

Рентгеноструктурные исследования стабильности структуры и фазового состава высокоэнтروпийных сплавов FeNiCoCrMn и FeNiCoCrTi при температурах до 1000 С

Д.Ю. Ковалев*, Н.А. Кочетов, А.С. Рогачев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*kovalev@ism.ac.ru

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), содержащие не менее 5 элементов в эквиатомном соотношении, образуют фазы на основе твердых растворов замещения с bcc или fcc кристаллической структурой. Формирование твердых растворов замещения с простыми структурными типами становится возможным благодаря высоким значениям энтропии смешения $S_{\text{mix}} > 13$ Дж/моль•К в многокомпонентных эквиатомных сплавах, которая понижает свободную энергию системы. Кристаллическая решетка ВЭС на основе атомов разнородных элементов, имеющих различное электронное строение и атомные радиусы, существенно искажена. Вследствие этого ВЭС обладают высокими показателями механических свойств. Для них характерны сочетание прочности и пластичности, высокая твердость и износостойкость. Многие ВЭС по жаростойкости и жаропрочности конкурируют со сплавами специального назначения. Высокий уровень прочностных характеристик при повышенных температурах, возможность дисперсионного упрочнения делают привлекательным применение ВЭС для использования в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах. Для получения ВЭС традиционно используются металлургические методы. Менее распространен метод механического сплавления при высокоэнергетической обработке (ВЭМО) порошковой многоэлементной смеси. Цель работы состояла в исследовании эволюции структуры и фазового состава высокоэнтропийных сплавов на основе многокомпонентных систем FeNiCoCrMn и FeNiCoCrTi, полученных методом ВЭМО.

ВЭС получали методом высокоэнергетической механической обработкой смесей порошков 5 элементов Fe-Ni-Co-Cr-(Mn или Ti), взятых в эквиатомном соотношении. Обработка проводилась в шаровой планетарной мельнице “Активатор-2S”. Скорость вращения планетарного диска составляла 700 об/мин, барабанов 1400 об/мин. Исследование стабильности ВЭС проводили методом высокотемпературной рентгенографии в интервале 25°-1000°. Нагрев вели в температурной приставке НТК2000 “Anton Paar” к дифрактометру ARL`XTRA, излучение $\text{CuK}\alpha$. Порошковый сплав слоем, толщиной около 100 мкм, наносили на поверхность вольфрамового

нагревателя. Для температурных измерений использовалась термопара ВР5/20. Нагрев осуществлялся в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па. При максимальной температуре 1000°C остаточное давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Регистрацию рентгенограмм проводили при температурах 25° , 600° , 800° и 1000°C . Нагрев до температур изотермической выдержки вели со скоростью 100 град/мин. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 минут. Далее проводили съемку рентгенограмм с шагом 0.02° и временем набора 2 секунды в точке. РФА порошков до и после ВЭМО, а также после температурных исследований, проводился на дифрактометрах ДРОНЗМ на излучениях $\text{CrK}\alpha$ и $\text{FeK}\alpha$. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки после отжига в исследуемый сплав добавлялся эталон Si (NIST SRM 640D).

Сплав FeNiCoCrMn.

РФА многокомпонентной смеси FeNiCoCrMn после ВЭМО показал, что в результате обработки формируется однофазный твердый раствор на основе fcc структуры. Дифракционные линии сплава существенно уширены (рис.1б), что свидетельствует о высокой степени дефектности кристаллической структуры материала после ВЭМО.

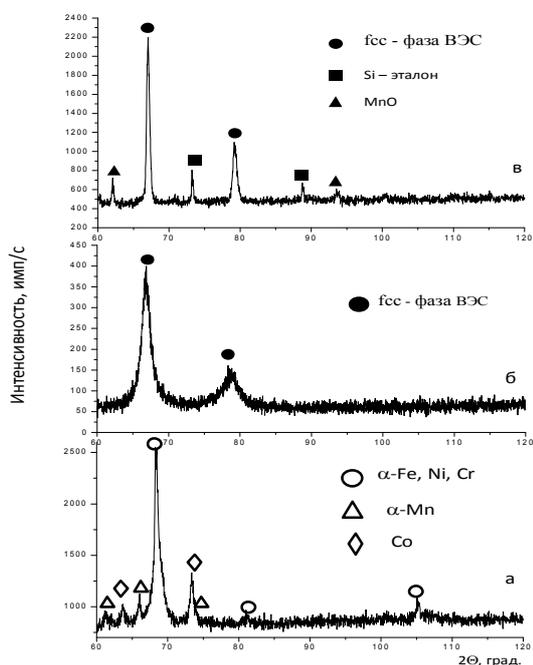


Рис.1 Рентгенограммы сплава FeNiCoCrMn (излучение $\text{Cr K}\alpha$)

а – исходная смесь

б – после ВЭМО в течение 5 минут

в – после ВЭМО и изотермического отжига при $T=1000^\circ\text{C}$

Последовательность рентгенограмм (рис.2) при нагреве исследуемого материала отображена в виде поля, где интенсивность дифракционной линии пропорциональна

степени почернения. Слева приведены рентгенограммы при температурах изотермической выдержки 600°, 800° и 1000°, а также исходная и конечная рентгенограммы при комнатной температуре. Анализ дифракционных данных, полученных при нагреве сплава FeNiCoCrMn, показывает, что с увеличением температуры происходит снижение дефектности кристаллической структуры, что отражается на ширине дифракционных линий. Очевидно, что при нагреве идут диффузионные процессы, приводящие материал в равновесное состояние за счет уменьшению дефектности и релаксации микронапряжений возникающих при ВЭМО. Оценка, выполненная в предположении только вклада дисперсности в уширение дифракционной линии показала, что после ВЭМО размер ОКР составил 12 нм, а после изотермического отжига, произошло его увеличение до 230 нм. Однофазный сплав FeNiCoCrMn, сформировавшийся после ВЭМО сохраняет исходную гранецентрированную кристаллическую структуру при нагреве до 1000° и последующем охлаждении, т.е. не испытывает полиморфных и фазовых превращений. Следовательно, в исследованном температурном интервале сплав FeNiCoCrMn, полученный высокоэнергетической механической обработкой, является стабильным соединением.

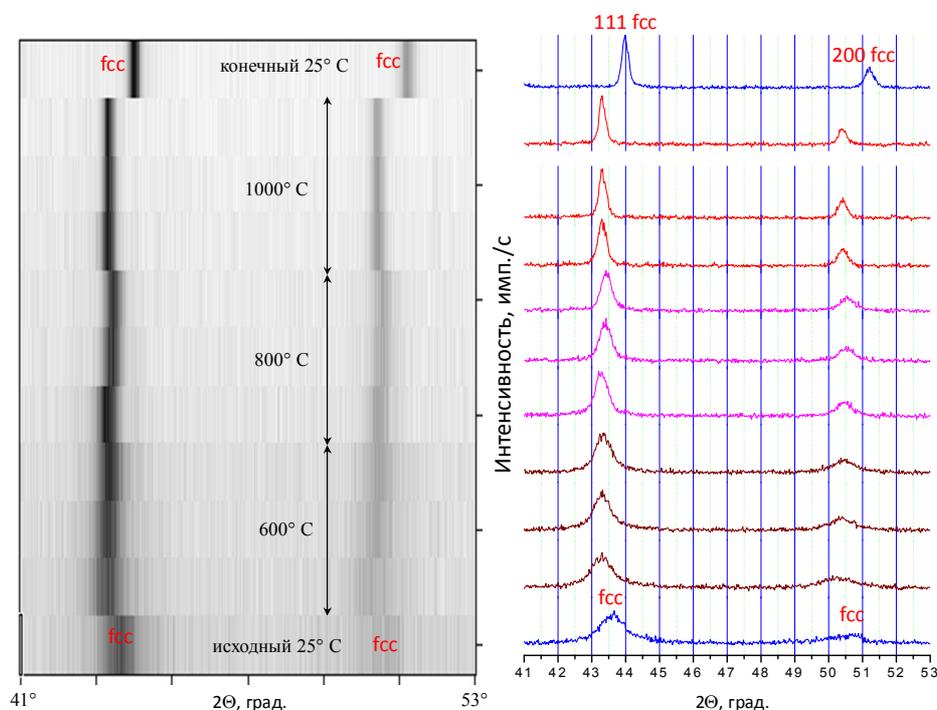


Рис.2 Последовательность рентгенограмм при нагреве сплава FeNiCoCrMn
Сплав FeNiCoCrTi

РФА многокомпонентной смеси FeNiCoCrTi после ВЭМО показал, что в результате обработки образуется двухфазный сплав, в состав которого входят твердые растворы замещения на основе fcc и bcc фаз (рис.3). Дифракционные линии сплава уширены, а соотношение интенсивностей пик - фон существенно ниже, чем у исходной смеси. Очевидно, что ВЭМО многокомпонентной смеси FeNiCoCrTi приводит к формированию неравновесной структуры, характеризующейся высоким содержанием дефектов и концентрационных неоднородностей состава. В отличие от ВЭМО смеси, содержащей вместо титана марганец, в которой наблюдается формирование однофазного сплава, активация смеси, содержащей титан, приводит к образованию двухфазного продукта.

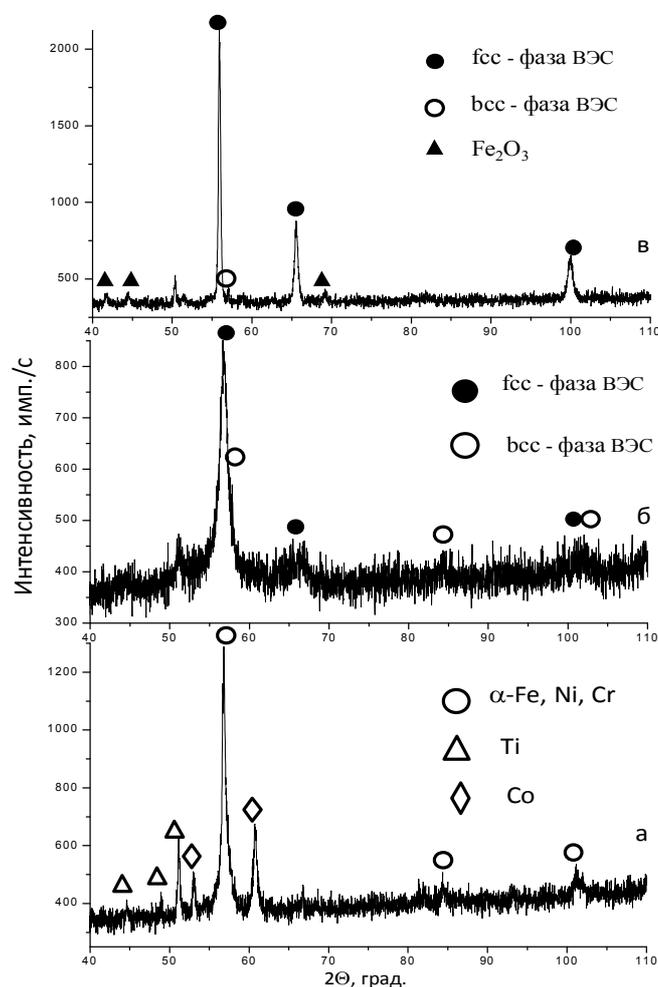


Рис.3 Рентгенограммы сплава FeNiCoCrTi (излучение Fe Kα)

а – исходная смесь

б – после ВЭМО в течение 30 минут

в – после ВЭМО и изотермического отжига при T=1000°C

Анализ данных высокотемпературной рентгенографии (рис.4), полученных при нагреве многокомпонентного сплава FeNiCoCrTi показывает, что изотермическая выдержка при 600° приводит к появлению узкой дифракционной линии 110 bcc – фазы, что говорит о высокой степени совершенства ее структуры. При этом линия fcc – фазы остается достаточно широкой (рис.4). При увеличении температуры до 800°, интенсивность дифракционной линии 110 bcc – фазы существенно уменьшается, и при 1000° она исчезает. Одновременно наблюдается увеличение интенсивности линий 111 и 200 fcc – фазы и их сужение. Полученный результат свидетельствует о переходе bcc → fcc при температуре выше 800°, аналогичном полиморфному превращению феррит – аустенит. Существенное сужение дифракционных линий fcc – фазы обусловлено, как снижением дефектности кристаллической структуры, вызванной ВЭМО, так и диффузионным выравниваем распределения элементов сплава по зерну. Образовавшийся при 1000° сплав FeNiCoCrTi с fcc кристаллической структурой, при последующем охлаждении остается преимущественно однофазным. В конечном продукте после охлаждения доминирующей является fcc – фаза твердого раствора с параметром элементарной ячейки $a=3.5780 \text{ \AA}$. Вместе с тем на рентгенограмме сплава после охлаждения присутствует слабая дифракционная линия, угловое положение которой соответствует линии 110 bcc – фазы (рис.3в).

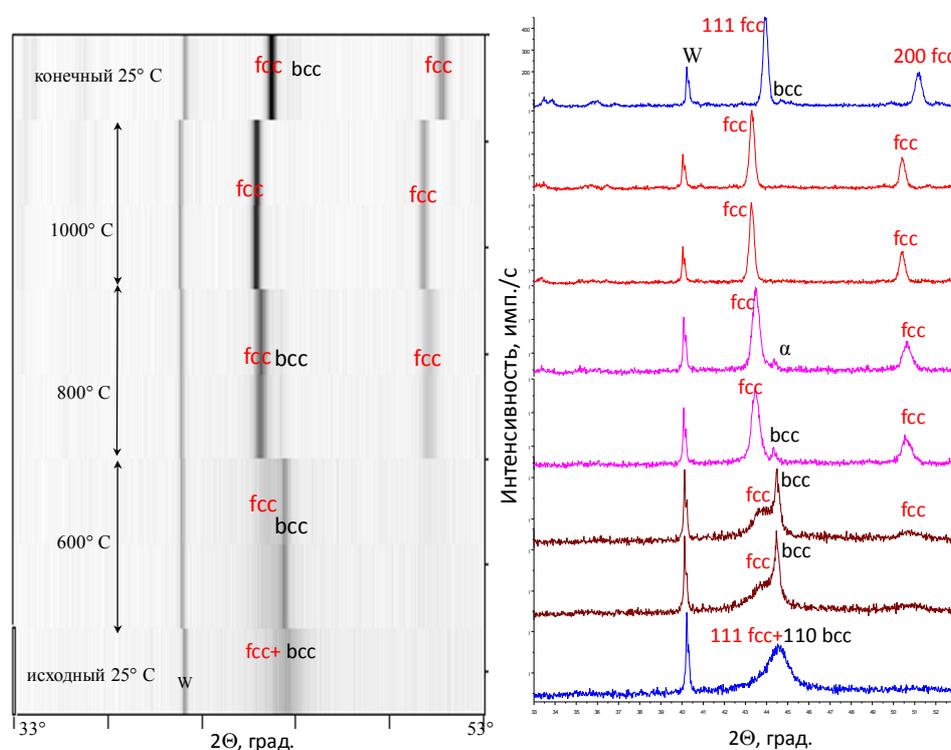


Рис.4 Последовательность рентгенограмм при нагреве сплава FeNiCoCrTi

В таблице 1 приведены параметры ячейки фаз в исследуемой системе, относящихся к пространственной группе Fm3m (fcc - фазы). Сопоставление метрики ячейки ВЭС FeNiCoCrMn и FeNiCoCrTi с известными фазами, включающими переходные металлы, показывает, что полученные сплавы имеют параметр элементарной ячейки близкий к тройным соединениям рассматриваемой системы.

Таблица 1. Параметры ячейки фаз

Фаза		ICDD PDF2 Card №	Параметр ячейки, Å
Ni		04-0850	3.5238
Co		15-0806	3.5447
γ -Fe		88-2324	3.4300
$Fe_{0.94}Ni_{0.36}$		47-1405	3.5922
$Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$		33-0397	3.5911
$Cr_{0.7}Fe_{0.36}Ni_{2.9}$		33-0945	3.5537
FeNiCoCrMn	ВЭМО+отжиг	-	3.565(3)
FeNiCoCrTi		-	3.578(0)

Таким образом, исследования высокоэнтропийных сплавов FeNiCoCrMn и FeNiCoCrTi показали, что после ВЭМО и нагрева до 1000°С сплавы представляют собой однофазные твердые растворы на основе fcc – фазы. Выделений интерметаллидных σ - фаз при охлаждении не происходит. В случае сплава FeNiCoCrTi, в составе материала после охлаждения обнаружено небольшое количество bcc – фазы твердого раствора. Следовательно, в исследованном температурном интервале ВЭС FeNiCoCrMn является более стабильным соединением по сравнению со сплавом FeNiCoCrTi.