

На правах рукописи



**ШАЙСУЛТАНОВ Дмитрий Георгиевич**

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ  
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu)**

05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallor i splavov

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор,  
**Салищев Геннадий Алексеевич**

**Официальные оппоненты:** **Бродова Ирина Григорьевна**, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН, главный научный сотрудник лаборатории цветных металлов;

**Илларионов Анатолий Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры термообработки и физики металлов

**Ведущая организация:** ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН, г. Москва

Защита состоится «17» декабря 2015 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Мальцева Людмила Алексеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Традиционный подход в создании конструкционных материалов заключается в выборе какого-либо одного основного элемента в качестве матрицы, которая легируется другими элементами для получения желаемой комбинации механических свойств. В результате создано большое количество используемых на практике сплавов, на основе железа, меди, алюминия и др. В последние годы весьма интересным представляется подход к созданию многокомпонентных сплавов, имеющих в качестве матрицы 5 и более элементов в равных эквиатомных пропорциях [1]. При содержании более 5 элементов в них наблюдается существенный прирост энтропии смешения, поэтому они получили название высокоэнтропийных. Полагают, что высокая энтропия способствует формированию неупорядоченных твердых растворов замещения, вместо интерметаллидных фаз, благодаря снижению свободной энергии [2]. Другой фактор, выделяющий такие многоэлементные сплавы по сравнению с основанными на одном компоненте – сильное искажение решетки, вызванное разницей атомных размеров растворенных элементов и, соответственно рост твердорастворного упрочнения [3]. Для таких систем характерна замедленная диффузия, так как вакансии, связанные с атомами растворенных элементов, формируют устойчивые комплексы «атом-вакансия» [4]. И наконец, выделяют так называемый «коктейльный эффект» заключающийся в том, что свойства высокоэнтропийных сплавов не являются результатом усреднения свойств образующих их элементов [5]. Вероятно, эти факторы обуславливают привлекательные для практики свойства, демонстрируемые некоторыми композициями ВЭСов.

В настоящее время известно, что формирование фазовой структуры ВЭСов определяется не только энтропией смешения (т.е. числом и концентрацией составляющих элементов), но и природой самих элементов сплавов. Так, среди наиболее исследованных сплавов на основе переходных элементов однофазная структура неупорядоченного твердого раствора замещения наблюдается только в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn, а при дополнительном легировании многими другими элементами наблюдается образование интерметаллидных и/или упорядоченных фаз [1]. Для описания условий образования разных типов фаз в ВЭСах используются модификации хорошо известных правил Юм-Розери: разницу в атомных радиусах, электроотрицательности, концентрации валентных электронов и кристаллических структурах элементов. Однако границы применимости и точность предсказаний с использованием основанных на правилах Юм-Розери феноменологических критериев остаются не вполне понятными. В связи с этим, представляет интерес исследование сплавов, легированных V, как элементом, имеющим близкие атомные характеристики с элементами сплавов CoCrFeNi(Mn).

Помимо ВЭСов, образующих твердые растворы, интерес представляет и исследование сплавов, состоящих из нескольких фаз с разной кристаллической структурой, каждая из которых имеет значительную объемную долю. Одним из широко изученных сплавов с такой структурой является сплав системы CoCrFeNi, дополнительно легированный Al и Cu [7, 8]. О структуре этого сплава в литературе

противоречивая информация. Сплав интересен тем, что демонстрирует хорошую комбинацию свойств, например, таких как высокая твердость, прочность при сжатии, повышенную износостойкость и коррозионную стойкость [2, 9]. При этом он имеет низкую пластичность и хрупкость, что значительно ограничивает возможности его использования. Улучшение механических свойств сплава возможно деформационной обработкой, однако данные о ее применении отсутствуют. В целом в литературе недостаточно данных о свойствах ВЭСов и способов управления ими.

### **Степень разработанности темы исследования**

Исследованию влияния легирования на структуру и механические свойства сплавов системы  $\text{CoCrFeNi}$ , а также определению критериев формирования фаз в высокоэнтропийных сплавах уделено внимание в трудах зарубежных ученых: Кантор Б. с соавторами, Отто Ф. с соавторами, Сингх С. с соавторами, Тонг С. с соавторами, Ванг В. с соавторами, Гали А. с соавторами, Сеньков О. с соавторами, Джиан Л. с соавторами, Жанг Ю. с соавторами, Янг Х. с соавторами, Гуо Ш. с соавторами, Полетти М. с соавторами, Сингх А. с соавторами и другие. Однако, единое мнение о выборе критериев, позволяющих предсказать формирование неупорядоченных твердых растворов замещения или интерметаллидных фаз в литературе отсутствует.

Влияние различных условий предварительной деформации на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов исследовалось в работах: Као Ю. с соавторами, Тсай С. с соавторами, Сингх С. с соавторами, Гали А. с соавторами. Между тем, например, информация о влиянии деформационных обработок на структуру и механические свойства сплава  $\text{CoCrFeNiMn}$  довольно противоречивая. Также отсутствуют систематические данные о влиянии деформационной обработки на структуру и свойства многофазного сплава  $\text{CoCrFeNiAlCu}$ . Данные аспекты определили тему исследования, постановку цели и задач.

**Цель работы** – исследование влияния легирования Mn, V, Al и Cu на структуру и механические свойства сплава системы  $\text{CoCrFeNi}$ , определение критериев формирования фаз в высокоэнтропийных сплавах и разработка режимов их деформационной обработки, улучшающих механические свойства.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать структуру сплавов на основе системы  $\text{CoCrFeNi}$ , легированной Mn, V, Mn и V, Al и Cu.
2. Выполнить расчеты на соответствие структуры, образующейся в сплавах системы  $\text{CoCrFeNiX}$  ( $X=\text{Mn, V, Mn и V, Al и Cu}$ ), правилам Юм-Розери и определить основные критерии образования неупорядоченных твердых растворов замещения.
3. Исследовать механические свойства ВЭСов.
4. Разработать режим деформации, улучшающий механические свойства ВЭСов.

### **Научная новизна:**

1. Исследовано влияния легирования Mn, V, Mn и V, Al и Cu на структуру сплавов системы  $\text{CoCrFeNi}$ . Установлено, что в сплаве  $\text{CoCrFeNi}$  и легированном Mn формируются неупорядоченные твердые растворы замещения с ГЦК

кристаллической решеткой, легирование же V и совместное Mn и V ведет к образованию матричной тетрагональной  $\sigma$  – фазы. В сплаве, дополнительно легированном Al и Cu образуется сложная структура, состоящая из 4-х фаз, а именно упорядоченной типа  $L1_2$  фазы обогащенной Cu, упорядоченной B2 фазы с преимущественным содержанием Al и Ni, разупорядоченной ОЦК фазы с преимущественным содержанием Cr и Fe и упорядоченной  $L1_2$  фазы обогащенной Co, Cr и Fe, отличающихся уровнем нанотвердости и модуля упругости. Продемонстрирована применимость подхода, основанного на оценке изменений межатомного расстояния около отдельных атомов, для оценки стабильности ГЦК твердого раствора в исследуемых сплавах. Расчетом показано, что высокие значения искажений решетки, возникающие около атомов V и Al, ответственны за его дестабилизацию.

2. Установлено, что образование интерметаллидной  $\sigma$  – фазы в сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV приводит к их охрупчиванию, при этом, по сравнению со сплавами CoCrFeNi и CoCrFeNiMn, заметно возрастает их твердость и прочность.

3. Установлено, что измельчение микроструктуры сплава CoCrFeNiAlCu высокотемпературной деформационной обработкой позволяет получить ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен/частиц 2.1 мкм. Обнаружено, что высокотемпературная деформационная обработка ведет к изменению фазового состава сплава, в частности, изменению объемных долей фаз и формированию интерметаллидной  $\sigma$  – фазы.

4. Показано, что сплав CoCrFeNiAlCu в ультрамелкозернистом состоянии демонстрирует аномальное сверхпластическое поведение при температурах 800-1000°C, сочетая высокие значения удлинения (до 1240%) с наличием ярко выраженного пика напряжений на начальных стадиях деформации.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

Теоретическая значимость работы заключается в том, что полученные в ней результаты, касающиеся исследования закономерностей формирования структуры в многоэлементных высокоэнтропийных сплавах и их физико-механических свойств, имеют фундаментальную ценность для развития области материаловедения, связанной с разработкой новых металлических материалов и методов их обработки. Практическая значимость работы состоит в том, что полученные данные могут быть применены при решении материаловедческих задач и создании технологий получения и обработки многокомпонентных сплавов с улучшенными свойствами.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих зарубежных ученых в области многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, государственные стандарты РФ, а также положения физической химии, физических методов исследования, физики прочности и пластичности.

Для достижения поставленной цели и задач в диссертационной работе были использованы следующие методы: рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, дюротметрия, наноиндентирование, испытания на одноосное растяжение и сжатие, прокатка и ковка.

**На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:**

1. Результаты исследования сплавов системы CoCrFeNi, легированных Mn, V, Mn и V, Al и Cu, позволившее установить изменение их структуры и фазового состава при легировании.
2. Расчеты максимальных локальных искажений решетки сплава системы CoCrFeNi, вызванных растворенными в ней атомами элементов V и Al, позволившие определить критические условия ее дестабилизации, приводящей к формированию интерметаллидных и упорядоченных фаз.
3. Деформационное упрочнение сплава CoCrFeNiMn холодной прокаткой на 80% в результате развития дислокационного скольжения и двойникования, ведущее к значительному росту его характеристик прочности.
4. Трансформация преимущественно lamellar исходной структуры сплава CoCrFeNiAlCu в ультрамелкозернистую и изменение фазового состава в ходе горячей деформационной обработки, приводящие к росту прочности и пластичности и смещению хрупко-вязкого перехода к низким температурам.
5. Необычное сверхпластическое поведение сплава CoCrFeNiAlCu с УМЗ структурой, заключающееся в резком упрочнении на начальной стадии, разупрочнении и затем установившейся стадии течения при сохранении равномерности деформации образцов.

**Апробация результатов работы**

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. Международная конференция «НАНОИж-2011» (Ижевск, 2011).
2. Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Украина, 2011).
3. IV Международная конференция «DFMN-2011» (Москва, 2011).
4. Международная конференция XXI Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Магнитогорск, 2012).
5. «11th international conference on superplasticity in advanced materials (ICSAM 2012)» (France, 2012).
6. Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)» (Санкт-Петербург, 2012).
7. 12-я Международная конференция «ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ - 2012 Фундаментальные и прикладные аспекты» (Украина, 2012).
8. 7-я евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2014).

**Степень достоверности результатов диссертации** определяется применением комплекса современной экспериментальной техники и измерительных приборов, комплекса современных методов исследования, а также воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

**Вклад автора**

Личное участие автора в полученных результатах состоит в выполнении основного объема экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, включающих: подготовку объектов исследования,

проведение экспериментов, обработку результатов исследования, участие в разработке методик проведения экспериментов и обсуждении полученных результатов, подготовку материалов для статей и докладов.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 5 научных работ в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, определенных ВАК, и 6 тезисов в сборниках трудов конференции.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы; изложена на 142 страницах, включает 49 рисунков и 25 таблиц. Список литературы содержит 131 наименование.

Автор выражает благодарность к.т.н. А.В. Кузнецову и к.т.н. Н.Д. Степанову за помощь в проведении исследований и обсуждении результатов.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Во **введении** обусловлена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В **первой главе** рассмотрены термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов, особенности структуры и свойств ВЭСов, эволюция структуры в ходе длительных и кратковременных отжигов. Проведен анализ влияния термической и деформационной обработок на микроструктуру и механические свойства сплавов. Рассмотрены методы получения и возможные применения высокоэнтропийных сплавов. По результатам аналитического обзора сформулирована цель и задачи работы.

Во **второй главе** представлено описание материалов, методик исследования и режимов обработки. В качестве материалов исследования выбраны эквиатомные высокоэнтропийные сплавы композиции CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV и CoCrFeNiAlCu. Первые четыре сплава были получены методом электродуговой плавкой и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу. Для обеспечения химической однородности, слитки переплавляли не менее 5 раз. Полученные слитки имели размеры 10x15x50 мм. Сплав системы CoCrFeNiAlCu был получен с помощью индукционной плавки составляющих элементов с последующим электрошлаковым переплавом и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу. В результате, был получен слиток Ø35 мм и высотой 90 мм. Химические составы слитков представлены в таблице 1 (ат.%):

Таблица 1 – Химические составы слитков (ат. %).

Сплав	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V	Al	Cu
CoCrFeNi	25,29	24,3	25,09	25,33	–	–	–	–
CoCrFeNiMn	19,87	20,64	20,06	19,97	19,46	–	–	–
CoCrFeNiV	19,67	19,95	20,45	20,21	–	19,72	–	–
CoCrFeNiMnV	16,18	16,99	17,21	16,47	16,14	17,01	–	–
CoCrFeNiAlCu	17,07	15,86	15,96	16,65	–	–	16,16	17,42

Из слитков CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV были вырезаны образцы, которые подвергались гомогенизационному отжигу при

температуре 1000°C в течение 24 ч. Отжиги сплавов проводились с использованием печи Nabertherm. Предварительно до отжига образцы были запаяны в вакуумную ( $10^{-2}$  Торр) кварцевую трубку, заполненную титановой стружкой способствующей удалению остаточного кислорода.

Механические свойства сплавов определялись испытанием на растяжение и на осадку в интервале температур 20-1000°C. Образцы вырезались при помощи электроэрозионной резки. Размеры рабочей части образцов на растяжение составляли 16x3x1,5, а на осадку - 7x5x5 мм. Перед испытанием образцы тщательно полировались. Испытания проводились с помощью испытательной машины Instron 5882 и Instron 300LX, при скорости деформации в интервале  $10^{-4}$  –  $10^{-1}$  с<sup>-1</sup>.

Микротвердость по Виккерсу, измерялась в соответствии с ГОСТ 9450-76 с использованием алмазной пирамиды с углом у основания 136°, с нагрузкой 300 грамм и временем выдержки 15 с. Наноиндентирование проводилось на приборе Nano Indenter G200 производства MTS Systems USA с использованием алмазной трехгранной пирамидки Берковича с радиусом затупления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка  $\pm 0,04$  нм. Нагрузка – 10мН, выдержка 200с.

Сплав CoCrFeNiMn был подвергнут также прокатке при комнатной температуре со степенью деформации 80%. Степень обжатия за проход составляла 4-6% от толщины. Из полученной пластины были вырезаны образцы на растяжение размерами рабочей части 5x3x0,8 мм.

Из середины слитка сплава CoCrFeNiAlCu была вырезана заготовка высотой 35 мм, которая была гомогенизирована при температуре 960°C в течение 50 часов. После гомогенизации, заготовка подвергалась интенсивной пластической деформации методом всесторонней изотермическойковки при температуре 950°C, в трех ортогональных направлениях. Ковка осуществлялась с использованием гидравлического пресса DEVR 4000 с максимальным усилием 0,4МН, оснащенного изотермическим штамповым блоком. Скорость перемещения траверсы - 1мм/с, достигнутая общая степень деформации составила ~1000%.

Микроструктура сплавов изучалась с использованием методов рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводился с использованием дифрактометра RIGAKU на  $\text{Cu K}\alpha$  излучении. Поверхности образцов для СЭМ и РСА подвергались тщательной механической полировке. Изучение микроструктуры методом СЭМ были выполнены на микроскопах Quanta 200 3D и Quanta 600FEG, оснащенных детектором обратно-рассеянных электронов и приставкой для энергодисперсионного анализа. Для исследования тонкой структуры использовался просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM2100, с ускоряющим напряжением 200 кВ и оснащенный энергодисперсионным детектором для химического анализа. Фольги из сплава CoCrFeNiAlCu были получены методом ионного утонения на ионной пушке Ion Mill Model 1010 фирмы Fischione, остальные сплавы – методом электролитической подготовки. В основном, исследование проводилось на сплавах, подвергнутых гомогенизационному отжигу, далее обозначенное, как «исходное».



Для предсказания структуры ВЭСов использовали критерии, основанные на правилах Юм-Розери, а также предложенные в работах [10, 11] термодинамические параметры: энтропию и энтальпию смешения, и их отношение, так называемый термодинамический параметр  $\Omega$ :

- Средняя разность атомных радиусов:

$\delta r = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}$ , где  $c_i$  – содержание (ат.%)  $i$ -того элемента в сплаве,  $r_i$  – атомный радиус  $i$ -того элемента в сплаве, а  $\bar{r} = \sum c_i r_i$  – средний атомный радиус сплава;

- Средняя разность электроотрицательности:

$\delta \chi = 100\% \sqrt{\sum c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}$  где  $c_i$  – содержание (ат. %)  $i$ -того элемента в сплаве,  $\chi_i$  – электроотрицательность  $i$ -того элемента в сплаве, а  $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i$  – средняя электроотрицательность сплава;

- Средняя разность в концентрации валентных электронов:

$\delta KBЭ = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - KBЭ_i / KBЭ)^2}$ , где  $c_i$  – содержание (ат.%)  $i$ -того элемента в сплаве,  $KBЭ_i$  – концентрация валентных электронов  $i$ -того элемента в сплаве, а  $KBЭ = \sum c_i KBЭ_i$  – средняя концентрация валентных электронов сплава;

- Энтропия смешения:

$\Delta S_{смеш} = -R \sum c_i \ln c_i$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $c_i$  – содержание (ат.%)  $i$ -того элемента в сплаве;

- Энтальпия смешения:

$\Delta H_{смеш} = \sum 4\omega_{ij} c_i c_j$ , где  $c_i$  и  $c_j$  – содержание (ат.%) соответственно  $i$ -того и  $j$ -того элемента в сплаве,  $\omega_{ij}$  – зависящий от концентрации параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твердом растворе;

- Параметр  $\Omega$ :

$\Omega = T_{пл} \Delta S_{смеш} / |\Delta H_{смеш}|$ , где  $T_{пл} = \sum c_i T_{плi}$  – средняя температура плавления сплава, а  $T_{плi}$  – температура плавления  $i$ -того элемента в сплаве, а  $\Delta S_{смеш}$  и  $\Delta H_{смеш}$  – соответственно энтропия смешения и энтальпия смешения сплавов.

Такие характеристики составляющих сплавы элементов, как атомный радиус, модуль сдвига, электроотрицательность, концентрация валентных электронов, температура плавления, а также кристаллическая структура приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Атомный радиус, модуль сдвига, электроотрицательность, концентрация валентных электронов (KBЭ – концентрация валентных электронов) и кристаллическая структура элементов, составляющих исследуемые сплавы. Данные взяты из литературных источников [12].

Элемент	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V	Al	Cu
Атомный радиус, пм	125	128	126	124	127	134	143	128
Модуль сдвига, ГПа	75	115	82	76	81	47	26	45
Электроотриц-ть по Полингу	1,88	1,66	1,83	1,91	1,55	1,63	1,61	1,90
KBЭ	9	6	8	10	7	5	3	11
Кристаллическая структура	ГЦК (T>422°C) Гексагон (T<422°C)	ОЦК	ОЦК (T>1394°C), ГЦК (911°C<T<1394°C) ОЦК (T<911°C)	ГЦК	ОЦК (T>1138°C), ГЦК (1087°C<T<1139°C) Смешанная куб. (T<1138°C)	ОЦК	ГЦК	ГЦК

В третьей главе было проведено подробное исследование микроструктуры высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV и CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии.

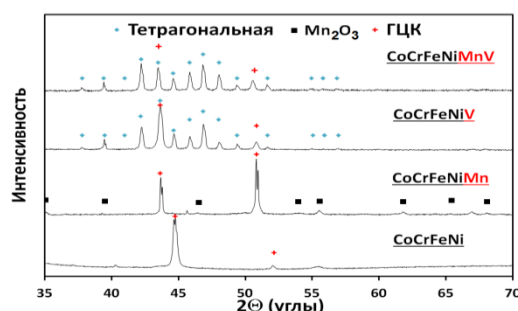


Рисунок 1 Дифрактограммы сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в исходном состоянии.

Исследование методами РСА и электронной микроскопии показало, что сплавы CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в исходном состоянии имеют однофазную ГЦК кристаллическую структуру (Рисунок 1; Рисунок 2(а, б)). Средний размер зерен 200 мкм и 180 мкм, соответственно. Стоит отметить, что микроструктура сплава CoCrFeNiMn содержит мелкие, черные частицы ( $Mn_2O_3$ ) и поры.

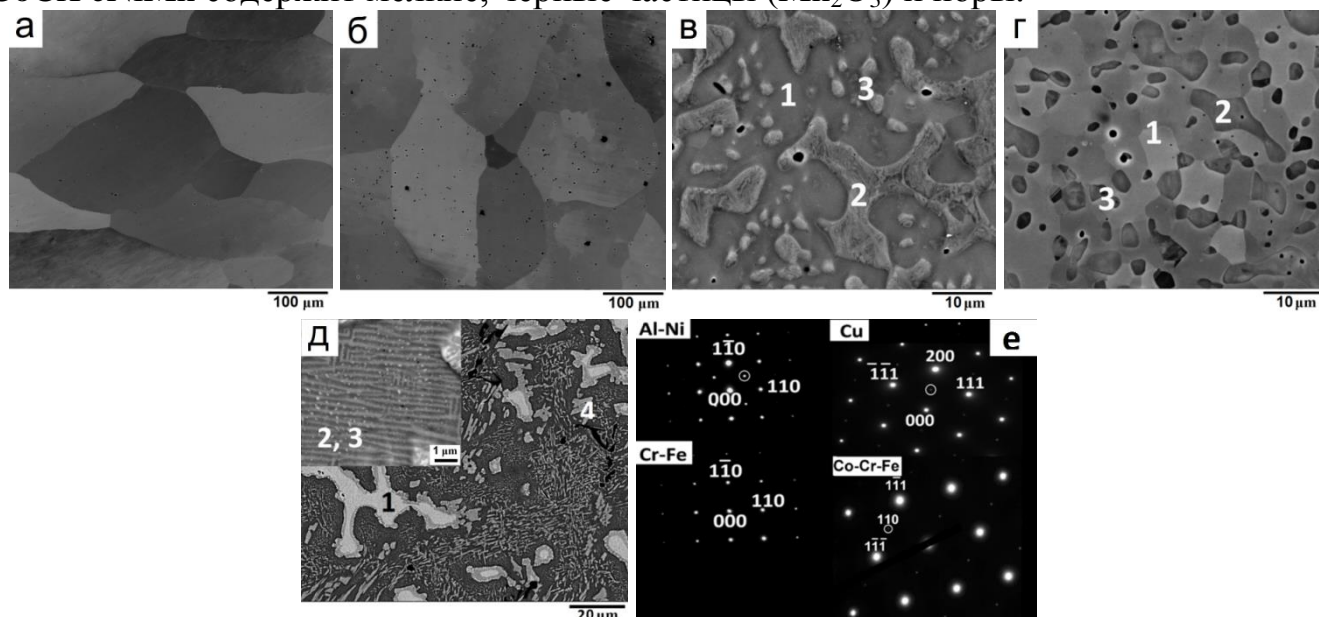


Рисунок 2 – Микроструктура сплавов в исходном состоянии (а) CoCrFeNi, (б) CoCrFeNiMn, (в) CoCrFeNiV, (г) CoCrFeNiMnV, (д) CoCrFeNiAlCu, (е) электронограммы фаз сплава CoCrFeNiAlCu. Цифрами обозначены структурные составляющие сплавов.

Установлено, что добавление V приводит к изменению фазового состава сплавов (Рисунок 1; Рисунок 2). Выявлено, что сплавы CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в исходном состоянии имеют двухфазную структуру, состоящую из тетрагональной  $\sigma$  – фазы (точка 1), обогащенной Cr и V и ГЦК фазы (точки 2 и 3), с преимущественным содержанием Ni (Таблица 3). Объемная доля  $\sigma$  – фаз существенно различается по сравнению с ГЦК фазой: 53% в сплаве CoCrFeNiV, а в CoCrFeNiMnV – 73%.

Таблица 3 – Химический состав и тип кристаллической решетки сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в исходном состоянии.

Элемент, ат.%		Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V
№	Структурные составляющие	CoCrFeNi					
1	Зерна	25,1	24,5	25,4	25,0	-	-
		CoCrFeNiMn					
1	Зерна	19,6	20,5	19,9	20,9	19,1	-
		CoCrFeNiV					
1	Матрица	19,3	24,1	19,4	15,3	-	21,9
2	Крупные частицы	20,6	14,3	20,8	26,4	-	17,4
3	Мелкие частицы	21,1	14,7	20,5	26,8	-	17,3
		CoCrFeNiMnV					
1	Матрица	16,7	20,0	16,6	13,5	14,6	18,6
2	Крупные частицы	16,9	11,4	17,0	24,6	17,8	12,3
3	Мелкие частицы	17,0	11,7	16,7	24,4	17,8	12,4

Таблица 4 – Фазовый состав сплава CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии.

№*	Фаза	Кристаллическая стр-ра / период решетки (Å)	Химический состав ат.%					
			Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	Cu-rich	ГЦК (L1 <sub>2</sub> ) / 3,629	13,5	2,5	4,6	5,0	12,5	61,9
2	Al-Ni	B2 / 2,876	27,4	4,0	12,6	19,4	28,1	8,6
3	Cr-Fe	ОЦК / 2,876	1,0	50,6	29,1	15,4	2,0	1,7
4	Co-Cr-Fe	ГЦК (L1 <sub>2</sub> ) / 3,601	5,1	24,7	26,4	22,5	13,2	8,0

\*нумерация соответствует номерам обозначения частиц фаз на рисунке 2д.

В сплаве CoCrFeNiAlCu формируется сложная многофазная структура (Рисунок 2д; Таблица 4). Показано, что сплав CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии имеет сложную, дендритную структуру. Методами СЭМ и ПЭМ (анализ электронограмм Рисунок 2е) выявлено, что междендритная прослойка состоит из упорядоченной L1<sub>2</sub> ГЦК фазы, обогащенной медью (62 ат.%) (Таблица 4). Дендриты имеют сложную структуру, очевидно, сформировавшуюся при затвердевании сплава. В основном дендриты состоят из модулированной структуры с толщиной пластин отдельных составляющих порядка 100 нм. По результатам ПЭМ выявлено, что модулированная структура состоит из двух фаз: упорядоченной фазы, имеющей B2 кристаллическую решетку с преимущественным содержанием Al и Ni (27% и 28%) и неупорядоченной фазы с ОЦК решеткой, обогащенной Cr и Fe (51% и 30%). Фазы имеют одинаковые периоды решеток равные 2,876 Å (Таблица 4), что было подтверждено методом РСА. Кроме этого в дендритах наблюдаются крупные удлиненной формы частицы фазы с упорядоченной ГЦК решеткой, обогащенной Co, Cr и Fe.

Таким образом, в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn образуется микроструктура неупорядоченных твердых растворов с ГЦК решеткой, добавление V в сплавы CoCrFeNi и CoCrFeNiMn приводит к формированию двухфазной микроструктуры, состоящей из матрицы  $\sigma$  – фазы и вторичной ГЦК фазы, а легирование Al и Cu сплава CoCrFeNi ведет к образованию сложной многофазной структуры, состоящей из упорядоченных и разупорядоченных фаз с кубической решеткой.

Для оценки влияния состава высокоэнтропийных сплавов на формирующуюся в них структуру были использованы критерии Юм-Розери и термодинамические

параметры: энтропия и энтальпия смешения, и отношение энтропийного члена в уравнении Гиббса к энтальпийному, так называемый термодинамический параметр  $\Omega$ . В таблице 5 приведены вычисленные значения этих параметров для исследованных сплавов. Имеется определенная корреляция с изменениями структуры в зависимости от легирования сплавов. Видно, что параметр  $\delta r$  постепенно возрастает с усложнением структуры, наибольшее значение получено в сплаве CoCrFeNiAlCu, имеется подобная зависимость и в отношении параметра  $\delta KBЭ$ . Однако в изменении всех остальных параметров какой-либо закономерности не обнаружено. В работах [10, 11] на основе анализа различных систем сплавов было показано, что образованию твердых растворов соответствуют параметры  $\Omega \geq 1,1$  и  $\delta r \leq 3\%$ . В соответствии с этими критериями в V-содержащих сплавах должна наблюдаться структура твердого раствора, тогда как исследования показывают формирование матрицы из тетрагональной  $\sigma$  – фазы. Очевидно, что для адекватного предсказания фазового состава в сплавах CoCrFeNi(Mn,V) необходимо использовать другие подходы.

Таблица 5 – Рассчитанные параметры  $\delta r$ ,  $\Delta H_{смеш}$ ,  $\Delta S_{смеш}$ ,  $\Omega$ ,  $\delta \chi_c$  и  $\delta KBЭ$  исследуемых сплавов.

Сплав	$\delta r$ , %	$\Delta H_{смеш}$ , кДж/моль	$\Delta S_{смеш}$ , Дж/моль·К	$\Omega$	$\delta \chi_c$ , %	$\delta KBЭ$ , %
CoCrFeNi	1,2	-3,75	11,53	5,75	5,31	17,9
CoCrFeNiMn	1,1	-4,16	13,38	5,79	7,8	17,7
CoCrFeNiV	2,8	-8,96	13,38	2,89	6,5	24,4
CoCrFeNiMnV	2,6	-7,5	14,9	3,70	7,8	22,8
CoCrFeNiAlCu	6,5	-4,78	14,9	5,06	6,3	34,1

В связи с этим было предложено использование подхода [13], основанного на расчете локальных искажений, возникающих около атомов определенного сорта, введенных в твердый раствор для оценки причин дестабилизации кристаллической решетки. В ГЦК решетке они могут быть оценены следующим образом. Каждый элемент в этой решетке имеет 12 ближайших атомов, образуя 13 - атомный кластера. Локальное окружение атома элемента  $i$  можно грубо оценить, если принять что локальный химический состав соответствует составу сплава. Таким образом, элемент  $i$  имеет  $N_j = 13c_j$  соседних атомов элемента  $j$  и  $N_i = 13c_i$  – соседних атомов элемента  $j$  ( $j \neq i$ ). Тогда изменение межатомных расстояний  $\delta r_i$ , вокруг элемента  $i$  оценивается как средняя разница атомного радиуса этого элемента с соседями:

$$\delta r_i = \frac{13}{12} \sum c_j \delta r_{ij} \quad (1)$$

где  $\delta r_{ij} = 2(r_i - r_j)/(r_i + r_j)$  является разницей атомных радиусов элементов  $i$  и  $j$ . Расчетные значения  $\delta r_i$  для различных элементов в исследуемых сплавах приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Рассчитанные локальные искажения решетки ( $\delta r_i$ , %) вблизи атома сорта  $i$  в ГЦК твердом растворе состава, соответствующего номинальному составу исследуемых сплавов.

Сплав	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V	Al	Cu
CoCrFeNi	-0,6	1,9	0,2	-1,5	-	-	-	-
CoCrFeNiMn	-0,9	1,7	0,0	-1,7	-0,9	-	-	-
CoCrFeNiV	-2,0	-0,5	-1,2	-2,9	-	5,5	-	-
CoCrFeNiMnV	-2,0	0,6	-1,1	-2,8	-0,2	5,6	-	-
CoCrFeNiAlCu	-4,1	-1,5	-3,2	-4,9	-	-	10,4	3,4

В таблице 6 показано, что в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn максимальные изменения межатомных расстояний возникают около атомов Cr –  $\delta r_i$  – 1,9% и 1,7%, соответственно. В сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV максимальные локальные искажения решетки возникают около атомов V –  $\delta r_i$  – 5,5% и 5,6%. Это значение еще выше около атомов Al (10,4%) в сплаве CoCrFeNiAlCu. Таким образом, максимальные локальные искажения заметно выше в сплавах с ванадием и алюминием. Анализ топологической устойчивости ГЦК решетки при возникновении в ней искажений решетки показал, что критическое относительное изменение межатомного расстояния, приводящее к нестабильности решетки, составляет  $|\delta r_{кр}| = 3,8\%$  [13]. Сравнение вычисленных изменений межатомного расстояния для исследуемых сплавов с критической величиной показало, что в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn максимальные искажения приблизительно в 2 раза меньше критического значения, тогда как в сплавах, содержащих V и Al, они заметно превышают критическую величину. Данные результаты хорошо соответствуют наблюдаемой экспериментально в сплавах без V структуре твердого раствора и образованию интерметаллидных и упорядоченных фаз в сплавах с V и Al. Таким образом, с использованием предложенного подхода оценки изменений межатомного расстояния было показано, что образование  $\sigma$  – фазы в сплавах с V и сложной многофазной структуры в сплавах с Al и Cu, обусловлено искажениями решетки около атомов V и Al, приводящими к ее дестабилизации.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что микроструктура высокоэнтропийных сплавов может состоять как из неупорядоченных твердых растворов замещения, так и из нескольких фаз, включая интерметаллидные и упорядоченные, в зависимости от состава. Соответственно, можно предположить, что и механические свойства сплавов будут зависеть от их состава.

В **четвертой главе** проведено исследование механических свойств сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) в исходном состоянии.

Как было показано в третьей главе, легирование Mn сплава CoCrFeNi сохраняет в нем структуру твердого раствора, в то же время V ведет к образованию в нем, равно как и в CoCrFeNiMn,  $\sigma$  – фазы, а Al и Cu к сложной многофазной структуре. Формирование структуры неупорядоченного твердого раствора с ГЦК решеткой в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn предполагает получение в них высоких пластических свойств. В сплавах легированных V можно ожидать снижения пластичности из-за образования твердой  $\sigma$  – фазы. По-видимому, ожидается еще более сложное влияние структуры на механическое поведение сплава CoCrFeNiAlCu, так как он содержит 4 фазы, в том числе упорядоченные и интерметаллидные фазы. В отношении этого сплава противоречивые данные о механических свойствах. Так, например, пластичность при сжатии в литом состоянии по данным [14] – 5%, а в работе [15] приводится значение 20%. Между тем отсутствие надежных микроструктурных данных не позволяет установить причины такого различия. Несомненно, сильное влияние типа микроструктуры на механические свойства. Поэтому в четвертой главе проведены исследования механических свойств высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) в исходном состоянии.

Измерение микротвердости сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в исходном состоянии показало, что базовый сплав имеет микротвёрдость 134HV, а сплав с Mn – 136HV. Испытание на растяжение при комнатной температуре показало, что сплавы CoCrFeNi и CoCrFeNiMn демонстрируют высокую пластичность: относительное удлинение  $\delta=87\%$  и  $68\%$  (Рисунок 3а). Пределы текучести и прочности сплава CoCrFeNi равны 130 и 458 МПа, а для сплава CoCrFeNiMn 140 и 443 МПа, соответственно. Средний размер зерен в этих сплавах отличается незначительно: в сплаве CoCrFeNi  $d=200$  мкм, CoCrFeNiMn  $d=180$  мкм. Это позволяет сделать заключение, что легирование 4-х компонентного сплава Mn не приводит к упрочнению, как это видно из расчетов локальных искажений решетки (Таблица 6).

Исследование механических свойств V - содержащих сплавов в исходном состоянии показало, что они имеют довольно высокую твердость: микротвердость сплава CoCrFeNiV составляет 587HV - несколько ниже, чем у сплава, легированного дополнительно Mn - 636HV. Существенное повышение микротвердости по сравнению с нелегированными V сплавами связано с образованием в структуре  $\sigma$  - фазы, а заметная разница между CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV – ее объемной долей 57% и 71%, соответственно. Матричная  $\sigma$  - фаза и ГЦК фаза обладают резко отличающимися механическими характеристиками - микротвердость ГЦК фазы (414HV – CoCrFeNiV и 383HV – CoCrFeNiMnV) примерно в 2,5 раз меньше, чем микротвердость  $\sigma$  - фазы (1002HV и 1025HV). При испытании на растяжение (Рисунок 3а) образцы сплавов разрушались хрупко уже в упругой области и только при испытаниях на сжатие (Рисунок 3б) демонстрировали некоторую пластичность: в CoCrFeNiV  $\varepsilon=2,5\%$  и CoCrFeNiMnV  $\varepsilon=0,5\%$ . Прочность на сжатие была высокой:  $\sigma_{0,2}=1435$  МПа в сплаве CoCrFeNiV и  $\sigma_{0,2}=1660$  МПа в сплаве CoCrFeNiMnV. Более высокая прочность сплава CoCrFeNiMnV согласуется с большей объемной долей  $\sigma$  - фазы. Соответственно, большей объемной доле ГЦК фазы в сплавах соответствует и более высокая пластичность. Соотношение этих фаз, очевидно, определяет механические свойства этих сплавов.

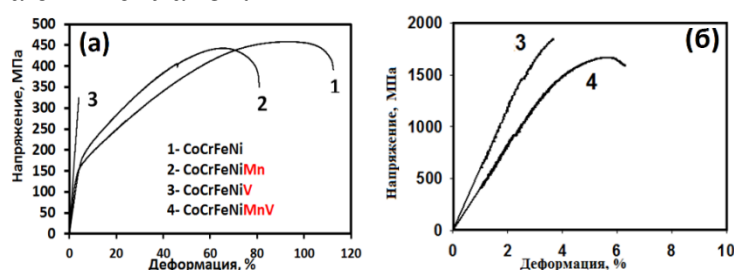


Рисунок 3 – Кривые напряжение – деформация, полученные в ходе испытаний на растяжение (а) и сжатие (б) сплавов в исходном состоянии: 1) – CoCrFeNi, 2) – CoCrFeNiMn, 3) – CoCrFeNiV, 4) – CoCrFeNiMnV.

Легирование Al и Cu сплав CoCrFeNi приводит к существенному повышению микротвёрдости. Микротвердость сплава в исходном состоянии имеет 463HV. Как было показано выше, микроструктура сплава многофазная (Таблица 4). Измерение деформационных характеристик фаз: нанотвердости и модуля упругости, выявило, что они существенно различаются (Таблица 7). Наибольшие твердость и модуль упругости соответствуют составляющей смеси фаз, а именно упорядоченной B2 фазы, обогащенной Al и Ni, а также разупорядоченной ОЦК фазы с

преимущественным содержанием Cr и Fe, меньшие значения были определены у упорядоченной  $L1_2$  фазы, обогащенной Co, Cr и Fe, а наименьшие значения соответствовали упорядоченной  $L1_2$  фазе с преобладанием Cu. Таким образом, микроструктура сплава организована фазами, существенно отличающимися деформационными характеристиками, причем объемная доля интерметаллидных более твердых фаз в сплаве преобладает.

Таблица 7 – Кристаллическая структура, объемная доля, нанотвердость и модуль упругости фаз сплава CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии.

Фаза	Объемная доля, %	Нанотвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Cu-rich	12	$3,78 \pm 0,50$	$158 \pm 6$
Al-Ni	43	$7,19 \pm 0,31$	$206 \pm 21$
Cr-Fe			
Co-Cr-Fe	45	$5,48 \pm 0,12$	$213 \pm 15$

На рисунке 4 показаны кривые напряжение – деформация сплава CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии, полученные в ходе испытаний на растяжение при  $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и различных температурах.

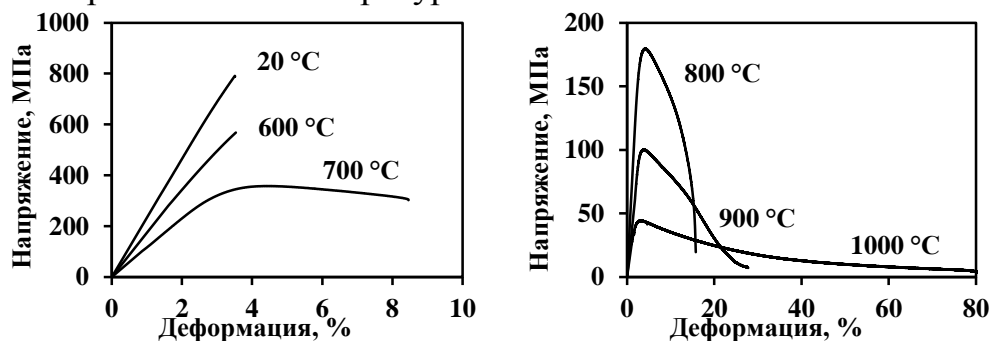


Рисунок 4 – Кривые напряжение-деформация исходного сплава CoCrFeNiAlCu полученные в ходе испытаний на растяжение при различных температурах.

При комнатной температуре образец в исходном состоянии хрупко разрушается по достижении условного предела текучести, так что он совпадает с напряжением разрушения, и они равны 790 МПа при  $\delta=0,2\%$ . Увеличение температуры испытания до 600°C не приводит к заметному росту пластичности (0,4%), однако прочностные характеристики снижаются. Дальнейшее повышение температуры до 700°C ведет к заметному уменьшению пределов прочности и текучести, соответственно, до 360 МПа и 350 МПа, при этом пластичность сплава возрастает до 4,7%. Заметное повышение  $\delta$  сплава (12,1%) наблюдается в интервале температур 700-800°C. При этом происходит значительное разупрочнение:  $\sigma_{0,2}$  уменьшается с 350 до 161 МПа, а  $\sigma_B$  – с 360 до 180 МПа. Подобное изменение пластичности указывает на наличие в сплаве хрупко-вязкого перехода. Повышение температуры до 1000°C приводит к дальнейшему падению прочности ( $\sigma_{0,2}=37$  МПа,  $\sigma_B=44$  МПа) и росту пластичности сплава ( $\delta=77\%$ ).

Таким образом, исследование механических свойств сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в исходном состоянии показало, что они имеют низкие значения предела текучести, высокие равномерную деформацию и относительное удлинение. В сплавах с V механические свойства определяются присутствием большой доли твердой  $\sigma$  – фазы, из-за которой они показывают хрупкое поведение. Микроструктура сплава CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии организована фазами, существенно отличающимися деформационными характеристиками, ввиду чего он



показывает при комнатной температуре сравнительно невысокую прочность и низкую пластичность, а при повышенных температурах демонстрирует хрупко-вязкий переход.

В пятой главе проведено исследование влияния деформационной обработки на структуру и свойства сплавов  $\text{CoCrFeNiX}$  ( $X=\text{Mn, Al}$  и  $\text{Cu}$ ).

Повышения механических свойств сплавов можно добиться, используя деформационную обработку. Сплавы  $\text{CoCrFeNi}$  и  $\text{CoCrFeNiMn}$  имеют структуру высокопластичного ГЦК твёрдого раствора, поэтому для них эффективным способом упрочнения является холодная прокатка. Сплав  $\text{CoCrFeNiAlCu}$  – хрупкий при комнатной температуре, поэтому его обработка возможна при температурах вязкого разрушения. В 5 главе разрабатываются режимы ДТО сплавов  $\text{CoCrFeNiMn}$  и  $\text{CoCrFeNiAlCu}$  и исследуется их влияние на структуру и свойства.

Для разработки режимов упрочнения сплава  $\text{CoCrFeNiMn}$  он был подвергнут холодной прокатке на разные степени деформации (5%, 25%, 40%, 80%). Исходный размер зерна был равен  $\sim 180$  мкм.

Исследование микроструктуры показало, что на начальных стадиях прокатки при комнатной температуре эволюция микроструктуры связана с образованием дислокационных скоплений и двойников. Рост напряжения с увеличением степени деформации приводит к активизации различных систем двойникования и увеличению плотности дислокаций. После прокатки сплава на 80% зерна содержат большое количество двойников различных систем. Микроструктура имеет ламеллярную морфологию из-за близко расположенных двойников. Расстояние между границами двойников и фрагментов деформированного на 80% сплава составляет 60-300 нм.

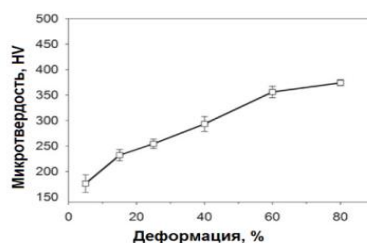


Рисунок 5 – Микротвердость сплава  $\text{CoCrFeNiMn}$  при разных степенях деформации.

Зависимость микротвердости сплава  $\text{CoCrFeNiMn}$  от степени деформации представлена на рисунке 5. Видно, что с увеличением степени деформации микротвёрдость существенно увеличивается, достигая максимума при  $\epsilon=80\%$ . Таким образом, для этого сплава эффективен режим упрочнения холодной прокаткой на степень 80%.

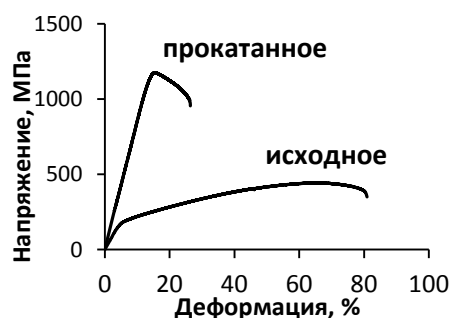


Рисунок 6 – Кривые напряжение – деформация образцов из высокоэнтропийного сплава  $\text{CoCrFeNiMn}$  до и после холодной прокатки на степень 80% ( $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ).



Таблица 8 – Механические свойства сплава CoCrFeNiMn в исходном и прокатанном состоянии после испытаний на растяжение при комнатной температуре ( $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ).

Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Исходное	140	443	68
Прокатанное	1120	1175	14

На рисунке 6 представлены кривые напряжение – деформация образцов исходного и прокатанного сплава CoCrFeNiMn, полученные в ходе растяжения при комнатной температуре. Видно, что в отличие от исходного сплава прокатанный показывает сильное упрочнение, но при этом заметно снижается пластичность (Рисунок 6; Таблица 8). Таким образом, холодная прокатка является эффективным способом упрочнения сплава CoCrFeNiMn, что обусловлено формированием в нем микроструктуры состоящей из тонких двойников и фрагментов толщиной 60-300 нм.

Улучшение механических свойств хрупкого сплава CoCrFeNiAlCu возможно за счет измельчения их микроструктуры. Для разработки режима деформационной обработки было проведено исследование влияния температуры деформации на микроструктуру сплава. В ходе изотермической осадки образцов сплава в исходном состоянии на 70% в интервале температур деформации 20-1000°C и скорости  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  были получены кривые напряжение-деформация (Рисунок 7).

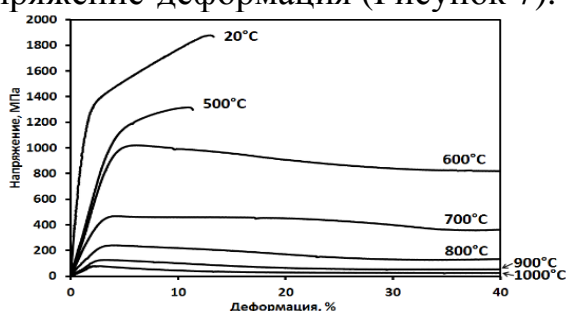


Рисунок 7 – Диаграммы напряжение – деформация на сжатие сплава CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии в интервале температур 20-1000°C ( $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ).

Видно, что сплав при комнатной температуре показывает высокие значения предела текучести 1310 МПа, предела прочности 1879 МПа и пластичности 10% (Рисунок 7). При повышении температуры испытания до 500°C прочностные характеристики заметно снижаются:  $\sigma_{0,2}= 1040$  МПа и  $\sigma_B = 1318$  МПа, а пластичность падает до 7%. При 600°C пластичность сплава резко повышается. При последующем увеличении температуры деформации наблюдается резкое падение напряжений: при 700°C  $\sigma_{0,2}= 440$ , 800°C 230, 900°C 125 и 1000°C 77 МПа. Исследование вида образцов показало, что в ходе осадки при комнатной температуре и 500°C образцы разрушились уже при малых степенях деформации с образованием глубоких трещин. Трещины были обнаружены на всех образцах, осаженных до 900°C. Исследование микроструктуры образцов позволило выбрать режимы получения УМЗ структуры: температура обработки 950°C, а суммарная степень деформации ~1000%. В результате деформационной обработки всесторонней ковкой была получена однородная микроструктура со средним размером зерен/частиц 2,1 мкм (Рисунок 8). По результатам РСА и ПЭМ было выявлено присутствие в сплаве 4-х фаз, а именно обогащенной медью Cu-rich (ГЦК), Al-Ni(B2), Co-Cr-Fe(ГЦК) и  $\sigma$ -фазы с тетрагональной решеткой (Таблица 9). Медная и Co-Cr-Fe фазы послековки

разупорядочиваются. Горячая обработка не повлияла на состав фазы, обогащенной Al и Ni. По отношению к исходному состоянию объемная доля Cu-rich фазы увеличивается с 12% до 17%, а объемная доля Co-Cr-Fe фазы снижается с 45% до 30%. Объемные доли Al-Ni и  $\sigma$  - фазы соответствуют значениям 46% и 7%. Частицы Al-Ni, Co-Cr-Fe и  $\sigma$  - фазы имеют формы близкие к равноосной. Богатая медью фаза располагается преимущественно в виде прослоек по границам фаз. Фазы имеют существенно отличающиеся деформационные характеристики (Таблица 9). Причем по сравнению с исходным состоянием фазы различаются по твердости еще больше из-за появления  $\sigma$  - фазы и разупорядочения медной.

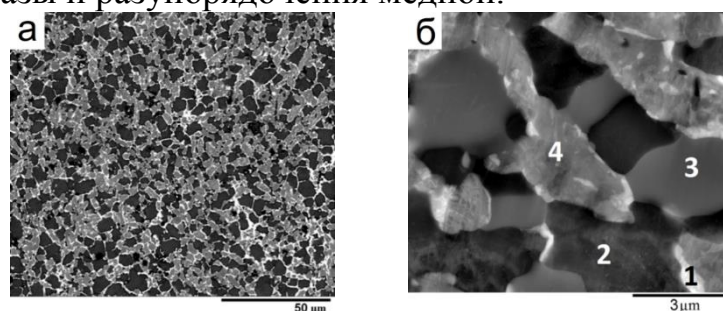


Рисунок 8 – Структура сплава CoCrFeNiAlCu после всестороннейковки. Цифрами обозначены фазы сплава и их химический состав приведен в таблице 8.

Таблица 9 – Фазовый состав сплава CoCrFeNiAlCu в ультрамелкозернистом состоянии

№	Фаза	Кристал. стр-ра / период решетки (Å)	Химический состав, ат.%						Объемная доля, %	Нано-твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
			Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu			
1	Cu	ГЦК / a=3,634	11,2	2,0	3,0	3,2	8,4	72,0	17	3,03±0,40	162 ± 5
2	Al-Ni	ОЦК (B2) / 2,877	32,6	4,7	10,4	15,3	26,1	10,7	46	6,84±0,21	190 ± 18
3	$\sigma$	Тетрагональная (D8 <sub>b</sub> ) / a=8,810, b=4,560	2,9	46,7	23,9	19,0	4,8	2,6	7	9,87±1,41	233 ± 25
4	Co-Cr-Fe	ГЦК / a=3,598	5,3	24,4	28,1	22,6	11,6	7,9	30	4,15±0,05	205 ± 5

Из кованных заготовок были вырезаны образцы на растяжение и испытаны в интервале температур 20-1000°C при скорости  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  (Таблица 10). Измельчение микроструктуры ведет к резкому росту прочностных характеристик и повышению пластичности по сравнению с исходным состоянием:  $\sigma_{0,2} = 1040 \text{ МПа}$ ,  $\sigma_B = 1170 \text{ МПа}$ ,  $\delta = 1\%$ . При температурах выше 600°C наблюдается заметный рост пластичности, величина которой при 700°C и выше составляет несколько сотен процентов. ХВП смещается в сторону низких температур, что также подтверждается зависимостью объемной доли хрупкой составляющей от температуры испытания и изменением характера изломов образцов (Рисунок 11а-в). Из зависимости (Рисунок 11а) видно, что температура ХВП для крупнозернистого литого сплава соответствует  $T_{50}=750^\circ\text{C}$ , а для УМЗ  $T_{50}=650^\circ\text{C}$ .

Таблица 10 – Механические свойства на растяжение сплава CoCrFeNiAlCu в разных состояниях

Температура, °C		20	600	700	800	900	1000
Исходное (крупнозернистое)	$\sigma_{0,2}$ , МПа	790	542	350	161	88	37
	$\sigma_B$ , МПа	790	551	360	180	100	44

литое) состояние	$\delta, \%$	0,2	0,4	4,7	12,1	30	77
Ультрамелкозернистое состояние	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	1040	300	63	22	14	9
	$\sigma_B, \text{ МПа}$	1170	350	91	26	18	22
	$\delta, \%$	1,0	1,3	63	604	405	864

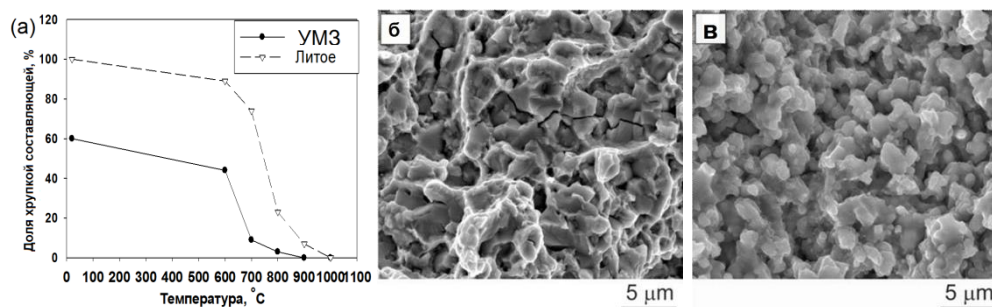


Рисунок 11 – Зависимость доли хрупкой составляющей в изломе от температуры испытания литого крупнозернистого и УМЗ сплава  $\text{CoCrFeNiAlCu}$  (а) и вид изломов образцов УМЗ сплава после растяжения при (б)  $600^\circ\text{C}$  и (в)  $700^\circ\text{C}$

Повышение температуры испытания ведет к значительному росту пластичности сплава. При  $1000^\circ\text{C}$  относительное удлинение при  $\dot{\epsilon}=10^{-3} \text{ с}^{-1}$  достигает 864%. Значительные удлинения образцов свидетельствуют о развитии сверхпластичности в сплаве, что представляет собой с учетом особенностей его строения необычное явление. Как уже отмечалось, микроструктура сплава в УМЗ состоянии представлена 4 фазами, две из которых – медная и  $\text{Co-Cr-Fe}$  представляют собой неупорядоченные твердые растворы, а другие две интерметаллидные:  $\sigma$  – фаза и фаза обогащенная  $\text{Al}$  и  $\text{Ni}$ . Причем объемная доля каждой из фаз значительная с преобладанием фазы  $\text{Al-Ni}$  - 46% и фазы  $\text{Co-Cr-Fe}$  - 30%, а медная фаза преимущественно расположена в виде прослойки между частицами других фаз. Такая особенность строения предполагает определенные затруднения в действии аккомодационных механизмов, обеспечивающих совместность деформации столь различных по характеристикам фаз. В связи с этим было проведено систематическое исследование проявления сверхпластичности в сплаве.

На рисунке 9 приведены кривые напряжение – деформация при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и разных скоростях деформации. Видно, что одна из главных особенностей сверхпластичности – наличие резкого упрочнения на начальной стадии деформации, затем разупрочнение и при дальнейшей деформации установившаяся стадия течения сплава.

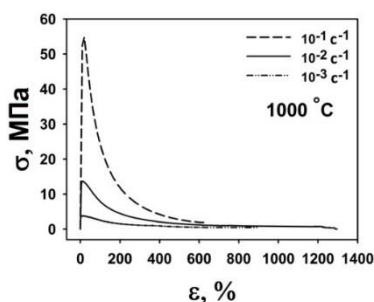


Рисунок 9 – Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе испытаний на растяжение сплава  $\text{CoCrFeNiAlCu}$  с УМЗ структурой, при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и разных скоростях деформации

Значения напряжения течения на установившейся стадии течения, относительного удлинения и коэффициента  $m$  зависят от скорости деформации. При

скоростях  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-1} \text{с}^{-1}$  были получены значения напряжения течения на установившейся стадии 1,2, 3,0 и 7,0 МПа, относительного удлинения 850, 1240 и 600%, коэффициента  $m$  0,43, 0,50 и 0,4, соответственно. Образцы показывают при этом высокую равномерность деформации, несмотря на ярко выраженное разупрочнение, наблюдаемое на начальной стадии течения.

Для определения соотношения между напряжением течения и скоростью деформации и проведения термоактивационного анализа в работе было использовано соотношение  $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$ . Были построены логарифмические зависимости, связывающие предел текучести, предел прочности и напряжение течения на установившейся стадии течения со скоростью деформации. Показано, что наклон кривых  $n$  не зависит от температуры деформации, но заметно изменяется от стадии сверхпластического течения:  $n_{0,2}=1,8$ ,  $n_b=2,0$  и  $n_{н.т.}=2,7$ . При проведении термоактивационного анализа были построены логарифмические зависимости, связывающие предел текучести, предел прочности и напряжение течения на установившейся стадии течения с величиной обратной температуры. Значения энергии активации были определены из наклона этих кривых. Оказалось, что значения энергии активации существенно отличаются на разных стадиях деформации, что указывает на действие различных механизмов деформации. На стадии соответствующей деформационному упрочнению  $Q_{0,2} = 237$  кДж/моль, разупрочнения  $Q_b = 262$  кДж/моль, а установившегося течения  $Q_{н.т.} = 394$  кДж/моль. Показано, что на начальной стадии кажущейся энергии активации деформации близки значения энергии активации самодиффузии меди и диффузии кобальта в меди, на второй энергии активации самодиффузии Fe в  $\gamma$ -Fe и самодиффузии Ni, а на третьей энергии активации самодиффузии Cr, а также энергии активации ползучести сплавов на основе Ni.

Микроструктурное исследование не выявило существенных изменений во влиянии скорости деформации на размер зерен/частиц фаз сплава. Более того с увеличением скорости деформации, например, при  $1000^\circ\text{C}$  даже наблюдался некоторый рост этой величины. Не было обнаружено также существенной разницы между размером зерен/частиц в деформированной и недеформированной частях образцов. Зерна/частицы сохраняли равноосность. Этот фактор, наряду с высоким значением коэффициента  $m$ , позволяет заключить, что основным механизмом деформации является зернограничное проскальзывание.

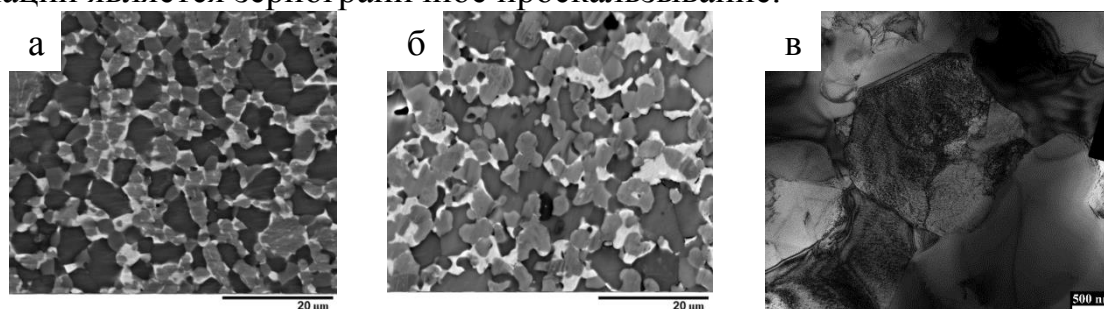


Рисунок 10 – Микроструктура сплава CoCrFeNiAlCu с УМЗ структурой после испытаний на растяжение при  $1000^\circ\text{C}$  и  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{с}^{-1}$ . (а) недеформированная часть образца, (б) деформированная часть образца, (в) дислокационная структура деформированной части образца ( $\epsilon \sim 700\%$ )

Энергодисперсионный анализ показал, что в процессе сверхпластического течения наблюдаются определенные изменения химического состава Cu-rich, Al-Ni

и Co-Cr-Fe фаз. Исследование количественного фазового состава сплава показало, что объемные доли Cu-rich, Al-Ni и Co-Cr-Fe фаз изменяются. После испытания при  $1000^{\circ}\text{C}$  и  $\dot{\epsilon} = 10^{-2} \text{ c}^{-1}$  объемная доля Al-Ni фазы в деформированной части понижается от 49% до 43%, а объемная доля Co-Cr-Fe фазы увеличивается от 31% до 40%, по сравнению с недеформированной частью. Объемная доля Cu-rich фазы практически не изменилась и была  $\sim 17\%$ . После испытания на растяжение при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$   $\sigma$  – фаза не была обнаружена в деформированной части образцов. Вместо этого было обнаружено присутствие Cr фазы, содержащей около 72% Cr. Металлографические исследования, обнаружили развитие пористости в образцах. Объемная доля пор с увеличением скорости деформации от  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  до  $10^{-1} \text{ c}^{-1}$  при  $1000^{\circ}\text{C}$  снижается с 13% до 5,8%. В частицах фаз наблюдается развитая дислокационная структура (Рисунок 10в). Наблюдаемое необычное резкое повышение напряжения на начальной стадии деформации сплава при сверхпластичности связано с локализацией деформации в мягких прослойках медной фазы. На последующих стадиях постепенно включаются в деформацию частицы других фаз, активизируется зернограничное проскальзывание аккомодируемое диффузией и дислокационным скольжением, что приводит к разупрочнению и затем наблюдению установившейся стадии течения сплава.

Таким образом, проведенное исследование сверхпластического течения УМЗ сплава CoCrFeNiAlCu показывает, что оно характеризуется необычным для традиционной сверхпластической деформации поведением. Одна из главных особенностей – наличие резкого упрочнения на начальной стадии деформации, затем разупрочнение и при дальнейшей деформации установившаяся стадия течения сплава. Термоактивационный анализ позволил установить, что в зависимости от стадии СПД контролируется различными механизмами. Показано, что ЗГП в сплаве аккомодируется диффузией атомов многих элементов и дислокационным скольжением. Исчерпание аккомодационных механизмов на заключительной стадии ведет к разрушению образца.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследована структура сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV и CoCrFeNiAlCu.

Показано, что

а) в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn формируется неупорядоченный твердый раствор замещения с ГЦК решеткой;

б) в сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV образуются 2 фазы: тетрагональная  $\sigma$ -фаза и ГЦК фаза;

в) в сплаве CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии формируется структура, состоящая из 4 фаз: упорядоченной типа  $L1_2$  фазы обогащенной Cu; упорядоченной  $B2$  фазы с преимущественным содержанием Al и Ni; разупорядоченной ОЦК фазы с преимущественным содержанием Cr и Fe; упорядоченной  $L1_2$  фазы обогащенной Co, Cr и Fe.

2. Используя подход, разработанный для оценки дестабилизации кристаллической структуры атомами растворенных элементов, было получено, что максимальные искажения ( $\delta r$ ) решетки в сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV

возникают около атомов V (>5%), а в сплаве CoCrFeNiAlCu около атомов Al (>10%), которые превышают значение критического относительного расширения (или сжатия) межатомного расстояния  $|\delta r_{кр}| = 3.8\%$ .

3. Исследованы механические свойства сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в исходном состоянии, которые показывают значения  $\sigma_{0.2} = 130$  МПа и 140 МПа,  $\sigma_b = 458$  МПа и 443 МПа, высокие равномерную деформацию и относительное удлинение 87% и 68%, соответственно. Легирование V ведет к охрупчиванию сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV, которое определяется присутствием большой доли твердой  $\sigma$  – фазы. Сплавы показывают некоторую пластичность только при сжатии, зависящую от доли  $\sigma$  – фазы.

4. Исследование деформационных характеристик фаз: нанотвердости и модуля упругости, сплава CoCrFeNiAlCu в исходном состоянии показало, что они существенно различаются. Сплав при комнатной температуре демонстрирует прочность 790 МПа при пластичности 0,2%. В интервале температур 700-800°C в сплаве наблюдается хрупко-вязкий переход существенным ростом пластичности в области вязкого разрушения.

5. Показана возможность упрочнения сплава CoCrFeNiMn холодной прокаткой на 80%, приводящей к формированию микроструктуры из двойников и фрагментов размером 60-300 нм. По сравнению с исходным состоянием предел текучести увеличился с 140МПа до 1120МПа, предел прочности – с 443МПа до 1175МПа, а относительное удлинение уменьшилось с 68% до 14%.

6. Разработан режим измельчения микроструктуры всесторонней ковкой сплава CoCrFeNiAlCu: температура 950°C, суммарная степень деформации ~1000%. Средний размер зерен/частиц равен 2,1 мкм. Показано, что после обработки формируются разупорядоченные Cu и Co-Cr-Fe фазы, и образуется тетрагональная  $\sigma$  – фаза. Измельчение микроструктуры повысило предел прочности и относительное удлинение до 1170 МПа и 1%, соответственно, а ХВП сместилось в сторону низких температур. В области вязкого разрушения обнаружено резкое повышение пластичности, свидетельствующее о проявлении сплавом сверхпластичности.

7. Показано, что сплав CoCrFeNiAlCu с УМЗ структурой при температуре 1000°C и скорости деформации  $10^{-2} \text{ с}^{-1}$  показывает относительное удлинение 1240% при коэффициенте  $m$  равном 0,5. Обнаружено необычное изменение напряжения течения со степенью деформации: резкое упрочнение на начальной стадии, затем разупрочнение и при дальнейшей деформации установившаяся стадия течения. Исследование эволюции структуры при сверхпластическом течении показало сохранение равноосности зерен/частиц в процессе деформации, изменение химического состава и количества фаз, появление новой фазы на основе Cr.

8. Термоактивационный анализ позволил установить, что в зависимости от стадии СПД контролируется различными механизмами. Показано, что на начальной стадии кажущейся энергии активации деформации близки значения энергии активации самодиффузии меди, и диффузии кобальта в меди, на второй энергии активации самодиффузии Fe в гамма Fe и самодиффузии Ni, а на третьей, энергия активации самодиффузии Cr, а также энергия активации ползучести сплавов на основе Ni. Показано, что ЗГП в сплаве аккомодируется диффузией атомов многих



элементов и дислокационным скольжением.

**Основные публикации по теме диссертационной работы**  
**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных**  
**ВАК:**

1. Shaysultanov D.G. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions / A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov // Material Science and Engineering A. – 2012. – Vol. 533, – P. 107 – 118 (0,8 п.л./0,3 п.л.).
2. Shaysultanov D.G. Phase composition and superplastic behavior of a wrought AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy / D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov // JOM. – 2013 – Vol. 65, – P. 1815-1828 (0,8 п.л./0,2 п.л.).
3. Shaysultanov D.G. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on FeCrCoNi system / G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, I.V. Kolodiy, A.S. Tortika O.N. Senkov // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 591. – P. 11–21 (0,7 п.л./0,2 п.л.).
4. Shaysultanov D.G. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy / A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov // Material Science Forum. – 2013 – Vol. 735 – P. 146-151 (0,4 п.л./0,3 п.л.).
5. Шайсултанов Д.Г. Влияние микроструктуры на механические свойства при растяжении высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi / А.В. Кузнецов, Д.Г. Шайсултанов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, О.Н. Сеньков // Научные Ведомости Белгородского государственного университета. Серия Математика. Физика. 2012. №11(130) Выпуск 27. С. 182-196 (1,8 п.л./1,6 п.л.).

**Другие публикации**

6. Шайсултанов Д.Г. Структура и свойства высокоэнтропийный сплав системы AlCuCrNiFeCo / А.В. Кузнецов, Д.Г. Шайсултанов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, О.Н. Сеньков // Сб. мат. 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 16-20 мая 2011 г., г. Харьков. Украина: Изд-во НИЦ ХФТИ, 2011. – С. 348 (0,4 п.л./0,3 п.л.).
7. Шайсултанов Д.Г. Влияние термомеханического обработки на структуру высокоэнтропийного сплава системы AlCuCrNiFeCo / Д.Г. Шайсултанов, А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев // Сб. мат. международной конференции «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении», 13-15 октября 2011г., г. Белгород: Изд-во НИУ «БелГУ», 2011. – С. 115 (0,13 п.л./0,1 п.л.).
8. Шайсултанов Д.Г. Влияние термомеханического обработки на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава системы AlCuCrNiFeCo / Д.Г. Шайсултанов, А.В. Кузнецов, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев, О.Н. Сеньков // Сб. науч. тр. IV международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 25-28 октября 2011 г., г. Москва: Изд-во ИМЕТ РАН, 2011. – С. 270–272 (0,17 п.л./0,13 п.л.).
9. Шайсултанов Д.Г. Влияние температуры отжига и условий охлаждения на структуру литого и ковального высокоэнтропийного сплава системы AlCoCrCuFeNi / Д.Г. Шайсултанов, А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев // Сб. науч. тр. международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов»: 27-29 июня 2012 г., г. Санкт-Петербург: Изд-во Политехн. ун-та. 2012. – С. 345-347 (0,15 п.л./0,12 п.л.).
10. Шайсултанов Д.Г. Влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства при растяжении высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi / Д.Г. Шайсултанов, А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев // Сб. науч. тр. 12-ой Международной конференции «Высокие давления - 2012 Фундаментальные и прикладные аспекты»: 23–27 сентября 2012 г., г. Судак, Крым: Изд-во ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, 2012. – С. 190 (0,5 п.л./0,2 п.л.).
11. Шайсултанов Д.Г. «Влияние исходной микроструктуры на механическое поведение многофазного высокоэнтропийного сплава AlCuFeCrNiCo» / Г.А. Салищев, Н.Д. Степанов, Д.Г. Шайсултанов, О.Н. Сеньков // Сб. науч. труд. VII-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур. ПРОСТ 2014», 22-24 апреля 2014 г., г. Москва: НИТУ «МИСиС», 2014. – С. 96 (0,6 п.л./0,4 п.л.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, High-Entropy Alloys // Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2014, p.218.
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin Ts.-Sh., Shun T.-Ts., Tsau Ch.-H., Chang Sh.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Advanced Engineering Materials, 2004, 6 №8, 299-303.
3. Yeh, J.W., Chang, S.Y., Hong, Y.D., Chen, S.K., Lin, S.J., Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of CuNiAlCoCrFeSi alloy systems with multi-principal elements // Mater. Chem. Phys. 2007,103, 41-46.
4. Tsai, K.Y., Tsai, M.H., Yeh, J.W., Sluggish diffusion in CoCrFeMnNi high-entropy alloys // Acta Mater. 2013, 61, 4887-4897.
5. Ranganathan, S., Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. Curr. Sci. 2003, 85, 1404-1406.
6. Gali A., George E.P., Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys // Intermetallics, 2013, 39, 74-78.
7. Wang Y.P., Li B.Sh., Heng Zh.F. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy // Advanced Engineering Materials, 2009, 11 № 8, 641-644.
8. Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J., Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // Acta Materialia, 2011, 59, 182-190.
9. Tong C J, Chen Y L, Chen S K, et al. Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements // Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36: 881–893.
10. Yang X., Zhang Y., Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // Materials Chemistry and Physics, 132, 2012, 233-238.
11. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // Advanced Engineering Materials, 2008, 10 №6, 534-538.
12. [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic\\_radii\\_of\\_the\\_elements\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements_(data_page));<http://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity>;[http://en.wikipedia.org/wiki/Valence\\_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Valence_(chemistry));[http://en.wikipedia.org/wiki/Melting\\_points\\_of\\_the\\_elements\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Melting_points_of_the_elements_(data_page));[http://en.wikipedia.org/wiki/Elastic\\_properties\\_of\\_the\\_elements\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_properties_of_the_elements_(data_page)).
13. Senkov O.N., Miracle D.B. A topological model for metallic glass formation // J. Non-Cryst. Solids 317 (2003) 34–39
14. Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J. Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds 2010, Vol. 502 p. 295–299.
15. Wen L.H. Kou H.C., Li J.S., Chang H., Xue X.Y., Zhou L. Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // Intermetallics 2009, 17, 266–269.