



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 30/00 (2022.08); C22F 1/16 (2022.08); C22C 38/30 (2022.08); C21D 8/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022110576, 19.04.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.04.2022

Дата регистрации:
28.02.2023

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.04.2022

(45) Опубликовано: 28.02.2023 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

308015, Белгородская обл., г. Белгород, ул.
Победы, 85, НИУ "БелГУ", ОИС, Токтаревой
Т.М.

(72) Автор(ы):

Семенюк Анастасия Олеговна (RU),
Поволяева Елизавета Андреевна (RU),
Жеребцов Сергей Валерьевич (RU),
Степанов Никита Дмитриевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет" (НИУ "БелГУ") (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2020/0056272 A1, 20.02.2020. KR
1020170106016 A, 20.09.2017. US 20190024198
A1, 24.01.2019. CN 112575236 A, 30.03.2021. RU
2696799 C1, 06.08.2019. CN 106319260 B,
03.11.2017. RU 2731924 C1, 09.09.2020. KR
101913943 B1, 01.11.2018.

(54) Высокоэнтропийный сплав и способ его деформационно-термической обработки

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, в частности к высокоэнтропийным сплавам. Высокоэнтропийный сплав содержит компоненты при следующем соотношении: $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$. Способ получения высокоэнтропийного сплава включает выплавку сплава, $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$, холодную прокатку и последующий отжиг методом вакуумно-дугового переплава. Холодную прокатку

проводят до степени деформации 80%, а последующий отжиг ведут при температуре 700-900°C в течение 10 мин с охлаждением на воздухе. Сплав после деформационно-термической обработки имеет высокие значения прочности и пластичности: предел прочности 943-1103 МПа, предел текучести 644-900 МПа и пластичность при растяжении при комнатной температуре 35-51%. 2 н.п. ф-лы, 6 ил., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22C 30/00 (2022.08); C22F 1/16 (2022.08); C22C 38/30 (2022.08); C21D 8/00 (2022.08)(21)(22) Application: **2022110576, 19.04.2022**(24) Effective date for property rights:
19.04.2022Registration date:
28.02.2023

Priority:

(22) Date of filing: **19.04.2022**(45) Date of publication: **28.02.2023** Bull. № 7

Mail address:

**308015, Belgorodskaya obl., g. Belgorod, ul.
Pobedy, 85, NIU "BelGU", OIS, Toktarevoj T.M.**

(72) Inventor(s):

**Semenyuk Anastasiya Olegovna (RU),
Povolyaeva Elizaveta Andreevna (RU),
Zherebtsov Sergej Valerevich (RU),
Stepanov Nikita Dmitrievich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Belgorodskij gosudarstvennyj
natsionalnyj issledovatel'skij universitet" (NIU
"BelGU") (RU)**(54) **HIGH-ENTROPY ALLOY AND METHOD OF ITS DEFORMATION-HEAT TREATMENT**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy; high entropy alloys.

SUBSTANCE: high entropy alloy contains components in the following ratio: $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$. The method for obtaining a high-entropy alloy includes melting the alloy, $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ cold rolling and subsequent annealing by vacuum-arc remelting. Cold rolling is carried out up to the degree of deformation of 80%, and

subsequent annealing is carried out at a temperature of 700-900°C for 10 min with air cooling.

EFFECT: alloy has high values of strength and ductility after deformation-heat treatment: tensile strength is 943-1103 MPa, yield strength is 644-900 MPa and tensile ductility at room temperature is 35-51%.

2 cl, 6 dwg, 8 ex

Группа изобретений относится к области металлургии, а именно к высокоэнтропийным сплавам, подвергнутым деформационно-термической обработке. Сплав с соотношением элементов $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ после прокатки при комнатной температуре и последующего отжига имеет комбинацию высокой прочности и

пластичности, и может быть использован в качестве конструкционного материала.

Стремительное развитие таких отраслей как аэрокосмическая, нефте- и газодобывающие промышленности, строительство и медицина требуют создания новых сплавов, превосходящих по свойствам используемые в настоящее время. С 2004 года под пристальным вниманием находятся высокоэнтропийные сплавы. Этот класс материалов принципиально отличается от традиционных отсутствием основного компонента в составе. За основу в таких сплавах принимают 5 и более элементов, взятых в равных пропорциях. В последнее время особый интерес привлекают системы, основанные на 3 и 4 элементах. Такие многокомпонентные системы открывают огромные возможности для разработки новых композиций сплавов. Уже были получены сплавы с улучшенными механическими свойствами, такими как высокая твердость, износостойкость, высокотемпературная прочность, коррозионная стойкость, хорошая низкотемпературная пластичность и сверхпластичные свойства.

Одной из наиболее изученных является система Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Описанный в источнике [Cantor et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Materials Science and Engineering A, 2004, v. 375–377, p. 213–218] эквиатомный сплав CoCrFeMnNi обладает гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой. Простая деформационно-термическая обработка приводила к значительному повышению прочности при не менее высокой пластичности в широком интервале температур [Otto et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, Acta Mater, 2013, v. 61, p. 5743–5755]. Однако основным недостатком сплава была низкая прочность при комнатной температуре. Легирование элементами внедрения, например углеродом [Klimova et al. Effect of carbon on cryogenic tensile behavior of CoCrFeMnNi-type high entropy alloys, J. Alloys Compd, 2019, v. 811, 152000], привело к большему упрочнению, без значительной потери пластичности.

Добавление азота, в качестве легирующего элемента способствовало еще большему упрочнению [Klimova et al. Effect of nitrogen on mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy at room and cryogenic temperatures J. Alloys Compd, 2020, v. 849, 156633]. Тем не менее прочность при комнатной температуре не высока. Одним из эффективных способов повышения прочности является деформационно-термическая обработка в виде прокатки с последующим отжигом. Прокатка сплавов при комнатной температуре обеспечивает высокую прочность, но пластичность при этом ограничена. Последующий отжиг приводит к повышению пластичности, в результате такой деформационно-термической обработки можно получить, как высокую прочность, так и высокую пластичность [Semenyuk et al. Effect of nitrogen on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy after cold rolling and subsequent annealing, J. Alloys Compd, 2021, v. 888, 161452]. Однако наличие дорогостоящего никеля в составе сплава CoCrFeMnNi приводит к ограничению применения. Поэтому был предложен более экономичный сплав $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ [Deng et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy, Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2015, v. 94, p. 124–133], который по своим свойствам превосходит эквиатомные композиции. А сниженное количество дорогостоящих элементов в составе приводит к уменьшению цены на производство.

В патенте CN107326246A (дата публикации 07.11.2017) описывают получение

высокоэнтропийного сплава $(\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{100-x}\text{C}_x$, атомный процент каждого элемента в матрице составляет: Fe 35 – 45 %; Mn 35 - 45 %; Co 5 - 15%; Cr 5 - 15 %; $0 \leq x \leq 10$ ат. %. Сплавы гомогенизировали при температурах 1000 - 1300°C в течении 8 - 24 часов после чего подвергали горячей ковке в интервале температур 850 - 1100°C. Если свойства получались неудовлетворительными, то послековки проводили дополнительный отжиг 850 - 1100°C продолжительностью 10 - 60 минут. Лучшие свойства, а именно предел прочности 900 МПа и пластичность 70%, наблюдались в сплаве $(\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{96.7}\text{C}_{3.3}$, однако для достижения таких высоких прочности и пластичности необходима многоступенчатая обработка: гомогенизация, ковка при высокой температуре с понижением с 1050 до 870°C и отжиг при 1100°C в течение 30 минут.

В публикации CN109201736A (опубликовано 15.01.2019) предложена деформационно-термическая обработка эквивалентного сплава FeCoNiCrMn, заключающаяся в асинхронной прокатке при комнатной температуре, причем соотношение между скоростью верхнего вала и скоростью нижнего вала регулировочного прокатного стана составляет: 1:2, а обжатие высокоэнтропийного сплава после асинхронной прокатки составляет 90-95%, после отжига при 800°C в течение 1 часа, проводят закалку в воде. Благодаря такому виду обработки в предложенном сплаве обеспечивается достижение предела прочности 805 МПа и пластичности 47%.

Легирование азотом сплава FeCoCrNiMn, предложенное в патенте CN107760963A (дата публикации 06.03.2018), приводит к увеличению прочности, при незначительной потере пластичности. Однако так же используется многоступенчатая обработка: высокотемпературная ковка, прокатка и отжиг. Благодаря чему в сплаве $\text{FeCoCrNiMnN}_{0.1}$ предел прочности равен 893 МПа, а пластичность составляет 46%.

Технической задачей изобретения является разработка высокоэнтропийного сплава системы Fe-Mn-Co-Cr-N и способа его деформационно-термической обработки для конструкционного применения с высокими прочностью и пластичностью.

Технический результат - заключается в получении сплава с соотношением элементов $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$, который после деформационно-термической обработки имеет предел текучести 644 - 900 МПа, предел прочности 943 - 1103 МПа и пластичность на растяжение 35 - 51% при комнатной температуре.

Технический результат достигается путем изготовления предложенного сплава с соотношением элементов $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ и способа деформационно-термической обработки указанного сплава, включающего холодную прокатку до степени деформации 80%, с последующим отжигом при температуре 700-900°C в течение 10 минут и охлаждением на воздухе.

Новизна и изобретательский уровень заявленного сплава и способа его деформационно-термической обработки подтверждаются тем, что из уровня техники не известен сплав с соотношением элементов $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$, который обеспечивает предел текучести 644-900 МПа, предел прочности 943 - 1103 МПа и пластичность на растяжение 35 - 51% при комнатной температуре за счет заявленного способа, который характеризуется простотой, малым количеством операций и низкими энергозатратами благодаря короткому времени отжига.

Изобретение иллюстрируется следующими материалами:

фиг. 1. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ в литом состоянии.

фиг. 2. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ после отжига при 700°C в течение

10 минут.

фиг. 3. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ после отжига при 800°C в течение

10 минут.

фиг. 4. Микроструктура сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ после отжига при 900°C в течение

10 минут.

фиг. 5. График зависимости напряжения от режима деформации сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$.

фиг. 6. Таблица 1. Значения механических свойств сплавов системы Fe-Co-Cr-Ni-Mn-N и стали.

Изобретение осуществляют следующим образом

Образцы сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ получают методом вакуумно-дугового переплава. Для получения однородного распределения элементов слиток переплавляют не менее 5 раз.

После литья сплав $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ подвергают холодной прокатке до степени деформации 80%. После прокатки проводят отжиг при температуре $700\text{--}900^\circ\text{C}$ в течение 10 минут с охлаждением на воздухе.

Пример 1

Образцы сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ получают методом вакуумно-дугового переплава с составом элементов, вес. %: 38,888 железа, 40,270 марганца, 10,8 кобальта, 9,528 хрома и 0,513 азота.

Для получения однородного распределения элементов слиток переплавляют 5 раз.

Литой сплав имеет крупнозернистую однофазную структуру с размером зерен до 300 мкм, предел прочности сплава составляет 661 МПа, предел текучести 383 МПа, пластичность при растяжении до разрушения составляла 61%. (Фиг.1)

Пример 2

Образцы сплава, полученного по примеру 1, подвергали холодной прокатке на прокатном стане Юма до степени деформации 80%. Такая обработка сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ позволяет достичь высокого предела прочности 1778 МПа, однако пластичность ограничивается 2%.

Пример 3

Образцы сплава, полученного по примеру 1, подвергали холодной прокатке на прокатном стане Юма до степени деформации 80%. После прокатки провели отжиг в муфельной печи Nabertherm при температуре 700°C в течение 10 минут с охлаждением на воздухе. Отжиг при температуре 700°C не приводит к формированию полностью рекристаллизованной структуры, полученные рекристаллизованные зерна имели размер 1,3 мкм, в рекристаллизованных областях выделяются карбиды типа M_2N (Фиг.2).

Такая обработка обеспечивает достижение предела текучести 900 МПа, предела прочности 1103 МПа и пластичности 35%.

Пример 4

Образцы сплава, полученного по примеру 1, подвергали холодной прокатке на прокатном стане Юма до степени деформации 80%. После прокатки провели отжиг в муфельной печи Nabertherm при температуре 800°C в течение 10 минут с охлаждением на воздухе. Микроструктура после такой обработки получается полностью рекристаллизованная, средний размер зерна составляет 2,4 мкм. В объеме сплава наблюдается выделение нитридов типа M_2N , обогащенных хромом (Фиг.3). После отжига предел текучести составляет 805 МПа, предел прочности 1046 МПа, а

пластичность при растяжении 40%.

Пример 5

Образцы сплава, полученного по примеру 1, подвергали холодной прокатке на прокатном стане Юма до степени деформации 80%. После прокатки провели отжиг в муфельной печи Nabertherm при температуре 900°C в течение 10 минут с охлаждением на воздухе. После отжига при 900°C в сплаве растворяются все нитриды, размер зерен увеличивается до 6,5 мкм (Фиг.4). Предел прочности составляет 943 МПа, предел текучести 644 МПа и пластичность 51%.

Пример 6

Образцы сплава $\text{Fe}_{39,5}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_{0,5}$ получают методом вакуумно-дугового переплава с составом элементов, вес. %: 38,888 железа, 40,270 марганца, 10,8 кобальта, 9,528 хрома и 0,127 азота.

Для получения однородного распределения элементов слиток переплавляют 5 раз.

После прокатки и отжига при 800°C сплав $\text{Fe}_{39,5}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_{0,5}$ демонстрирует полностью рекристаллизованную микроструктуру, присутствует небольшое количество сигма-фазы. Предел текучести низкий и равен 457 МПа.

Пример 7

Образцы сплава $\text{Fe}_{39}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_1$ получают методом вакуумно-дугового переплава с составом элементов, вес. %: 38,888 железа, 40,270 марганца, 10,8 кобальта, 9,528 хрома и 0,255 азота.

Для получения однородного распределения элементов слиток переплавляют 5 раз.

После прокатки и отжига при 800°C данный сплав демонстрирует полностью рекристаллизованную однофазную микроструктуру. Предел текучести 636 МПа.

Пример 8

Для проведения механических испытаний сплавов, полученных по примерам 1-7, электроэрозионным методом были вырезаны образцы размерами 16x3x1,5 мм.

Механические испытания на растяжение полученных сплавов проводили на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5882 при комнатной температуре в соответствии с ГОСТ 1497-84 «Металлы. Методы испытаний на растяжение». Исследования микроструктуры сплавов проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе Quanta 600 FEG.

Результаты испытаний представлены на графике зависимости напряжения от режима деформации сплава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ (фиг. 5), а также в таблице 1 на фиг.6, где представлены значения механических свойств заявленного сплава в сравнении со сталями, сплавами системы CoCrFeMnNi и Fe-Co-Cr-Mn-N.

Приведенные примеры подтверждают, что заявленный технический результат достигнут – получен сплав $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$, который после прокатки при комнатной температуре до степени деформации 80% и последующего отжига при температуре 700-900°C в течение 10 минут, обладает высокими прочностью и пластичностью: предел прочности 943 - 1046 МПа, предел текучести 644 - 900 МПа и пластичность при растяжении при комнатной температуре 35-51 %.

(57) Формула изобретения

1. Высокоэнтропийный сплав, содержащий железо, марганец, кобальт, хром и азот, отличающийся тем, что он содержит компоненты при следующем соотношении:
 $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$.

2. Способ получения высокоэнтропийного сплава по п.1, включающий выплавку

сплава, содержащего железо, марганец, кобальт, хром и азот, холодную прокатку и последующий отжиг, отличающийся тем, что выплавляют сплав состава $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{N}_2$ методом вакуумно-дугового переплава, холодную прокатку проводят до степени деформации 80%, а последующий отжиг ведут при температуре 700-900°C в течение 10 мин с охлаждением на воздухе.

10

15

20

25

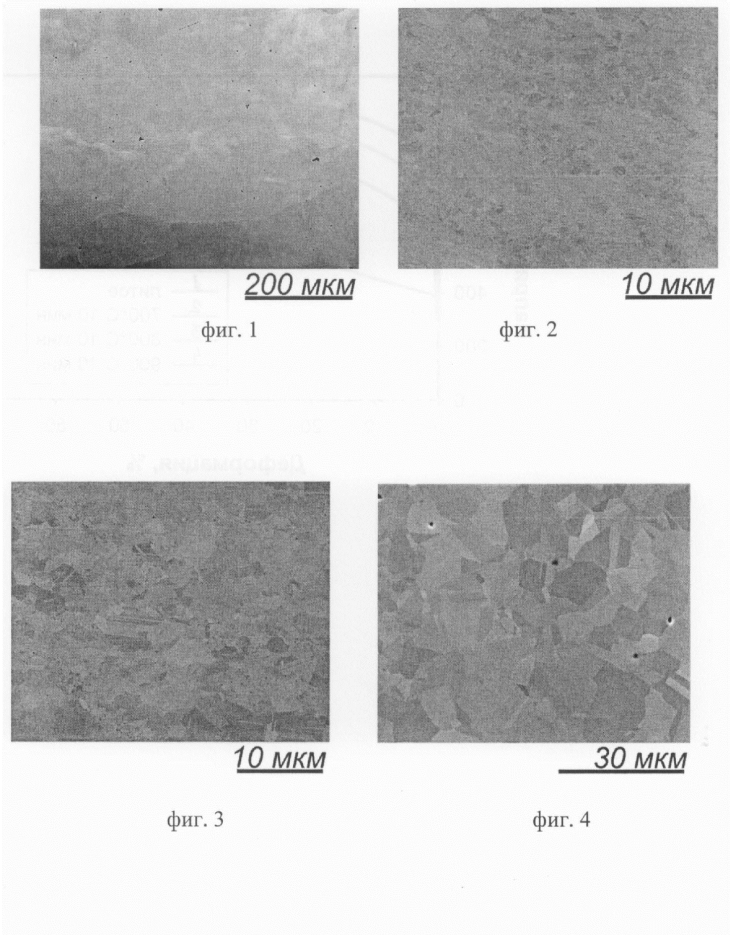
30

35

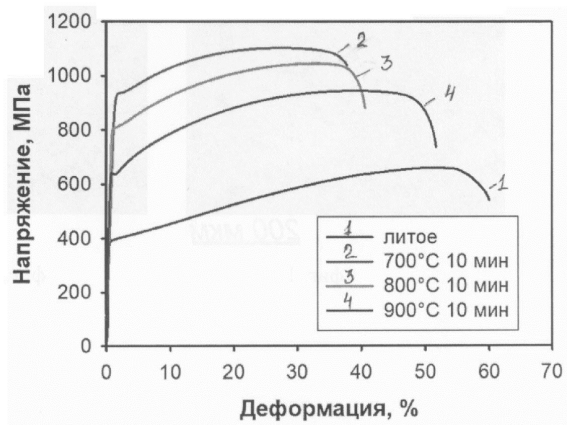
40

45

1



2



фиг. 5

Значения механических свойств сплавов системы Fe-Co-Cr-Ni-Mn-N и стали.			
Таблица 1.			
	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %
CoCrFeMnNi 80%+800°C 1 час	430	740	53
Сталь Fe-0,3C-23Mn-1,5Al 80%+600°C 1 час	500	870	60
Сталь 06X18AG19M2	610	1040	42
CoCrFeMnNiN ₂ 80%+800°C 1 час	726	1020	24
патенте CN107326246A (Fe ₄₀ Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) _{96.7} C _{3.3}	-	900	70
Пример 1 Fe ₃₈ Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ N ₂ литой	383	661	61
Пример 6 Fe _{39,5} Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ N _{0,5} 80%+800°C 10 мин	457	758	63
Пример 7 Fe ₃₉ Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ N ₁ 80%+800°C 10 мин	636	915	45
Значения механических свойств сплава, обработанного предложенным способом деформационно-термической обработки			
Пример 3 Fe ₃₈ Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ N ₂ 80%+700°C 10 мин	900	1103	35
Пример 4 Fe ₃₈ Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ N ₂ 80%+800°C 10 мин	805	1046	40
Пример 5 Fe ₃₈ Mn ₄₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ N ₂ 80%+900°C 10 мин	644	943	51

фиг. 6