

PACS: 61.10.Nz, 61.82.Bg, 62.20-x, 62.20.Fe, 62.40.+i, 62.80.+f

UDC: 539.25, 539.26, 539.424, 539.4.011.2

Влияние температуры интенсивной пластической деформации на механические свойства высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn

Ю.А. Шаповалов¹, Е.Д. Табачникова¹, М.А. Тихоновский², А.В. Левенец²,
М. Цехетбауер³, Э. Шафлер³.

*1 Физико-технический институт низких температур им. Б. Веркина НАН Украины, пр-т Науки 47, 61103 Харьков, Украина
2 Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина
3 University of Vienna, Boltzmannngasse 5, Vienna A-1090, Austria
shapovalov@ilt.kharkov.ua*

ORCID: 0000-0001-9274-7352, 0000-0002-1866-7941, 0000-0001-5889-0366, 0000-0003-2102-3482,

0000-0001-8430-8587

DOI:10.26565/2222-5617-2020-32-07

Высокоэнтропийный сплав (ВЭС) CoCrFeMnNi был получен дуговой плавкой компонентов в атмосфере чистого аргона с последующими гомогенизационными отжигами. Из полученных слитков изготавливали образцы в форме дисков, толщиной ~ 1 мм и диаметром 10 мм, которые подвергались интенсивной пластической деформации с помощью метода кручения под высоким давлением (КПВД) в наковальне Бриджмена при гидростатическом давлении 6 ГПа при температуре 77 К. Деформация в ходе КПВД достигалась 5 оборотами плунжера со скоростью 0,2 об./мин., что позволяло получать в образцах однородную нанокристаллическую структуру с размером зерен менее 100 нм. Для механических испытаний путем одноосного сжатия из дисков после КПВД на расстоянии 3 мм от центра вырезали прямоугольные образцы размером 1,3×0,6×0,6 мм³. В интервале температур 300-4,2 К для данного наноструктурного состояния проведен анализ деформационных кривых. Обнаружено, что понижение температуры от 300 до 4,2 К приводит к росту величины предела текучести от 1,44 ГПа до 2,48 ГПа, что характерно для термоактивированного характера пластической деформации. Для всего исследованного интервала температур (300-4,2 К) в структурном состоянии после КПВД при 77 К установлено аномальное уменьшение величины предела текучести по сравнению с аналогичными величинами предела текучести после КПВД при 300 К.

Проведенный анализ показал, что обнаруженное аномальное поведение предела текучести при активной деформации обусловлено особенностями микроструктуры, образующейся при криогенной деформации кручением под высоким давлением при 77 К, в частности с появлением мартенситной фазы с ГПУ решеткой и связанным с этим снижением плотности дислокаций. Показано, что особенности микроструктуры после КПВД при 77 К существенно влияют не только на прочность сплава в локальных областях, т.е. на величину его микротвердости, но и на действующие напряжения, ответственные за протекание пластической деформации при активной деформации нанокристаллического ВЭСа CoCrFeMnNi.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, дуговая плавка, деформация кручением под высоким давлением, активная деформация, микротвердость, предел текучести, фазовый переход, плотность дислокаций, термоактивированные процессы.

Вплив температури інтенсивної пластичної деформації на механічні властивості високоентропійного сплаву CoCrFeNiMn

Ю.О. Шаповалов, О.Д. Табачникова, М.А. Тихоновський, А.В. Левенець,
М. Цехетбауер, Е. Шафлер

*Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України, пр. Науки 47, Харків, 61103, Україна
Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут", вул. Академічна 1, Харків, 61108, Україна
University of Vienna, Boltzmannngasse 5, Vienna A-1090, Austria*

Високоентропійний сплав CoCrFeMnNi було отримано дуговою плавкою компонентів в атмосфері чистого аргону з подальшими гомогенізаційними відпалами. З отриманих зливків виготовляли зразки у формі дисків товщиною ~ 1 мм і діаметром 10 мм, що зазнавали інтенсивної пластичної деформації за допомогою методу крутіння під високим тиском (КПВТ) в ковалді Бриджмена під гидростатичним тиском 6 ГПа при температурі 77 К. Деформація в ході КПВТ досягалася 5 обертами плунжера зі швидкістю 0,2 об./хв., що дозволяло отримувати у зразках однорідну нанокристалічну структуру з розміром зерен меншим ніж 100 нм. Для механічних випробувань шляхом одноосного стиску з дисків після КПВТ на відстані 3 мм від центру вирізали прямокутні зразки розміром 1,3 × 0,6 × 0,6 мм³. В інтервалі температур 300-4,2 К для отриманого наноструктурного стану проведено аналіз деформаційних кривих. Виявлено, що зниження температури від 300 до 4,2 К призводить до зростання

величини межі текучості від 1,44 ГПа до 2,48 ГПа, що характерно для термоактивованого характеру пластичної деформації. Для всього дослідженого інтервалу температур (300-4,2 К) в структурному стані після КПВТ при 77 К встановлено аномальне зменшення величини межі плинності в порівнянні з аналогічними величинами межі плинності після КПВТ при 300 К.

Проведений аналіз показав, що виявлена аномальна поведінка межі плинності при активній деформації обумовлена особливостями мікроструктури, що утворюється під час криогенної деформації крутінням під високим тиском при 77 К, зокрема з появою мартенситної фази з ГЦП граткою і пов'язаним з цим зниженням щільності дислокацій. Показано, що особливості мікроструктури після КПВТ при 77 К в нанокристалічному ВЕС CoCrFeMnNi

істотно впливають не тільки на міцність сплаву в локальних областях, тобто на величину його мікротвердості, а й на діючі напруги, відповідальні за перебіг пластичної деформації при активній деформації

Ключові слова: високоентропійні сплави, дугова плавка, деформація крутінням під високим тиском, активна деформація, мікротвердість, межа плинності, фазовий перехід, щільність дислокацій, термоактивовані процеси.

Effect of Temperature of Severe Plastic Deformation on Mechanical Properties of High Entropy Alloy CoCrFeNiMn

Yu.O. Shapovalov, E.D. Tabachnikova, M.A. Tikhonovsky, A.V. Levenets,
M.J. Zehetbauer, E. Schafner

B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering NAS of Ukraine, 47 Nauki Ave., 61103 Kharkov, Ukraine

National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya St., Kharkiv, 61108, Ukraine

University of Vienna, Boltzmanngasse 5, Vienna A-1090, Austria

High entropy alloy (HEA) CoCrFeNiMn was produced by arc melting of the components in high-purity argon atmosphere with consequent multiple homogenization annealing. The disc-shaped samples with diameter 10 mm and thickness of ~ 1 mm were produced from the ingots obtained. These samples were subjected to severe plastic deformation by high pressure torsion (HPT) in Bridgman anvil at a hydrostatic pressure of 6 GPa and at temperature 77 K. Plungers have been rotated for 5 times at a speed of 0.2 rot/min that allows to produce uniform nanocrystalline structural state with average grain size of less than 100 nm. Mechanical tests have been provided under conditions of uniaxial compression of rectangular samples with size 1.3×0.6×0.6 mm³. The samples were cut from the discs after HPT at a distance of 3 mm from disc centre. The analysis of stress-strain curves have been made in the temperature range of 300-4.2 K for the obtained nanostructured state. It was found that yield stress value monotonically increasing from 1.44 GPa to 2.48 GPa while the temperature decrease from 300 K to 4.2 K, which is typical for thermally activated character of plastic deformation. Anomalous decrease in yield strength values in comparison with the same values for nanostructured HEA after HPT at 300 K was established in all the temperature range (300-4.2 K) for the structural state after HPT at 77 K.

The conducted analysis have been shown that the observed anomalous behaviour of yield strength during active deformation is conditioned by peculiarities of microstructure appearing after cryodeformation by HPT at 77 K, in particular by formation of martensite phase with hcp lattice and connected with this decrease in dislocation density. It was shown that peculiarities of microstructure after HPT at 77 K effect considerably not only on strength of the alloy in local areas, i.e. its microhardness value, but also on the acting stresses responsible for the plastic deformation process under conditions of active deformation of nanocrystalline HEA CoCrFeMnNi.

Keywords: high entropy alloys, arc melting, high pressure torsion, active deformation, microhardness, yield strength, phase transition, dislocation density, thermally activated processes.

Введение

Использование металлов и сплавов в области криогенных температур имеет существенные ограничения из-за явления низкотемпературной хрупкости. Это уменьшает число традиционных сплавов, пригодных для криогенных применений во многих отраслях, таких как материалы для космической и ядерной техники, материалы для создания сверхпроводящих устройств, ядерных реакторов, самолетостроения, производства емкостей для хранения жидкости и другое. Эта проблема в значительной степени, отсутствует в принципиально новом классе материалов – многоэлементных высокоэнтропийных сплавах (ВЭС) [1-2], ВЭСы, благодаря их структуре, обладают высокой прочностью при сохранении пластичности вплоть до самых низких температур [3-4]. Структура ВЭС, состоящая из разных атомов, концентрация которых

близка к эквиатомной, образована, как правило, из однофазных твердых растворов замещения с ГЦК или ОЦК решеткой [5]. Среди известных в настоящее время многочисленных ВЭС, одним из самых исследованных является сплав CoCrFeNiMn, так называемый сплав Кантора, обладающий высокой пластичностью в широкой области температур, включая область криогенных температур [4]. В наноструктурном состоянии, полученном с помощью интенсивной пластической деформации (ИПД), в широком диапазоне температур в сплаве наблюдается существенный рост прочности при сохранении высокой пластичности [6]. Так, после деформации кручением под высоким давлением (КПВД), проведенной при 300 К, при уменьшении средних размеров зёрен до величин меньших 100 нм, в интервале температур 300-4,2 К наблюдается значительный (~ в 8 раз) рост его предела текучести [6]. В то же время, было установлено, что прочностные

свойства CoCrFeNiMn , подвергнутого ИПД с помощью КПВД, зависят от температуры, при которой осуществляется КПВД [7]. Хорошо известно [8], что при термоактивированном характере пластической деформации при снижении температуры деформации механические характеристики, такие как деформирующее напряжение и микротвердость, должны расти. Однако для наноструктурного ВЭС CoCrFeNiMn , полученного путём КПВД при 77 К, было установлено [7] аномальное уменьшение значений микротвердости по сравнению с аналогичными значениями микротвердости, измеренными в сплаве, полученного путём КПВД при 300 К. В работе [7] проанализированы возможные причины этого явления, связанные с особенностями структуры, формирующейся в ВЭС CoCrFeNiMn в результате КПВД при 77 К. В то же время, очевидно, что для дальнейшего изучения обнаруженной аномалии, необходимы измерения не только величины микротвердости, которая характеризует прочность материала в локальных областях, но и изучение влияния температуры КПВД на действующие напряжения в ходе активной деформации. Поэтому целью данной работы было: а) изучение характеристик деформационных кривых, полученных при одноосном сжатии с постоянной скоростью в интервале температур 300-4,2 К для ВЭС CoCrFeNiMn , предварительно деформированного путём КПВД при 77 К; б) сравнение полученных характеристик с аналогичными данными для ВЭС CoCrFeNiMn , предварительно деформированного путем КПВД при 300 К.

Материалы и методы исследования

Высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi получали дуговой плавкой компонентов в атмосфере чистого аргона. Чистота компонентов была не менее 99,9%. Для обеспечения химической однородности слитки переплавлялись не менее 5 раз, после чего подвергались гомогенизационному отжигу при 1000 °С. Согласно методике, подробно описанной в [7], из полученных слитков изготавливали образцы в форме дисков толщиной ~ 1 мм и диаметром 10 мм, которые подвергались интенсивной пластической деформации путем КПВД в наковальне Бриджмена при гидростатическом давлении 6 ГПа при температуре 77К. Деформация в ходе КПВД достигалась 5 оборотами плунжера со скоростью 0,2 об./мин., что позволяло получать в образцах преимущественно однородную нанокристаллическую структуру с размером зерен менее 100 нм. Для механических испытаний путем одноосного сжатия из дисков после

КПВД вырезали прямоугольные образцы размером $1,3 \times 0,6 \times 0,6$ мм³. Подробное описание методики деформации образцов одноосным сжатием с постоянной скоростью деформации $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ в интервале температур 300-4,2 К дано в [7]. Полученные диаграммы «нагрузка – время» пересчитывали в деформационные кривые $\sigma(\varepsilon)$, где σ – напряжение, ε – пластическая деформация, из которых определяли механические характеристики образцов, такие как условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, коэффициент деформационного упрочнения и другие.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены деформационные кривые $\sigma(\varepsilon)$ для образцов после КПВД при 77 К (состояние I). Как видно из рисунка, пластичность нанокристаллических образцов в состоянии I существенно зависит от температуры испытания. Так, при 300 К пластическая деформация превышает 50%, при этом образцы теряют устойчивость и изгибаются, но разрушение на две части не происходит.

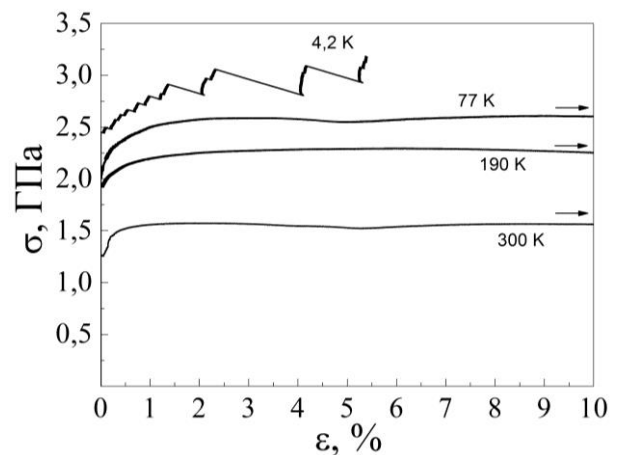


Рис. 1. Типичные деформационные кривые «напряжение – деформация» сплава CoCrFeMnNi в состоянии I, полученные в результате одноосного сжатия с постоянной скоростью при температурах 300, 190, 77 и 4,2 К.

При понижении температуры деформации образцы разрушались на две части, а резерв пластичности (предельная деформация до разрушения ε_u) уменьшается: при 77 К величина $\varepsilon_u \sim 20\%$, а при 4,2 К $\varepsilon_u \sim 5\%$. Также, как видно на рис. 1, при температуре 4,2 К плавный характер пластической деформации меняется на скачкообразный. Скачки на деформационной кривой наблюдаются сразу за пределом текучести, их глубина увеличивается с ростом деформации, достигая при 4-5% значений ~ 160-250 МПа. Заметим, что скачкообразный характер пластической деформации при низких температурах

наблюдался ранее как в крупнозернистых, так и в нанокристаллических ВЭС а также характерен для многих ГЦК традиционных металлов и сплавов [9-15]. Предполагается, что в этих случаях низкотемпературная скачкообразная деформация обусловлена совместным действием двух, связанных друг с другом: процессов; дислокационным [10,11] и тепловым [12-15]. Можно предположить, что и в исследованном ВЭС CoCrFeMnNi в рассматриваемом состоянии **I** низкотемпературная скачкообразная деформация имеет ту же природу. Как видно из рис. 1, при всех температурах испытаний на деформационных кривых можно выделить две стадии. На первой начальной стадии коэффициент деформационного упрочнения $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ быстро уменьшается, что связано с постепенным вовлечением зерен в процесс пластической деформации из-за их разной ориентации по отношению к направлению внешней силы и неравномерным распределением в них концентраторов внутренних напряжений как источников зарождения дислокаций. На второй стадии, как видно на рис. 1, при температурах 300, 190 и 77 К величина θ близка к нулю. Как известно [16, 17], для ГЦК ВЭСов второй стадии кривой $\sigma(\varepsilon)$ соответствует скольжение планарных дислокаций по системам $\{111\}$ (110), также типичное для традиционных ГЦК сплавов, а рост величины θ при увеличении σ связан с активным вкладом процессов двойникования. Наблюдаемое при 300, 190 и 77 К на второй стадии близкое к нулю значение θ означает, что деформация в рассматриваемых случаях определяется скольжением планарных дислокаций и отсутствием на этой стадии существенного вклада процесса двойникования.

На рис. 2 показаны температурные зависимости условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ исследуемого нанокристаллического ВЭСа в разных структурных состояниях: после КПВД при 77 К (состояние **I**) после КПВД при 300 К (состояние **II**), в исходном крупнозернистом состоянии (состояние **III**), обозначенные на графике цифрами 1, 2 и 3 соответственно. При сравнении этих зависимостей видно, что $\sigma_{0,2}$ во всем температурном интервале для состояния **I**, как и $\sigma_{0,2}$ для состояния **II**, значительно (~ в 4 раза) превосходят аналогичные значения для крупнозернистого состояния **III**. Видно также, что $\sigma_{0,2}$ для состояния **I** при понижении температуры от 300 К до 4,2 К монотонно возрастает от 1,44 ГПа до 2,48 ГПа.

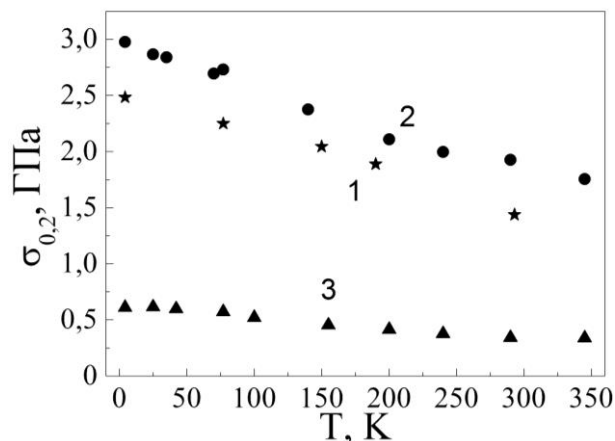


Рис. 1. Типичные деформационные кривые "напряжение – деформация" сплава CoCrFeMnNi в состоянии **I**, полученные в результате одноосного сжатия с постоянной скоростью при температурах 300, 190, 77 и 4,2 К.

Полученная зависимость $\sigma_{0,2}(T)$ для состояния **I**, как и аналогичная зависимость $\sigma_{0,2}(T)$ для состояния **II**, отражает термоактивируемый характер пластической деформации исследуемого ВЭС и дает основание предположить подобие дислокационных механизмов, контролирующих пластическую деформацию и обуславливающих высокую пластичность сплава при низких температурах. В то же время, как видно из рис. 2, во всем исследованном температурном интервале значения $\sigma_{0,2}$ в состоянии **I** ниже, чем в состоянии **II**. Этот результат, как и полученное ранее [7] для данного сплава уменьшение величины микротвердости в состоянии **I** по сравнению с аналогичной величиной в состоянии **II**, является неожиданным, т.к. не согласуется с представлениями о том, что при термоактивированном характере деформации снижения температуры приводит к росту деформирующих напряжений [8]. Для анализа причин аномальной зависимости микротвёрдости от температуры КПВД в [7] были проведены структурные исследования нанокристаллических ВЭС CoCrFeMnNi в состояниях **I** и **II**, которые позволили обнаружить отличия в их микроструктурах. Показано [7], что в состоянии **I** наблюдается дополнительная вторая фаза, имеющая ГПУ структуру (рис. 3). Появление второй ГПУ фазы является следствием мартенситного превращения, инициированного деформацией при низкой температуре. Этот процесс сопровождается «поглощением» значительного числа дислокаций, в результате чего их плотность в состоянии **I**

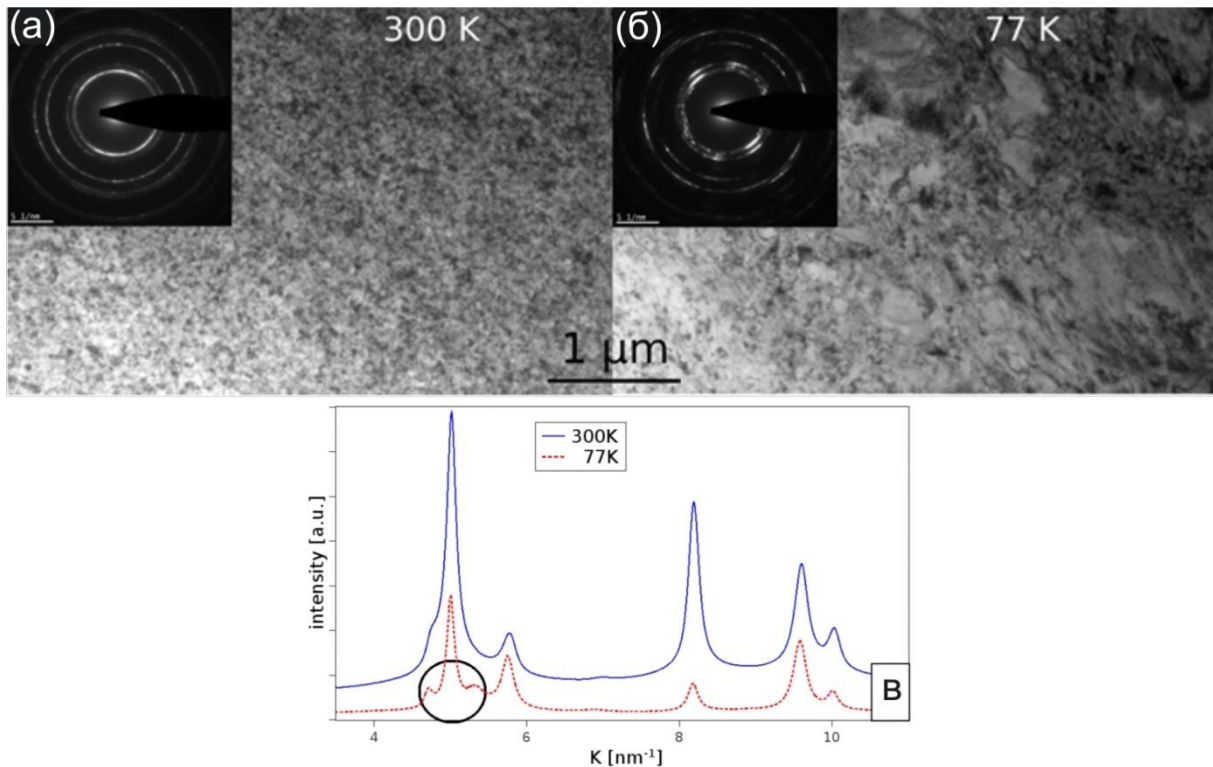


Рис. 3. (а, б) ПЭМ-изображение ВЭС CoCrFeNiMn после КПВД при разных температурах: (а) $T = 300$ К (светлое поле), (б) $T = 77$ К (светлое поле) с соответствующими дифрактограммами внутри, (в) электрограммы после КПВД при 77 К та 300 К, черным кольцом обозначены пики, возникшие в результате фазового превращения в процессе КПВД при 77 К (рисунок 3 взят из [7]).

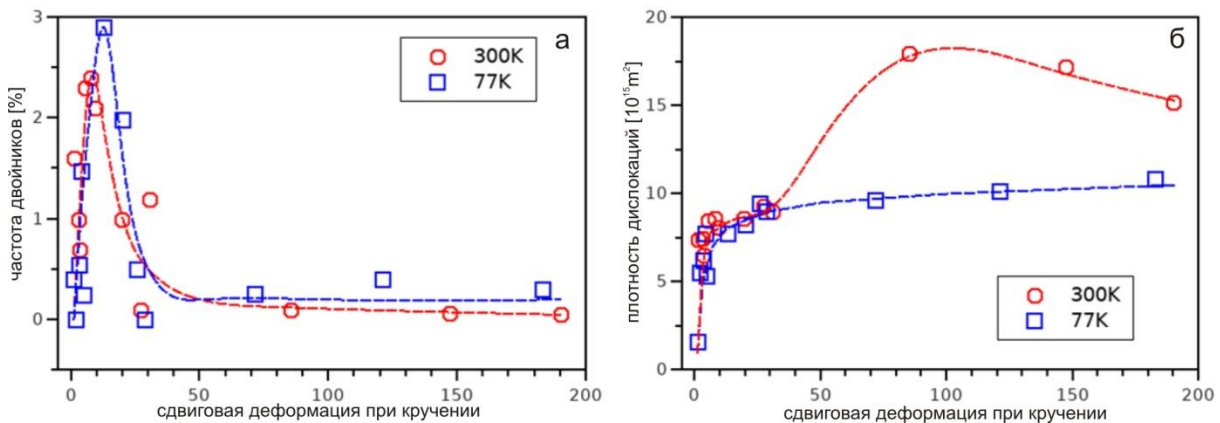


Рис. 4. Частота двойников (а) и плотность дислокаций (б) сплава CoCrFeNiMn, измеренные методом рентгеновского линейного профильного анализа после КПВД при 300 К и 77 К (рисунок 4 взят из [7]).

оказывается ниже, чем в состоянии **II** (рис. 4б). Кроме того, в [7] установлено, что число двойниующих дислокаций в первом и втором состояниях также не совпадают (рис. 4а). На основании этих данных можно предположить, что полученное нами anomальное уменьшение предела текучести в состоянии **I** (рис. 2), также как и anomalia микротвёрдости, установленная в [7], определяется различиями в микроструктурах в состояниях **I** и **II**.

Таким образом, на основании полученного anomального уменьшения величины предела текучести

при активной деформации в интервале температур 300-4,2 К в структурном состоянии **I** (после КПВД при 77 К) по сравнению с аналогичными величинами предела текучести в структурном состоянии **II** (после КПВД при 300 К), можно заключить, что особенности микроструктуры в состоянии **I** существенно влияют не только на прочность сплава в локальных областях, т.е. на величину его микротвёрдости, но также влияют на действующие напряжения, ответственные за протекание пластической деформации при активной

деформации нанокристаллического ВЭСa CoCrFeMnNi.

Выводы

1. В ВЭС CoCrFeNiMn путем интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением, проведенным при 77 К, получена наноструктура со средним размером зерен ~ 100 нм.

2. В интервале температур 300-4,2 К для данного наноструктурного состояния проведен анализ деформационных кривых, полученных при одноосном сжатии с постоянной скоростью. Установлено:

а) рост величины предела текучести $\sigma_{0,2}$ в 4 раза по сравнению с аналогичными значениями для крупнозернистого состояния;

б) увеличение $\sigma_{0,2}$ при понижении температуры деформации от 1,44 ГПа до 2,48 ГПа;

в) подобие зависимостей $\sigma_{0,2}(T)$ в интервале температур 300-4,2 К, полученные при деформации сжатием с постоянной скоростью для сплава в разных структурных состояниях (после КПВД при 77 К и при 300 К), что свидетельствует для обоих случаев о термоактивируемом характере пластической деформации исследуемого ВЭС.

г) аномальное уменьшение величины предела текучести при активной деформации в интервале температур 300-4,2 К в структурном состоянии I (после КПВД при 77 К) по сравнению с аналогичными величинами предела текучести в структурном состоянии II (после КПВД при 300 К).

3. Установлено, что обнаруженное аномальное поведение предела текучести при активной деформации обусловлено особенностями микроструктуры, образующейся при криогенной деформации кручением под высоким давлением, в частности с появлением мартенситной фазы с ГПУ решеткой и связанным с этим снижением плотности дислокаций.

References/Literature

1. W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang. *Adv.Eng.Mater.*, **6**, 299 (2004).
2. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. *Mater.Sci.Eng.*, **A375-377**, 213 (2004).
3. M.A. Laktionova, E.D. Tabchnikova, Z. Tang, and P.K. Liaw. *Low Temp.Phys.*, **39**, 7, 630 (2013).
4. E.D. Tabchnikova, M.A. Laktionova, Yu.A. Semerenko, S.E. Shumilin, and A.V. Podolskiy. *Low Temp.Phys.*, **43**, 9, 1108 (2017).
5. A.D. Pogrebnoak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol. *Mater.Chem.Phys.*, **83**, 11, 1027 (2014).

6. A.V. Podolskiy, E. Schafner, E.D. Tabchnikova, M.A. Tikhonovsky, and M.J. Zehetbauer. *Low Temp.Phys.*, **44**, 9, 1245 (2018).
7. Aleksey V Podolskiy, Yuriy O Shapovalov, Elena D Tabchnikova, Aleksandr S Tortika, Mikhail A Tikhonovsky, Bertalan Joni, Eva Odor, Tamas Ungar, Stefan Maier, Christian Rentenberger, Michael J Zehetbauer, Erhard Schafner. *Adv. Eng. Mater.*, **22**, 1, 1900752 (2020).
8. A.G. Evans, R.D. Rawlings. *Phys.Stat.Sol.*, **34**, 9, (1969)
9. V.V. Pustovalov. *Low Temp.Phys.*, **34**, 683 (2008).
10. V.V. Pustovalov. *Low Temp.Phys.* **26**, 375 (2000).
11. V.V. Pustovalov, V.S. Fomenko. *Plastic deformation of crystals at low temperatures*, (Naukova Dumka, Kiev, 2012), 356 p. (B.V. Пуствовалов В.С. Фоменко. *Пластическая деформация кристаллов при низких температурах*, (Наукова думка, Киев)) [in Russian]
12. B. Obst and A. Nyilas. *Mater.Sci.Engin.*, **A 137**, 141 (1991).
13. B. Skoczen', J. Bielski, S. Sgobba, and D. Marcinek. *Intern.J.Plasticity*, **26**, 1659 (2010).
14. V.S. Bobrov, M.A. Lebedkin. *Physics Of The Solid State*, **35**, 1881 (1993).
15. V.S. Bobrov, M.A. Lebedkin. *Physics Of The Solid State*, **31**, 120 (1989).
16. F. Otto, A. Dlouhyr, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George. *Acta Mater.*, **61**, 5743 (2013).
17. M. Komarasamy, N. Kumar, Z. Tang, R.S. Mishra & P.K. Liaw. *Mater.Res.Lett.*, **3**, 1, 30, (2015).