомного сплава FeNiCoCrMn по сравнению со сплавом, легированным углеродом. В частности, в сплаве без углерода максимальные напряжения при растяжении были достигнуты при деформации порядка 85% (77К, 820 МПа) и 65% (293К, 520 МПа), по сравнению с 70% (77К, 1090 МПа) и 40% (293К, 655 МПа) деформацией сплава, легированного 0.5 ат. % углерода [18].

Двойники отжига имеют толщину не более 10 мкм, поэтому они являются слабыми препятствиями для движения дислокаций [20]. В противоположность этому тонкие двойники деформации (как правило, толщиной в несколько десятков нм) полученные при небольшой степени деформации будут являться эффективными барьерами для движения дислокаций. При больших степенях деформации могут образовываться пучки двойников, которые будут более эффективным препятствием, поскольку для того что бы дислокации пересечь такой барьер необходимы большие критические напряжения нежели для пересечения одного двойника. Кроме того, взаимодействие двойников и дислокаций приведет к накоплению высокой плотности сидячих дислокаций внутри ламелей, что приводит к дополнительному увеличению прочности при деформации [10]. Эти накопленные дислокации являются эффективными барьерами для движения дислокаций и могут обеспечить дополнительное образование двойников деформации и увеличение необходимого критического напряжения, необходимого, чтобы вызвать пластическую деформацию двойникованного материала [21-22]. При дальнейшем увеличении степени деформации растет плотность двойников, взаимодействие первичных и вторичных систем двойникования приведет к дальнейшему измельчению микроструктуры. Этот эффект часто называют «динамическим эффектом Холла-Петча» [23-25].

Также, влияние углерода на свойства высокоэнтропийных сплавов можно рассмотреть и на примере сплава FeNiMnAlCr. Для изучения были взят сплав без легирования, и сплав, легированный 1% углерода и 1% бора. Легирование проводилось путем добавления FeSi FeB соответственно.

После чего проводились испытания на растяжение. Исследования методом ПЭМ показали, что во всех случаях сплав был однофазным.

Испытания на растяжения показали, что нелегированный сплав обладал пределом текучести, равным 159 МПа и относительным удлинением порядка 40%. Легирование бором привело к незначительному увеличению предела текучести, который был равен 186 МПа. Видно, что бор не дает большого увеличения свойств, поскольку он присутствует в сплаве в виде крупных частиц. Кроме того, эти частицы приводят к уменьшению относительного удлинения до 31%. В отличие от бора, добавление углерода приводит к увеличению предела текучести более чем в два раза: до 355 МПа. Это значительное увеличение прочности сопровождается увеличением относительного удлинения до 50%, помимо этого предел прочности растет с 381 МПа до 754 МПа. Отметим, что легирование углеродом приводит к большому деформационному упрочнению. Для нелегированного сплава деформационное упрочнение является постоянным до деформации ~ 20%, после чего она уменьшается. В сплаве с углеродом деформационное упрочнение увеличивается вплоть до деформации ~ 35%. Таким образом, при степени деформации равной 20% деформационное упрочнение в сплаве без углерода составляет 1179 МПа, в то время как для легированного сплава 1880 МПа. При легировании увеличение прочностных характеристик у большинства металлов сопровождается снижением характеристики пластичности, однако, легирование углеродом высокоэнтропийного сплава приводит к увеличению не только прочности, но и пластичности. Увеличение прочностных свойств материала при легировании углеродом можно связать с упрочнением материала за счет искажения решетки, в результате чего дислокациям будет труднее двигаться. Увеличение пластичности, при легировании углеродом, связано с повышением напряжений, необходимых для образования шейки при растяжении. Такое влияние углерода на свойства наблюдается в TWIP-сталях.

## 1.5 Механические свойства высокоэнтропийных сплавов

Свойства высокоэнтропийных сплавов определяются их структурой и элементарным составом. Так, высокоэнтропийные сплавы с ОЦК-решеткой имеют преимущественно высокую прочность и низкую пластичность, тогда как у материалов с ГЦК-решеткой низкая прочность и высокая пластичность. Увеличение относительного содержания ОЦК-фазы является главным фактором повышения твердости. Увеличение площади границ раздела фаз способствует уменьшению длины свободного пробега дислокаций в смешанной области[11].

Большинство ВЭСов в литом состоянии обладают высокой твердостью и низкой пластичностью. При проведении испытаний на растяжение на кривой есть область локальной деформации, при этом разрушение происходит при небольшом относительном удлинении. Повышение пластичности можно добиться при помощи гомогенизационного отжига материала, однако это приводит к уменьшению прочности. Очень высокая пластичность сплава в гомогенизированном состоянии, скорее всего, связано с интенсивным двойникованием. Такое поведение также характерно для TWIP сталей [26]. Следовательно, понижение пластичности после прокатки является результатом появления двойников деформации. Прокатка при низких температурах дает большее деформационное упрочнение, чем при комнатной. Это происходит в результате того что при пониженных температурах двойникование идет активнее. Стоит отметить, что высокоэнтропийные сплавы обладают очень высокой ударной вязкостью при криогенных температурах.

В результате исследований ВЭСов для сплава AlCrCuNiFeCo было установлено, что, если сплав подвергнуть интенсивной пластической деформации происходит увеличение его прочностных характеристик в результате высокотемпературной обработки по сравнению с характеристиками этого же сплава в литом состоянии. Также

высокотемпературная обработка может сопровождаться переходом сплава в сверхпластичное состояние, но при этом снижается предел прочности[11].

## 1.6 Методы получения высокоэнтропийных сплавов.

Существует множество способов получения Высокоэнтропийных сплавов: метод литья, механическое легирование, лазерное плакирование и др.

Наиболее распространенным является метод литья в комбинации с разновидностями метода плавления – дугового, индукционного, электродугового.

При использовании литья формируются простые твердые растворы с типичной дендритной структурой с областями сегрегации. Сегрегация может быть вызвана низкой степенью одного из элементов с другими. Следует отметить, что отрицательная энтальпия смешения способствует формированию интерметаллидных соединений.

Метод направленной кристаллизации Бриджмена заключается в кристаллизации материала печи с неравномерно распределенной температурной по длине. Применение метода направленной кристаллизации приводит к формированию равноосных зерен. Переход от дендритной структуры к формированию равноосных зерен происходит, во-первых, вследствие роста и укрупнения первичных дендритов. Во-вторых, из-за высокого соотношения градиента температуры и скорости роста зерен. В-третьих, за счет остаточного теплового напряжения [27].

Еще одним распространенным методом получения ВЭСов с более однородной и стабильной нанокристаллической структурой является механическое легирование. Данная технология получения сплавов заключается в использовании компонентов в виде порошков и их последующей обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице. В

мельнице происходит повторяющиеся процессы разрушения частиц порошка и холодной сварки, что позволяет получить гомогенный порошок [28-29].

БЗР - методами сверхбыстрой закалки расплава сплэтингованием и спиннингованием в виде плоских тонких фрагментов пластин или лент. Закалка методом выстреливания капли по методу сплэттинга позволяет достичь скорости охлаждения  $V_{\text{зак}} 10^6 \text{ К/с}$  и выше. Метод заключается в столкновении капли расплава с охлаждающей поверхностью. В устройстве используется взрывной заряд, Средний размер капель от 1 до 13 мкм, скорости облака из капель 300 м/с. Данный метод позволяет получать образцы, в виде пластин или чешуек диаметром не более нескольких сантиметров и толщиной, колеблющейся от 0,1 до нескольких десятков микрометров в пределах одного образца[9].

Метод спиннингования расплава заключается в экструдировании расплава под давлением через сопло на вращающийся холодильник. Разливка струи на поверхность дискового холодильника, вращающегося относительно вертикальной оси, позволяет получать непрерывные металлические нити толщиной 1...100 мкм с линейными скоростями вращения 15...300 м/с. Скорости охлаждения при этом составляют  $10^6 \text{ К/с}$ . Вакуум или инертная среда способствуют образованию более однородных лент.

## 1.7 Постановка задачи исследования

Обзор литературы показал, что в настоящее время все более популярными становятся сплавы с высокой энтропией смешения. Высокоэнтропийный сплавы являются новым, сравнительно малоизученным, но перспективным классом материалов. В данной работе для исследования был выбран высокоэнтропийный сплав  $\text{CoCrFeNiMn}$ , легированный 1 атомным процентом углерода. Сплав  $\text{CoCrFeNiMn}$  достаточно хорошо изучен, и имеет высокую пластичность и ударную вязкость, но низкую прочность. Известно, что углерод, даже в небольших количествах, может

значительно упрочнять, например, стали. Но влияние легирования атомами углерода на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов в данный момент плохо изучено. Поэтому целью данной работы является изучение влияния термомеханической обработки на структуру и свойства сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$ .

Задачи:

1. Прокатать сплав на разные степени деформации
2. Определить влияние различных степеней деформации на структуру и механические свойства образца
3. Исследовать микроструктуру материала после прокатки методом ПЭМ и СЭМ
4. Отжечь материал после прокатки на 80% при разных температурах
5. Исследовать микроструктуру материала после прокатки на 80 % и последующем отжиге методом СЭМ
6. Определить влияние отжига на структуру механические свойства сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  прокатанного на 80%

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы исследования

В качестве материала для исследования был выбран высокоэнтропийный сплав  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$ . Сплав был поставлен в виде слитков.

Сплав изучался в гомогенизированном состоянии; после прокатки при различных степенях деформации: (5, 15, 25, 40, 60 и 80%); после прокатки на 80% и последующем отжиге при разных температурах в течение 30 минут.

### 2.2 Подготовка образцов для оптической металлографии

Изготовление образцов (микрошлифов) проходила следующим образом:

1. Так как материал был поставлен в виде слитка, изначально нам было необходимо произвести вырезку образца размером 15\*15\*10мм. Вырезку образца производили на электроискровом станке. Образец делался плоскопараллельным, для чего был подвергнут торцовке на наждачном круге.

2. После вырезки и торцовке образца мы проводили шлифовку. Шлифовка осуществлялась последовательным переходом на все более и более мелкозернистую шлифовальную бумагу. Шлифовку производили вручную на шлифовальном станке StruersLaboPol-35. Для того, чтобы гарантировать полное исчезновение шлифовальных царапин, нанесенных предыдущей (более крупнозернистой) шлифовальной бумагой, мы изменяли направление шлифования на 90° при переходе к шлифовальной бумаге с более мелким абразивным зерном. Образец после шлифования тщательно промывался водой для удаления остатков абразива и других загрязнений.

3. Последней ступенью является полировка поверхности образца. Полировку мы производили на круге MD-Dac, с алмазной суспензией DiaDuo-2. Финальная полировка проводилась на круге MD-Chem с использованием суспензии MasterMet™. После всех операций образцы подвергались чистке. Это необходимо для удаления загрязнений после полировки.

### 2.3 Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия основана на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом и предназначена для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также определения состава, строения и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв.

Принцип работы РЭМ заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком и анализе отраженных от поверхности электронов, и возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом рентгеновского излучения. Анализ электронов позволяет получать информацию о рельефе поверхности, о фазовом различии и кристаллической структуре приповерхностных слоёв. Анализ рентгеновского излучения, возникающего в процессе взаимодействия пучка электронов с образцом, дает возможность качественно и количественно охарактеризовать химический состав приповерхностных слоёв.

Современный РЭМ позволяет работать в широком диапазоне увеличений приблизительно от 10 крат (то есть эквивалентно увеличению сильной ручной линзы) до 1 000 000 крат, что приблизительно в 500 раз превышает предел увеличения лучших оптических микроскопов. Основные типы сигналов, которые генерируются в процессе работы РЭМ: сигнал детектора вторичных электронов (ВЭ или режим рельефа), отражённых электронов (ОЭ или режим фазового контраста) и т.д. В режиме детектора



вторичных электронов разрешающая способность РЭМ максимальна. Разрешение детекторов вторичных электронов в современных приборах уже достаточно для наблюдения субнанометровых объектов. Из-за очень узкого электронного луча РЭМ обладают очень большой глубиной резкости (0,6-0,8 мм), что на два порядка выше, чем у оптического микроскопа и позволяет получать четкие микрофотографии с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом. Это свойство РЭМ крайне полезно для понимания поверхностной структуры образца. Отражённые электроны (ОЭ) — это электроны пучка, отражённые от образца упругим рассеиванием. ОЭ часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала ОЭ напрямую связана со средним атомным номером ( $Z$ ) засвечиваемой области образца, изображения ОЭ несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце. Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны несут информацию о распределении электронной плотности (области, обогащённые элементом с большим атомным номером, выглядят ярче). Поэтому обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно со вторичными, кроме информации о морфологии поверхности содержат дополнительную информацию и о составе образца. Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения.

Исследование микроструктуры проводилось с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D с ускоряющим напряжением 20кВ и током пучка 4,6nA, используя детектор обратно рассеянных электронов BSED.

## 2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование тонких фольг проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц.

Фольги для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены из пластин толщиной 0,5 мм. Для исследования микроструктуры после термической обработки пластинки из образца были вырезаны вдоль захватной головки образца. Далее, пластины были утонены с помощью наждачной бумаги с использованием установок механического шлифования-полирования LaboPol-5, до толщины 80...100 мкм. Из утоненных пластин вырезались диски диаметром 3 мм, которые были подвергнуты струйной электролитической полировке на установке Struers Tenipol-5, с использованием в качестве электролита 10%-го раствора хлорной кислоты в уксусной, при напряжении 25 В и температуре 20°C. После электрохимической полировки готовые фольги промывали в дистиллированной воде и тщательно просушивали. Фольги наблюдали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100, оборудованном приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава.

Просвечивающий электронный микроскоп дает возможность наблюдать очень мелкие частицы включений, несовершенства кристаллического строения - субзерна, дислокации, которые невозможно разглядеть с помощью светового оптического микроскопа. ПЭМ работает по схеме проходящих электронных лучей в отличие от светового металлографического микроскопа, в котором изображение формируется отраженными световыми лучами. Источник света в электронном микроскопе заменен источником электронов, вместо стеклянной оптики используются электромагнитные линзы (для преломления электронных лучей). ПЭМ

состоит из электронной пушки-устройства для получения пучка быстрых электронов и системы электромагнитных линз. Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па.

Принципиальная работы ПЭМ: в электронной пушке находится катод - раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем, проходят через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) электронные лучи, проходя через объект, рассеиваются и далее фокусируются объективной линзой, формирующей первичное изображение просвечиваемой электронами части объекта. Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективной, промежуточная линза, перебрасывает промежуточное изображение с небольшим увеличением (обычно до 10 раз) в предметную плоскость проекционной линзы. Проекционная линза формирует окончательное сильно увеличенное изображение (проекционная линза дает увеличение до 100 раз). Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз. В связи с тем, что обычные микрошлифы для исследования структуры металлов и сплавов с помощью просвечивающего электронного микроскопа непригодны, необходимо готовить специальные очень тонкие, прозрачные для электронов, объекты. Такими объектами являются реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов.

## 2.5 Методика проведения EBSD анализа

EBSD анализ проводили на растровом электронном микроскопе NovaNanoSEM 450. В режиме дифракции обратно-рассеянных электронов снимали карты разориентировки границ зерен. Образец, наклоненный под углом  $70^\circ$  к горизонтали, пошагово сканировался электронным пучком с ускоряющим напряжением 20 кВ. Размер области сканирования для состояния перед началом деформации составил 45 x 45 мкм. Шаг сканирования – 50 нм.

Программное обеспечение TSL OIM Analysis 5 по картине дифракции обратно рассеянных электронов позволяет восстановить кристаллографическую ориентацию в каждой точке сканированного участка. Обработка данных позволяет получить изображение зеренной структуры материала, распределение зерен по размеру и их разориентировку, а также определить наличие малоугловых, высокоугловых границ, текстуры в области сканирования.

## 2.6 Методика оценки размера зерна

Для оценки размеров зерен был использован метод секущей. Суть метода в том, что на микроснимке или по карте разориентировок EBSD проводятся секущие через все зёрна. Таким образом, можно определить текущую плотность дислокаций на изображении, полученном при помощи РЭМ. Далее находят количество пересечений зёрен с секущей и находят средний размер зёрен по формуле:

$$d = \frac{l}{n}, (1)$$

где,  $d$  = средний размер зёрен,

$l$  = длина секущей,

$n$  = количество пересечений зёрен с секущей

## 2.7 Методика измерение микротвердостиHV

Измерение микротвердости по Виккерсу проводилось при нагрузке 0.2 кг и времени нагружения 15с. с использованием цифрового микротвердомераWolpert 402MVD в соответствии с ГОСТ 9450-76 [16]. Поверхность образцов была предварительно подготовлена для проведения испытания. Образцы при различных степенях деформации шлифовались и полировались. Для предотвращения смещений образца при измерении твердости и обеспечения перпендикулярности оси алмазного наконечника испытываемой поверхности образцы были приклеены к плоскопараллельной пластине.

## 2.8 Методика исследования механических свойств при испытании на растяжение

Испытание на одноосное растяжение — это наиболее распространенный вид испытаний для оценки механических свойств металлов и сплавов. Одноосное растяжение сравнительно легко подвергается анализу, позволяет по результатам одного испытания определить сразу несколько важных механических характеристик материала, являющихся критерием его качества и необходимых для конструкторских расчетов. При проведении этого испытания, образец материала растягивают вдоль продольной оси с помощью растягивающего приспособления— испытательной машины.

Испытания на одноосное растяжение мы проводили на оборудовании Instron 2000. Из деформированной на 80% пластины был вырезан образец плоского типа длиной 10мм и толщиной 1,5 мм. Испытание проводилось при постоянной скорости, а нагрузку измеряли с помощью датчика нагрузки. Одновременно с этим измеряли удлинение, соответствующее прилагаемой нагрузке. Удлинение можно измерить несколькими способами, в том числе,

по пути движения подвижной траверсы, или путем прикрепления к материалу тензодатчика при очень низких величинах деформации. Напряжение и соответствующая ему деформация могут быть рассчитаны по формулам. По этим данным можно построить кривую напряжение — деформация, а по этой кривой можно определить ряд свойств.

Методы испытания на растяжения стандартизированы. Имеются отдельные стандарты на испытания при комнатной температуре (ГОСТ 1497—61), при повышенных — до 1473° К (ГОСТ 9651—61) и пониженных — от 273 до 173° К (ГОСТ 11150—65) температурах. В них сформулированы определения характеристик, оцениваемых в результате испытания, даны типовые формы и размеры образцов, основные требования к испытательному оборудованию, методика испытания и подсчета результатов.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

### 3.1. Эволюция структуры сплава $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$ при прокатке.

По данным, полученным с растрового электронного микроскопа (Рис.3.1), можно провести анализ эволюции микроструктуры сплава при различных степенях деформации.

а) б)

в) г)

Рис. 3.1 Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  в

гомогенизированном состоянии (а, б), после различных степеней прокатки:

5% (в, г), 15% (д, е), 25% (ж, з), 40% (и, к), 60% (л, м), и 80% (н, о),  
полученная методом СЭМ.

д) е)

ж) з)

и) к)

Рис. 3.1 (продолжение) Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  в  
гомогенизированном состоянии (а, б), после различных степеней прокатки:

5% (в, г), 15% (д, е), 25% (ж, з), 40% (и, к), 60% (л, м), и 80% (н, о),  
полученная методом СЭМ.

л) м)

н) о)

Рис. 3.1(продолжение) Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  в  
гомогенизированном состоянии (а, б), после различных степеней прокатки:

5% (в, г), 15% (д, е), 25% (ж, з), 40% (и, к), 60% (л, м), и 80% (н, о),  
полученная методом СЭМ.

При сравнении гомогенизированного состояния (Рис. 3.1 а, б) и прокатанного на 5% состояния (Рис. 3.1 в, г) не было замечено значительных изменений микроструктуры. В сплаве, прокатанном на 15% (Рис. 3.1 д, е) хорошо заметна металлографическая текстура в виде вытянутых зерен. Так же хорошо заметны полосы сдвига, которые могут пересекать сразу несколько зерен, изменяя при этом свою ориентацию. При прокатке на 25% (Рис.3.1 ж, з) наблюдается увеличение количества полос сдвига. Так же появляются двойники деформации, что свидетельствует о достижении напряжений, необходимых для начала двойникования. Повышение степени деформации до 25% приводит к дальнейшему вытягиванию зерен по направлению прокатки. При прокатке на 40% (Рис. 3.1 и, к) происходит еще большее вытягивание зерен, почти весь объем зерен охвачен двойниками деформации и полосами сдвига. Границы зерен становятся менее слабо различимыми. Также можно заметить появление двойников другого направления в результате активации новых систем двойникования. При рассмотрении состояний, прокатанных на 60 и 80% (Рис. 3.1 л, м и н, о соответственно) совершенно неразличимы границы исходных крупных зерен, наблюдаются многочисленные полосы сдвига и двойники деформации. Видно, что все двойники и полосы сдвига направлены по направлению прокатки и образуют угол  $\sim 30^\circ$  с направлением прокатки. Видно, что все двойники и полосы сдвига направлены по направлению прокатки, что говорит о том, что объем материала, занимаемый полосами сдвига, увеличивается с увеличением степени деформации.

Данные, полученные с помощью EBSD анализа, дают нам возможность оценить влияние степени деформации на изменение морфологии сплава (Рис. 3.2).



а) б)

Рис. 3.2 EBSD - карта сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после прокатки на степень деформации: а) 5%, б) 15%, в) 25%, г) 40%, д) 60%, е) 80%.

) г)

д) е)

Рис. 3.2 (продолжение) EBSD - карта сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после прокатки на степень деформации: а) 5%, б) 15%, в) 25%, г) 40%, д) 60%, е) 80%.

На начальной стадии, деформации не происходит значительного изменения морфологии исходных зерен (Рис. 3.2 а, б). Все зерна имеют высокоугловые границы. С повышением степени деформации можно наблюдать появление металлографической текстуры в виде вытянутых по направлению прокатки зерен. В некоторых зернах можно увидеть появления специальных двойниковых границ (Рис. 3.2 в, г), что свидетельствует о начале двойникования. Так же заметно, что присутствуют два типа границ, малоугловые и высокоугловые. С повышением степени деформации растёт доля двойникованных зерен, также появляются двойники другого направления. По картам разоритировок видно, в исходных крупных зернах возникают малоугловые границы. Происходит процесс фрагментации. Так же можно увидеть, что почти весь объем материала занимают полосы сдвига и двойники деформации. Большая степень деформации приводит к тому, что все двойники и полосы сдвига выстроились по направлению прокатки.

С помощью данных, полученных методом ПЭМ (Рис. 3.3), мы можем наблюдать появления полос сдвига при различных степенях прокатки.

а) б)

в) г)

Рис. 3.3 Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после различных степеней прокатки: 5% (а, б), 15% (в, г), 25% (д, е), 40% (ж, з), 60% (и, к), и 80% (л, м), полученная с помощью ПЭМ.

д) е)  
ж) з)  
и) к)

Рис. 3.3 (продолжение) Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после различных степеней прокатки: 5% (а, б), 15% (в, г), 25% (д, е), 40% (ж, з), 60% (и, к), и 80% (л, м), полученная с помощью ПЭМ.

л) м)

Рис. 3.3 (продолжение) Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после различных степеней прокатки: 5% (а, б), 15% (в, г), 25% (д, е), 40% (ж, з), 60% (и, к), и 80% (л, м), полученная с помощью ПЭМ.

При прокатке на 5% (Рис. 3.3 а, б) мы можем наблюдать появления полос сдвига, также видно, что материал обладает высокой плотностью дислокаций. Могут образовываться дислокационные петли. После прокатки на 15% количество полос сдвига увеличиваются (Рис. 3.3 в, г), все полосы имеют одно направление и являются практически параллельными друг другу. При рассмотрении состояния прокатанного на 25% сплава (Рис. 3.3 д, е) замечено увеличения количество полос сдвига, появляться двойники деформации. Увеличение степени деформации до 40% приводит к появлению двойников деформации другого направления, что свидетельствует об активации новых систем двойникования, либо может быть связано с изменением ориентировки плоскостей в кристаллитах в результате пластической деформации. В состоянии, прокатанном на 40%,

стоит отметить, что существуют два типа двойников: одни из них имеют значительную ширину, по отношению к другому типу полос, которые гораздо уже (Рис. 3.3 ж, з). В образце, прокатанном на 60%, наблюдаются также два типа двойников (Рис. 3.3 и, к), широких и более узких. Но широкие двойники имеют меньшую ширину, чем в состоянии, прокатанном на 40%. В сплаве, после прокатки на 80%, наблюдается множественное двойникование, структура представляет собой двойники деформации, преимущественно расположенные в одинаковом направлении (Рис. 3.3 л, м), также, как и при 40 и 60% имеются два типа двойников.

На графике (Рис. 3.4) видна зависимость плотности дислокаций от степени деформации.

Рис. 3.4 График зависимости плотности дислокаций от степени деформации

Видно, что с повышением деформации плотность дислокаций растет. Можно заметить, что прокатка на 80% привела к увеличению плотности дислокаций  $\sim$  в 10 раз. Так при прокатке на 5% плотность дислокаций составляла  $2,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , а при 80% -  $23 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

### 3.2 Микротвердость сплава $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$ после прокатки.

После проведения испытаний на микротвердость по Виккерсу, можно наблюдать зависимость твердости сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  от степени деформации. В таблице 3.1 представлено значение микротвердости сплава при разных степенях деформации.

Сплав	Значение $\epsilon$
-------	---------------------

	0	5%	15%	25%	40%	60%	80%
CoCrFeNiMnC <sub>0,05</sub>	173±5	189±12	231±34	276±15	300±31	359±23	382±19

Таблица 3.1

### Значение микротвердости при разной степени деформации

Можно заметить, что прокатка на 80 % привела к увеличению твердости более чем в 2 раза по сравнению с гомогенизированным состоянием.

Так же зависимость твердости сплава CoCrFeNiMnC<sub>0,05</sub> можно проследить на графике (Рис. 3.5). График зависимости микротвердость – степень деформации показывает увеличение твердости с повышением степени прокатки. На графике видна линейная зависимость твердости от степени деформации

Рис. 3.5 График зависимости твердости сплава CoCrFeNiMnC<sub>0,05</sub> от степени деформации.

Повышение твердости в процессе прокатки можно объяснить влиянием двух механизмов упрочнения. С одной стороны, происходит упрочнение, связанное с наклепом в результате накопления дислокаций (Рис. б). Вторая причина заключается в измельчении структурных составляющих в процессе деформации в соответствии с законом Холла – Пэтча:

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + K_y * d^{-1/2} \quad (2)$$

### 3.3 Влияние отжига на структуру и механические свойства сплава CoCrFeNiMnC<sub>0,05</sub> после холодной прокатки на 80%.

Микроструктура после отжига сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$ , деформированного на 80%, показана на рис.8. На снимках видно, влияние температуры отжига на структуру сплава.

а) б)

Рис. 3.6 Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  после прокатки на 80% с последующим отжигом при разных температурах: а) 600°C, б) 700°C, в) 800°C, г) 900°C, д) 1000°C, е) 1100°C.

д) е)

Рис. 3.6(продолжение) Микроструктура сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  после прокатки на 80% с последующим отжигом при разных температурах: а) 600°C, б) 700°C, в) 800°C, г) 900°C, д) 1000°C, е) 1100°C.

Можно заметить, что отжиг при температуре 600°C не привел к видимым изменениям структуры. Микроструктура образца, отожженного при температуре 600°C плохо поддается анализу, очевидно, вследствие сохранения холоднодеформированной структуры. После проведения отжига в интервале температур 700-1100°C, образцов, деформированных на 80%, на месте деформированной структуры образуются равноосные зерна (Рис. 3.6), с размером значительно меньшим, чем в состоянии до деформирования. Так размер зерна в гомогенизированном состоянии составляет 83 мкм, после отжига при температуре 1100°C – 69 мкм. В зернах находятся двойники отжига. При температуре отжига 700°C хорошо различимы границы зерен, и можно наблюдать отдельные зерна. Дальнейшее увеличение температуры отжига, вплоть до 1100°C приводит к еще большему росту зерен. Так же очевидно, что количество двойников в зернах увеличивается с повышением температуры отжига.

Из карт разориентировок, представленных на рисунке 3.7, можно определить влияние отжига на микроструктуру сплава.

а) б)  
в) г)

Рис. 3.7 EBSD - карта сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после прокатки на 80% с последующим отжигом при разных температурах: а)  $700^{\circ}\text{C}$ , б)  $800^{\circ}\text{C}$ , в)  $900^{\circ}\text{C}$ , г)  $1000^{\circ}\text{C}$ , д)  $1100^{\circ}\text{C}$ ,

д) е)

Рис. 3.7 (продолжение) EBSD - карта сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после прокатки на 80% с последующим отжигом при разных температурах: а)  $700^{\circ}\text{C}$ , б)  $800^{\circ}\text{C}$ , в)  $900^{\circ}\text{C}$ , г)  $1000^{\circ}\text{C}$ , д)  $1100^{\circ}\text{C}$ ,

На основе картин EBSD (Рис. 3.7), можно сказать, отжиг при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  не привел к рекристаллизации деформированной матрицы. Можно наблюдать отдельные рекристаллизованные зерна. Также, можно предположить, что отжиг при  $600^{\circ}\text{C}$ , скорее всего приводит к возврату. При отжиге в интервале температур  $700\text{-}1100^{\circ}\text{C}$  было выявлено, что в результате происходит рекристаллизация, это в большинстве случаев характерно для материалов с низкой энергией дефектов упаковки. Данное заключение можно сделать на основании того, что во всех случаях после отжига преобладают большеугловые границы.

Также видно влияние температуры отжига на размер зерна: размер зерна вырастает с 1.4 мкм при температуре отжига  $700^{\circ}\text{C}$ , до 69 мкм при температуре отжига  $1100^{\circ}\text{C}$  (Рис.10). Так же видно, что количество двойникованных зерен так же увеличивается с повышением температуры отжига.

Рис. 3.8 График зависимости размера зерна от температуры отжига

Микротвердость образца (Таблица 2) отожженного при 800°C составляет 198HV, а после отжига при 1000°C микротвердость равна 147 HV. Упрочнение в данном случае связано со структурным упрочнением.

Таблица 3.2

Значение микротвердости при отжиге на 800°C и 1000°C

Температура, °C	600	700	800	900	1000	1100
Микротвердость, HV	395 ± 10	219 ± 9	198±7	159 ± 4	147±4	135 ± 4

### 3.4 Механические свойства сплава $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$ при испытании на растяжение.

Сравнив кривые после растяжения можно сравнить механические свойства сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$ , прокатанного на 80% (Рис.9 1) и сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$ , прокатанного на 80% и отожженного при разных температурах в течение 30 минут (Рис.8 2-6).

Отжиг привел к существенному изменению прочностных характеристик. После отжига все прочностные характеристики снижаются, при этом происходит значительное увеличение характеристик пластичности.

Рис. 3.9 Кривые напряжение – деформация сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0.05}$  после прокатки на 80 % и последующего отжига при 20-1100°C в течение 30 мин.

Исходя из данных, приведенных в таблице 3.3, мы видим, что после прокатки предел текучести равен 1360 МПа, а предел прочности равен 1468 МПа. При этом удлинение составляет 14%.

Таблица 3.3

Механические свойства сплава  $\text{CoCrFeNiMnCo}_{0,05}$

Температура, °С	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\delta_p$ , %
20	1360	1468	14	-
700	1070	1272	15	6
800	720	981	37	21
900	570	877	48	30
1000	358	780	63	44
1100	376	814	66	46

Используя данные, приведенные в таблице 3.3, можно наблюдать зависимость механических свойств материала от температуры отжига. Отжиг при температуре 700°С привел к существенному изменению прочностных характеристик, предел текучести в этом случае равен 1070 МПа, а предел прочности 1272 МПа. Однако, при этом, относительное удлинение образца почти не увеличилось и составило 15 %. После отжига при температуре 800-1100°С все прочностные характеристики снижаются, при этом происходит значительное увеличение характеристик пластичности. Самой большой величиной относительного удлинения обладает образец, отожженный при температуре 1100°С – порядка 66%, но при этом он имеет низкие прочностные характеристики - предел текучести равен 375 МПа, а предел прочности равен 814 МПа. Самым оптимальным соотношением прочностных и пластических характеристик обладает образец, отожженный при температуре 800°С - предел текучести равен 720 МПа, а предел прочности равен 981 МПа и относительное удлинение 37%.

На рисунке 10 представлена зависимость Холла-Петча. По графику видно, что прочностные характеристики напрямую зависят от размера зерна. Чем больше размер зерна, тем меньше прочностные характеристики материала.



Рис. 3.10 Зависимость Холла-Петча для сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$

Также, по данным полученным методом СЭМ, можно проанализировать характер разрушения сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$ , прокатанного на 80%, и сплава, прокатанного на 80% и отожженного при разных температурах в течение 30 минут (Рис. 3.11).

а) б)  
в) г)

Рис. 3.11 Снимки боковой поверхности (а, б) и излома (д, е) сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  прокатанного на 80%; боковой поверхности (в, г) и излома (ж, з) сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  прокатанного на 80% с последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$  в течении 30 мин.

д) е)  
ж) з)

Рис. 3.11 (продолжение) Снимки боковой поверхности (а, б) и излома (д, е) сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  прокатанного на 80%; боковой поверхности (в, г) и излома (ж, з) сплава  $\text{CoCrFeNiMnC}_{0,05}$  прокатанного на 80% с последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$  в течении 30 мин.

На снимках боковой поверхности образца после растяжения (Рис. 3.11 а, б и д, е) можно увидеть следы скольжений дислокаций, которые имеют одно направление, что свидетельствует о действии преимущественно одной системы скольжения. Видно появление структуры деформации. В первую

очередь деформируются зерна, с наиболее благоприятными кристаллографическими направлениями плоскостей, что облегчает скольжение дислокаций. На снимках излома видно, что во всех случаях произошел чисто вязкий излом (Рис. 3.11 в, г и ж, з). Размер ямок, скорее всего, зависит от размеров зерна. Из снимков видно, что разрушение начинается вероятнее всего с частиц, которые являются концентраторами напряжения.

## ВЫВОДЫ

По выполненной работе можно сделать следующие выводы:

1. На основании микроструктурных исследований сплава деформированного при комнатной температуре, были выявлены механизмы деформации, включающие дислокационное скольжение (на начальных этапах прокатки) и механическое двойникование (при степенях деформации более 25%). После деформирования сплава плотность дислокаций возрастает с  $2,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  при прокатке на 5% до  $23 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  при прокатке на 80%.

2. В результате прокатки повышаются прочностные свойства сплава. Самые высокие прочностные характеристики получаются после прокатки на 80%, предел текучести равен 1360 МПа, а предел прочности равен 1469 МПа. С повышением степени деформации увеличиваются показатели микротвердости: значение микротвердости в состоянии, прокатанном на 5%, составляет 189HV, а после прокатки на 80 % - 382HV.

3. После проведения рекристаллизационного отжига при температурах 700-1100°C образцов, деформированных на 80% на месте деформированной структуры образуются равноосные зерна, с размером значительно меньшим, чем в состоянии до деформирования. С увеличением температуры отжига размер рекристаллизованных зерен возрастает с 1,4 мкм до 70 мкм. В зернах находятся двойники отжига.

4. В результате отжига все прочностные характеристики снижаются, при этом происходит значительное увеличение характеристик пластичности. Самой большой величиной относительного удлинения обладает образец, отожженный при температуре 1100°C – порядка 66%, но при этом он имеет низкие прочностные характеристики - предел текучести равен 375 МПа, а предел прочности равен 814 МПа. Так же с повышением температуры отжига уменьшаются показатели микротвердости.