Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

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 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Салищев Геннадий Алексеевич

Белгород − 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 13

1.1 Термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов .. 13

1.2 Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов 28

1.3 Влияние термической обработки на структуру и механические свойства сплавов 36

1.4 Влияние деформационной обработки на структуру и механические свойства 40

1.5 Методы получения высокоэнтропийных сплавов 45

1.6 Возможные применения многокомпонентных сплавов 52

1.7 Постановка задач исследования 57

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 61

2.1 Выбор материала исследования 61

2.2 Формулы для определения критериев формирования фаз 61

2.3 Механические испытания 63

2.3.1 Измерение микротвердости 63

2.3.2 Испытания на осадку 64

2.3.3 Испытания на растяжение 65

2.4 Методы структурного анализа 66

2.4.1 Растровая электронная микроскопия 66

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия 67

2.4.3 Рентгеноструктурный анализ 68

2.5 Термическая обработка 68

2.6 Деформационная обработка 68

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ 70

3.1 Изучение микроструктуры ВЭСов на основе системы CoCrFeNiX в литом состоянии 70
3.2 Исследование микроструктуры ВЭСов на основе системы CoCrFeNiX в гомогенизированном состоянии 78
3.3 Анализ формирующейся при кристаллизации структуры с использованием правил Юм-Розери и термодинамических параметров 81
Выводы по главе 3 84
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ 70
4.1 Исследование механических свойств сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в литом и гомогенизированном состояниях 86
4.2 Исследование механических свойств сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в литом и гомогенизированном состояниях 88
4.3 Исследование механических свойств сплава CoCrFeNiAlCu в литом и гомогенизированном состояниях 91
Выводы по главе 4 94
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ 96
5.1 Разработка режимов деформационной обработки сплавов CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAlCu 96
5.1.1 Сплав CoCrFeNiMn 96
5.1.2 Сплав CoCrFeNiAlCu 99
5.2 Исследование сверхпластичности в сплаве CoCrFeNiAlCu 111
Выводы по главе 5 125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Традиционный подход в создании новых конструкционных материалов заключается в выборе одного основного элемента в качестве матрицы, которая легируется для получения желаемой комбинации механических и/или технологических свойств. В результате создано большое количество используемых на практике сплавов на основе железа, меди, алюминия, титана, никеля и др. Особый интерес представляют многокомпонентные сплавы, легированные большим количеством элементов, к примеру, Hastelloy, ВТ20, 015Х14Н19С6Б и т.д. Интерес обусловлен возможностью создания в них структуры, благодаря которым могут быть использованы различные механизмы их упрочнения, такие как твердорастворное, дисперсионное, дисперсное, деформационное и др. В последние годы весьма интересным представляется подход к созданию многокомпонентных сплавов, имеющих в качестве матрицы несколько элементов в равных эквиатомных пропорциях. Особое внимание обращено к сплавам, в которых образуются неупорядоченные твердые растворы. С одной стороны, это представляет большой интерес в выявлении причин формирования таких структур. С другой стороны, возникает вопрос, не могут ли эти сплавы быть основой для других композиций и возможно ли создать на этой базе какие – то другие сплавы, которые будут обладать лучшими свойствами, чем композиции, основанные на одном элементе?

Разрабатывая новые сплавы в период с 1998 по 2003 гг., ученые из Тайваньского университета, смешивали 5 и более компонентов в одинаковых атомных пропорциях. Они обнаружили, что в сплавах эквимолярного состава могут образовываться структуры из простых твердых растворов [1]. К тому же выяснилось, что подобные многокомпонентные сплавы обладают привлекательными свойствами, такими как высокая твердость, износостойкость, высокотемпературная прочность, коррозионная стойкость, хорошая низкотемпературная пластичность и сверхпластичные свойства [1-5]. Особенностью таких сплавов является то, что они имеют выигрыш в энтропии

смешения, которая как предполагалось, подавляет образование интерметаллических фаз, и тем самым способствует формированию простых твердых растворов. Поэтому было предложено назвать сплавы, состоящие из 5 и более элементов в примерно равных эквимолярных концентрациях высокоэнтропийными сплавами (ВЭСами). Однако более поздние исследования различных систем сплавов показали, что во многих ВЭСах формируются упорядоченные твердые растворы и/или интерметаллидные фазы [2, 3]. Это может означать, что высокие энтропии смешения между элементами не являются единственным и достаточным условием для образования в ВЭСах микроструктуры простого твердого раствора. Исходя из этого, возникают вопросы. Какие критерии нужно учитывать при разработке сплавов с необходимой нам структурой и возможно ли добиться лучших механических свойств высокоэнтропийных сплавов с многофазной структурой путем пластической деформации?

Обычно, для прогнозирования формирования непрерывных твердых растворов в бинарных металлических сплавах используются правила Юм-Розери. Однако, опираясь на эти правила, невозможно с уверенностью предсказать образование той или иной структуры в многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах. К примеру, сплав системы CoCrFeNi [5] имеет структуру твердого раствора, но при этом содержит элементы, близкие по радиусу, но отличающиеся кристаллической решеткой, концентрацией валентных электронов (КВЭ) и электроотрицательностью. Твердый раствор сохраняется при добавлении в сплав Mn [2]. Между тем замена Mn на Al [6] ведет к расслоению и образованию многофазной структуры в сплаве. Возможно, такое различное влияние Mn и Al, связано в первом случае с близостью его радиуса к радиусам элементов в сплаве, а во втором их существенной разницей. Другим более «близким» элементом к элементам этой системы является V. Тогда можно предположить, что добавление V, также как и Mn не изменит исходную структуру многокомпонентного сплава CoCrFeNi, между тем информация о сплавах этой системы в литературе отсутствует. Отметим, что в сплавах CoFeNiMnV и CoCrNiMnV [7] были найдены

многофазные структуры. Следовательно, по-видимому, влияние V на структуру сплава более сложное, чем, например, Mn. Исходя из вышесказанного, возникает необходимость разработки критериев, основанных на правилах Юм-Розери для предсказания формирования структуры ВЭСов.

Помимо высокоэнтропийных сплавов, образующих твердые растворы, другим не менее интересным является исследование ВЭСов, формирующих структуру, состоящую из нескольких фаз с большой объемной долей. В частности, одним из широко изучаемых сплавов с такой структурой является сплав системы CoCrFeNi, дополнительно легированный Al и Cu [4, 8, 9, 10],. О структуре этого сплава в литературе противоречивая информация. На момент постановки настоящего исследования полагали [1], что сплав состоит из двух ГЦК и ОЦК фаз на основе твердых растворов, однако затем в работе [3] было показано наличие в нем и других фаз, в том числе интерметаллидов. Сплав интересен тем, что демонстрирует хорошую комбинацию свойств, например, таких как высокая твердость, прочность при сжатии, повышенную износостойкость и коррозионную стойкость [1, 8, 4]. 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.

Таким образом, получение ВЭСов обладающих комбинацией привлекательных свойств во многом зависит от состава и микроструктуры сплава. Однако подходы, позволяющие предсказать формирование необходимой структуры на сегодняшний день, не в полной мере изучены. Еще одной неизученной стороной ВЭСов является влияние деформационной обработки на структуру и механические свойства сплавов. Следовательно, для получения простой или сложной многофазной структуры, обладающей оптимальными прочностными, пластическими и упругими свойствами, необходимы более тщательные исследования, направленные на изучение влияния легирования различными элементами и воздействия деформационной обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов.

Степень разработанности темы исследования

Исследованию влияния легирования на структуру и механические свойства сплавов системы 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 CoCrFeNiMn довольно противоречивая. Также отсутствуют систематические данные о влиянии деформационной обработки на структуру и свойства многофазного сплава 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 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 CoCrFeNi, легированной Mn, V, Mn и V, Al и Cu;

2. Выполнить расчеты на соответствие структуры, образующейся в сплавах системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu), правилам Юм-Розери и определить основные критерии образования неупорядоченных твердых растворов замещения;

3. Исследовать механические свойства сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu);

4. Разработать режимы деформации, улучшающие механические свойства сплавов CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAlCu;

Научная новизна:

1. Исследовано влияния легирования Mn, V, Mn и V, Al и Cu на структуру сплавов системы CoCrFeNi. Установлено, что в сплаве 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 σ – 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 σ – 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 σ – 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, дюрометрия, 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 ламельной исходной структуры сплава CoCrFeNiAlCu в ультрамелкозернистую и изменение фазового состава в ходе горячей деформационной обработки, приведшие к росту прочности и пластичности и смещению хрупко-вязкого перехода к низким температурам.

5. Необычное сверхпластическое поведение сплава CoCrFeNiAlCu с ультрамелкозернистой (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. «НАНОИж-2011» 6-8 апреля 2011г. Россия, г. Ижевск.

2. «Актуальные проблемы прочности», 16-20 мая 2011г. Украина г. Харьков

3. «DFMN-2011», 25-28 октября 2011г. Россия, г. Москва

4. Международная конференция XXI Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», 6-10 февраля 2012 г., Россия, Магнитогорск.

5. «11th international conference on superplasticity in advanced materials (ICSAM 2012)», 3-5 jule 2012 г., France, Albi.

6. «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ’12)», 27-29 июня 2012 г. Россия, г. Санкт-Петербург

7. 12-я Международная конференция «ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ - 2012 Фундаментальные и прикладные аспекты» 23–27 сентября 2012 г. Крым, Украина, г. Судак.

8. 7-я евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» 22-24 апреля 2014 г. Россия, г. Москва.

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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

До недавнего времени считалось, что создание сплавов возможно только в случае выбора одного компонента в качестве матрицы (сплавы на основе Fe, Cu, Al, Ni, Mg и тд.). Однако эти утверждение были развеяны после получения, так называемых высокоэнтропийных сплавов, состоящих из пяти и более компонентов в равном эквимолярном соотношении. При определенных комбинациях элементов в этих сплавах возможно получение высоких показателей прочности, пластичности, износостойкости, коррозионной стойкости и др. Главной отличительной особенностью ВЭСов от традиционных сплавов является то, что сплавы имеют высокую энтропию смешения, которая, по мнению некоторых авторов [1], влияет на образование структур на основе твердых растворов высокоэнтропийных сплавах. Между тем в отношение роли этого параметра в литературе противоречивая информация. Рассмотрим факторы, влияющие на образование структуры в высокоэнтропийных сплавах, особенности их строения и физико-механические свойства, возможные области их применения.

1.1 Термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов

Согласно второму закону термодинамики протекание процессов фазовых превращений определяется действием следующих факторов [11]:

1. Энергетический, или энтальпийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с наименьшей энергией, например, при p=const понизить энтальпию ($\Delta H<0$);
2. Структурный, или энтропийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с максимальной степенью разупорядоченности, т.е. повысить энтропию ($\Delta S>0$).

Если в ходе реакции степень беспорядка не изменяется ($\Delta S=0$), то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии ($\Delta H<0$). Если процесс происходит без изменения энтальпии ($\Delta H=0$), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в сторону её увеличения ($\Delta S>0$). Если одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, то направление самопроизвольного протекания процесса определяется суммарной движущей силой процесса. Самопроизвольно процесс протекает в том направлении, в котором общая суммарная движущая сила системы будет уменьшаться. С учетом одновременного действия этих двух противоположных факторов, такой движущей силой (функцией состояния) для реакций, протекающих при постоянной температуре и давлении, является энергия Гиббса (G), называемая также изобарно – изотермическим потенциалом, или свободной энергией [11].

В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания химических процессов (при p = const) используется изменение энергии Гиббса ΔG или

$$\Delta G = G_2 - G_1 \qquad (1)$$

В зависимости от знака её изменения, возможны три случая [11]:

1. $\Delta G <0$, реакция термодинамически возможна.

   При постоянной температуре и давлении химические реакции протекают самопроизвольно только в направлении уменьшения энергии Гиббса в системе ($\Delta G<0$).

Это положение связано с принципом минимума энергии, лежащим в основе второго закона термодинамики, одна из формулировок которого гласит:

“Теплота не может самостоятельно переходить от менее нагретого тела к более нагретому, самопроизвольно возможен лишь обратный процесс”.

2. $\Delta G >0$, реакция термодинамически невозможна;
3. $\Delta G = 0$, термодинамически возможны как прямая, так и обратная реакция.

Отсутствие изменения энергии Гиббса является термодинамическим условием установления химического равновесия в реакционной системе.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой следующим образом:

$$G = H - T \cdot S \quad (2)$$

Изменение энергии Гиббса (ΔG) при этом записывается в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Из уравнения 3 следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ [12, 13].

Отметим, что для двух компонентной системы энтальпия H соответствует только энергиям связи между соседними атомами и выражается через энтальпии связи H_{AA}, H_{BB} и H_{AB} между соответствующими парами атомов. Полная энергия связывания, также называемая энтальпией смешения ΔH, составляет

$$\Delta H = N_{AA}H_{AA}+N_{BB}H_{BB}+N_{AB}H_{AB}, \quad (4)$$

где N_{ij} – общее число связей между атомами типов i и j (т.е. A или B) [13].

Энтропия S системы, в свою очередь обладает свойством аддитивности. Для чистых элементов энтропия зависит только от теплового движения атомов. В случае сплавов помимо колебательного вклада существует и конфигурационный вклад в энтропию из-за различного расположения атомов в решетке и появления вакансий. Помимо этого есть еще и небольшие вклады в энтропию со стороны электронной и магнитной составляющей беспорядка. Таким образом, общая энтропия смешения складывается из четырех составляющих: конфигурационная, $S_{конф}$, колебательная, S_v, магнитная, S_m , и электронная, S_e [13, 13].

Следовательно, энтропия смешения:

$$\Delta S_{смеш} = \Delta S_{конф} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e \quad (5)$$

По мнению автора работы [1], для случая многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов состоящих из 5 и более элементов конфигурационная энтропия смешения доминирует над тремя другими составляющими. Таким образом, увеличение количества элементов должно снижать свободную энергию из-за роста вклада энтропии смешения.

Согласно гипотезе Больцмана о связи между энтропией и сложностью системы [15] изменение энтропии на моль $\Delta S_{смеш}$ при формировании твердого раствора из n элементов с равной молярной концентрацией может быть рассчитано из следующего уравнения:

$$\Delta S_{смеш} = - k\ln w \quad (6)$$

где k – константа Больцмана ($1{,}38\cdot10^{-23}$ Дж·К$^{-1}$); w - число равновероятных микросостояний, в котором количество возможных принципиально различных распределений равно

$$w = N!/N_A!*N_B! \quad (7)$$

что легко рассчитать для $N_B = 1, 2, \ldots, n$.

Следовательно, в случае равных молярных долей каждого элемента энтропия смешения принимает следующий вид:

$$\Delta S_{смеш} = - R(1/n \ln 1/n + 1/n \ln 1/n + \ldots + 1/n \ln 1/n) = - R \ln 1/n = R \ln n \quad (8)$$

где n –число молей; R – газовая постоянная (R=8,314 кДж/(кмоль·К)) [1]. На рисунке Рисунок 1 показан пример, иллюстрирующий образование пятикомпонентного эквиатомного сплава.

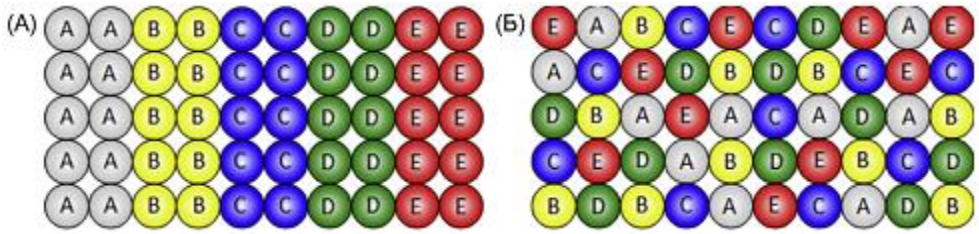


Рисунок 1 – (А) пять компонентов в эквиатомном соотношении перед смешиванием и (Б) состояние после смешивания, с образованием простого твердого раствора [16].

Из приведенного выше уравнения, $\Delta S_{смеш}$ для случая эквиатомных сплавов с 3, 5, 6, 9, и 13 элементами будет равняться 1,10R, 1,61R, 1,79R, 2,20R и 2,57R, соответственно. По правилу Ричардса [15] изменение энтропии в точке плавления равно R. Таким образом, энтропия сплава уже с тремя элементами выше, чем при плавлении металла. Кроме того, рассматривая другие вклады в энтропию со стороны вибрационной, электронной и магнитной составляющей беспорядка, энтропия смешения для эквимолярных сплавов должна быть еще выше. Более

того, конфигурационная энтропия, например, таких стехиометрических интерметаллических соединений, как NiAl и TiAl, имеющих разные энтальпии образования, равна 1,38*R* и 2,06*R*, соответственно, и как видно находится в той же области, что и изменение энтропии смешения в системе с более 5 элементами. Это показывает, что в случае эквимолярных концентраций высокая энтропия смешения, понижая сегрегацию элементов, подавляет образование упорядоченных и интерметаллических фаз, следовательно, способствует образованию сплавов, состоящих из неупорядоченных твердых растворов замещения. Однако есть экспериментальные доказательства того, что в ВЭСах могут формироваться не только неупорядоченные твёрдые растворы, но и упорядоченные и/или интерметаллидные фазы [2, 3]. Это может означать, что высокая энтропия смешения между элементами не является единственным и достаточным условием для образования в ВЭСах микроструктуры на основе неупорядоченного твердого раствора замещения.

Для того чтобы оценить влияние высокой энтропии, которая способствует формированию твердых растворов и подавляет образование интерметаллидных соединений, стоит рассмотреть высокоэнтропийные сплавы, состоящие из элементов с более сильными связями, т.е. элементами с большими отрицательными величинами энтальпии смешения. Если вкладом упругой энергии (вследствие разницы атомных размеров) в энтальпию смешения для простоты пренебречь, свободная энергия смешения может быть подсчитана для различных типов состояний [10]. Простые фазы имеют малые отрицательные значения $\Delta H_{смеш}$ и $\Delta S_{смеш}$, так как они имеют в своем составе один базовый элемент. Соединения имеют большую отрицательную величину $\Delta H_{смеш}$, но меньшую $\Delta S_{смеш}$, вследствие того, что упорядоченные структуры обладают меньшей конфигурационной энтропией. В свою очередь, неупорядоченные твердые растворы многокомпонентных систем при средних отрицательных значениях $\Delta H_{смеш}$ имеют наибольшую $\Delta S_{смеш}$. Причиной средних отрицательных значений $\Delta H_{смеш}$ в многокомпонентных сплавах может служить существование доли разносортных атомных пар в твердом растворе. Например, моль атомов, N_0,

в случае интерметаллидного соединения NiAl (B2) при полном упорядочении имеет $(1/2)\times 8N_0$ Ni-Al связей (координационное число для ОЦК решетки – 8), в то время как неупорядоченный твердый раствор имел бы $(1/2)\times(1/2)\times 8N_0$ Ni-Al связей.

Это означает, что величина энтальпии смешения неупорядоченного твердого раствора составляет половину величины энтальпии смешения упорядоченного соединения. Полагая, что все теплоты смешения разных пар атомов одинаковы, $\Delta H_{смеш}$ неупорядоченного твердого раствора для пятикомпонентного эквиатомного сплава составляет 4/5 от величины энтальпии смешения упорядоченного сплава. Аналогичным образом, для семикомпонентного эквиатомного сплава данное значение будет равняться 6/7 (~0,86). Следовательно, увеличение числа компонентов в системе будет приближать значение энтальпии смешения неупорядоченного твердого раствора к величине энтальпии смешения в упорядоченном состоянии. Благодаря высокой энтропии, понижающей общую свободную энергию смешения, неупорядоченный твердый раствор будет обладать большей термической стабильностью, чем в упорядоченном состоянии. Тем не менее, в реальности, не все теплоты смешения разных пар атомов одинаковы, поэтому тенденция к увеличению степени неупорядоченности в равновесном состоянии остается неизменной. То есть, по крайней мере, по этой причине формирование частично упорядоченных твердых растворов, имеющих многокомпонентный состав, и соединений с определенной степенью неупорядоченности более предпочтительно, нежели стехиометрических соединений. Очевидно, что эта тенденция к разупорядочению становится более выраженной при более высоких температурах, вследствие увеличения энтропийного члена $-T\Delta S_{смеш}$. Миракл и др. [17] провели анализ, который показал, что $\Delta S_{конф}$ ВЭСов может быть достаточной для дестабилизации 5-10% интерметаллидных соединений (с наименьшими энтальпиями образования) при комнатной температуре. Образование дополнительных 30-55% упорядоченных соединений может быть подавлено при температуре 1500 K. Приблизительно 50% интерметаллидных соединений могут быть стабильны при 300 K, но не стабильны

при 1500 K. Авторами также отмечается, что данный эффект может служить новым подходом к контролю микроструктуры (посредством растворения частиц и последующего контролируемого их выделения) и свойств ВЭСов, упрочненных частицами вторых фаз.

Рассмотрим другой случай, где ВЭС содержит элемент с большей положительной энтальпией смешения по сравнению с другими элементами [3]. Ожидается, что данный элемент будет сегрегировать с образованием простых фаз с пониженной растворимостью для других элементов. Величина энтропии в данном случае не способна перекрыть вклад энтальпийного члена. В случае если элемент имеет слабую отталкивающую силу, низкую положительную энтальпию, по отношению к другим элементам, его сегрегирующая фаза будет иметь в своем составе более высокую концентрацию данных элементов вследствие высокой энтропии смешения и станет концентрированным твердым раствором с главным базовым элементом.

В общем случае, если теплоты смешения разных атомных пар слабо отличаются, то формирование твердого раствора будет более предпочтительным. Например, сплав системы CoCrFeNiMn имеет малую разницу теплот смешения между разными атомными парами и, как следствие, образует однофазный твердый раствор на основе ГЦК решетки во всех температурных интервалах [18, 19]. Жаропрочный сплав системы HfNbTaTiZr также имеет малую разницу теплот смешения между разными атомными парами [20] и может образовывать твердый раствор на основе ОЦК решетки в литом состоянии [21]. С другой стороны, большая разница теплот смешения между разными атомными парами может привести к образованию более двух фаз. Например, Al имеет сильные связи с Ni, Co, Fe и Cr, но Cu обладает более слабой силой связи с Fe, Cr и Co [20]. В результате в эквиатомном сплаве CoCrFeNiAlCu образуются обогащенная медью ГЦК-фаза + многокомпонентная ГЦК-фаза + многокомпонентная ОЦК-фаза (A2) при температурах выше 600°C, также наблюдаются частицы B2 фазы в обогащенной медью ГЦК-фазе и структура из A2+B2 фаз, образующихся в результате спинодального распада A2 фазы. Многокомпонентный твердый

раствор на основе B2 решетки, является промежуточной фазой соединений типа NiAl [22].

Попытка предсказать формирование структуры в сплавах с использованием термодинамических параметров, была предпринята авторами в работе [22]. Были выделены три основные параметры, отвечающие за образование аморфных фаз и твердых растворов в многокомпонентных сплавах. К этим параметрам относятся: разница атомных размеров (δ), энтальпия ($\Delta H_{смеш}$) и энтропия ($\Delta S_{смеш}$) смешения. Расчетные формулы параметров представлены ниже:

- энтропия смешения [23]:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R\sum c_i \ln c_i \tag{9}$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – содержание (ат. %) i-того элемента в сплаве;

– энтальпия смешения [24]:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum 4\Omega_{ij} c_i c_j \tag{10}$$

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

– средняя разность атомных радиусов:

$$\delta r = 100\%\sqrt{\sum c_i (1 - r_i / r)^2} \tag{11}$$

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;

Идея заключалась в том, чтобы определить условия, регулирующие стабильность фаз в ВЭСах путем статистического анализа общего поведения составляющих элементов в многокомпонентных высокоэнтропийных сплавах. Авторы утверждают, что твердые растворы формируются, когда разница атомных размеров не велика, энтальпия смешения имеет значения близкие к нулю, а энтропия смешения имеет высокие величины. Противоположно этому, аморфная фаза, как правило, образуется при существенном различии атомных размеров, при

отрицательных величинах энтальпии и низкой энтропии смешения. Однако дальнейшие исследования показали, что использование этих параметров для предсказывания фазового состава высокоэнтропийных сплавов не всегда дает ясные и точные результаты. Основываясь на этих трех параметрах, нельзя точно сказать, будет формироваться твердый раствор или аморфная фаза.

Еще одна работа, направленная на изучение этого вопроса, описана в статье [25]. Для предсказания формирования структуры ВЭСов был введен дополнительный термодинамический параметр

$$\Omega = T_{пл}\Delta S_{смеш}/|\Delta H_{смеш}| \quad (12)$$

Здесь $T_{пл} = \sum c_i T_{плi}$ и $T_{плi}$ - это температура плавления элементов. Расчеты Ω совместно с δr показали, что формирование простых твердых растворов в ВЭСах наблюдается, в большей степени, когда выполняется условие $\Omega \geq 1.1$ и $\delta r \leq 6.6\%$, а формирование многофазной структуры, состоящей из твердых растворов и интерметаллидных фаз, выполняется при условии $1.1 < \Omega < 10$ и $\delta r > 3.8\%$. Несмотря на погрешность, параметр Ω может выступать в качестве достаточно достоверного «инструмента» для разделения между образованием твердых растворов или интерметаллидных фаз в многокомпонентных системах. Высокое значение параметра Ω ($\Omega > 1,1$) и малая величина δ ($\delta < 6,6$) предсказывают формирование твердых растворов в ВЭСах.

Таким образом, как видно из анализа литературных источников, применение термодинамического подхода не всегда позволяет корректно предсказать формирование структур в высокоэнтропийных сплавах. Поэтому для прогнозирования образования неупорядоченных твердых растворов замещения дополнительно используются правила Юм-Розери [26]:

1) различие между атомными радиусами легируемых элементов не должно превышать 15%;

2) одинаковая кристаллическая структура;

3) одинаковая валентность;

4) близкие значения электроотрицательности (разница не должна превышать 0,2-0,4).

Проанализируем действие правил Юм-Розери на хорошо изученном однофазном высокоэнтропийном сплаве системы CoCrFeNiMn с ГЦК решеткой [27, 28]. Характеристики каждого элемента составляющих сплав приведены в таблицеТаблица **1**.

Таблица 1 – Атомный радиус, электроотрицательность, концентрация валентных электронов (КВЭ), кристаллическая структура и температура плавления составляющих элементов сплава. Данные взяты из литературных источников [29].

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
КВЭ	9	6	8	10	7	5	3	11
Кристалличес кая 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<11 39°C), Смешанная куб. (T<1138°C)	ОЦК	ГЦК	ГЦК

Анализ таблицы показывает определенные затруднения в применении правил Юм-Розери для предсказания формирования твердых растворов в высокоэнтропийных сплавах, так как трудно подобрать большое количество элементов имеющие одинаковый тип решеток и валентности. К примеру, опираясь только на правила Юм-Розери в сплаве Co(ГЦК)-Cr(ОЦК)-Fe(ОЦК)-Ni(ГЦК)-Mn(ГЦК), состоящего из элементов с совершенно разными кристаллическими решетками, должно образоваться многофазная структура. Однако формируется структура простого твердого раствора на основе ГЦК кристаллической решетки [28]. В то же время, добавление Cu(ГЦК) и замена Mn на Al (ГЦК), должно приводить к образованию структуры на основе простого твердого раствора за счет схожести типов решеток, тем не менее, замена элементов ведет к формированию многофазной структуры [3].

Учитывая вышесказанное, Мизутани [30] уточнил правила Юм-Розери для структурно-сложных сплавов, им рассмотрены 5 факторов, определяющих формирование той или иной фазы:

- размерный фактор, связанный с разницей атомных радиусов, δ, составных компонентов;
- электрохимический фактор, связанный с разницей в электроотрицательностях, $\Delta\chi$, составных компонентов;
- электронная концентрация, вытекающая из рассмотрений, что определенная кристаллическая структура наблюдается при характерном количестве электронов, приходящихся на элементарную ячейку, что, если все положения атомов заняты, равнозначно тому, чтобы сказать, что подобные структуры существуют при определенных числах электронов, приходящихся на один атом, e/a;
- способность к достраиванию электронных оболочек атомов элементов около конца коротких периодов и Б подгрупп;
- орбитальные ограничения.

В последние годы для прогнозирования структуры высокоэнтропийных сплавов перечисленные факторы рассматривались в ряде работ [22, 23, 31, 32].

В составе ВЭСов, в отличие от обычных сплавов, все элементы являются основными, атомы которых имеют одинаковую вероятность занятия узлов кристаллической решетки при формировании твердого раствора. Следовательно, атом каждого элемента можно рассматривать как атом растворенного вещества, который приводит к искажению кристаллической решетки из-за разницы атомных радиусов с атомами других компонентов, что делает структуру твердого раствора в ВЭСах отличной от чистых металлов и обычных сплавов [22]. Для описания комплексного эффекта разницы атомных радиусов в случае ВЭСов был введен параметр δ:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \qquad (13)$$

N – число компонентов в сплаве, c_i – содержание i –го компонента (ат.%), r_i – атомный радиус i –го компонента. $\bar{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i$ – средний атомный радиус.

Было показано, что твердые растворы в ВЭСах (сплавы $CrFeCoNiAlCu_{0,25}$, VCuFeCoNi, $Al_{0,5}CrFeCoNi$, $Ti_2CrCuFeCoNi$, ZrTiVCuNiBe и AlTiVYZr) образуются при значениях -15 кДж/моль $\leq \Delta H_{mix} \leq$ 5 кДж/моль и $1 \leq \delta \leq 6\%$ [22]. Требуемый для формирования твердого раствора параметр несоответствия между атомными радиусами элементов хорошо согласуется с правилом Юм-Розери.

Довольно интересный подход был предложен авторами статей Мираклом и Сеньковым [21, 33] при исследовании однофазного сплава системы TaNbHfZrTi с ОЦК решеткой, который ранее был применен ими для предсказания образования структуры в аморфных сплавах [34]. Особенность подхода в том, что растворенные вещества могут дестабилизировать решетки матрицы за счет внутренних напряжений и изменить координационное число. Подход основан на расчете локальных изменений межатомного расстояния и модуля упругости, возникающих около атомов определенного сорта в предполагаемом эквиатомном твердом растворе. В ОЦК решетке они могут быть оценены следующим образом. Каждый элемент в этой решетке имеет 8 ближайших атомов, таким образом, формируется кластер из 9 атомов. Можно грубо оценить локальное окружение атома элемента *i*, если принять, что локальный химический состав соответствует составу сплава. Таким образом, элемент *i* имеет $N_j = 9c_j$ соседних атомов элемента *j* и $N_i = 9c_i$ – соседних атомов элемента *j*. Тогда изменение межатомных расстояний, δr_i, и модуля упругости, δG_i, вокруг элемента *i* оценивается как средняя разница атомного радиуса и модуля упругости этого элемента с соседями:

$$\delta r_i = \frac{9}{8}\sum c_j \delta r_{ij} \tag{14}$$

$$\delta G_i = \frac{9}{8}\sum c_j \delta G_{ij} \tag{15}$$

где $\delta r_{ij} = 2(r_i - r_j)/(r_i + r_j)$ является разницей атомных радиусов, а $\delta G_{ij}=2(G_i - G_i)/(G_i+G_i)$ – разница модуля упругости элементов *i* и *j*. Расчетные значения δr_i и δG_i для различных элементов в исследуемом сплаве TaNbHfZrTi приведены в таблицеТаблица **2.**

Таблица 2 – Средняя разница атомных размеров δr_{ij} (подчеркнутые числа) и модули упругости (жирным шрифтом) легирующих элементов.

Элементы i/j $\underline{\delta r_{ij}}$ / δG_{ij}	Ta	Nb	Hf	Zr	Ti
Ta	0	**0.58**	**0.79**	**0.71**	**0.44**
Nb	0.00	0	**0.24**	**0.14**	**−0.15**
Hf	0.07	0.08	0	**−0.10**	**−0.38**
Zr	0.08	0.08	0.01	0	**−0.29**
Ti	−0.01	−0.01	−0.08	−0.09	0

Анализ таблицы показал, что такие элементы как Hf и Zr хорошо сочетаются друг с другом, также как Ta и Nb с Ti (имеют низкие значения δr_{ij}≈-0.01). С другой стороны, δr_{ij} при сочетании Hf и Zr с другими элементами показывает значение на порядок выше (δr_{ij} = 0,08). Из значений модуля упругости наибольшее локальное искажение решетки вызывает Ta. Предполагается, что локальные искажения решеток, вызванные добавлением элементов, могут приводить к нестабильности решетки твердого раствора и, следовательно, образованию других фаз. Такой подход позволяет ответить на вопрос, будет ли формироваться структура неупорядоченного твердого раствора или нет, но вопрос какие именно фазы будут образовываться в структуре остается открытым.

Другой параметр, разность электроотрицательностей, в многокомпонентных сплавах Fang и др. [23] определили как:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (16)$$

где χ_i – электроотрицательность по Полингу для i-го компонента, $\bar{\chi}\ (= \sum_{i=1}^{n} c_i\chi_i)$ – средняя электроотрицательность.

В работе [35] сделана попытка предсказать формирование тех или иных фаз с помощью совместного применения параметров δr и $\Delta\chi$. Стоит отметить, что вместо эмпирической шкалы Полинга, было предложено использовать определение электроотрицательности, предложенное в работе [31]:

$$\Delta\chi_{Allen} = \sum_{i=1}^{N} c_i(1 - \chi_i/\chi_a) \quad (17)$$

где χ_i – электроотрицательность i-го компонента, χ_a – средняя электроотрицательность. Электроотрицательность в этом случае представляется

как средняя энергия ионизации валентных электронов свободных атомов, находящихся в основном состоянии, и ее значения часто совпадают с электроотрицательностью по Полингу, однако, сильно различаются для переходных металлов. Было показано, что при $3 < \Delta\chi_{Allen} < 6$ и $1 < \delta < 6\%$ наблюдается формирование только твердых растворов, а не интерметаллидных фаз (в том числе и σ-фазы). В частности, наблюдается такая тенденция, что твердые растворы с ОЦК решеткой могут существовать при большем параметре несоответствия атомных радиусов элементов и меньшей разнице электроотрицательности, чем твердые растворы с ГЦК решеткой. При более высоких значениях $\Delta\chi_{Allen}$ наблюдается такая область, в которой превалируют интерметаллиды. При $\delta \approx 6\%$ и высокой разнице электроотрицательностей наблюдается пограничное состояние между формированием твердых растворов и интерметаллидных фаз. Эти данные показывают, что такие параметры, как δ и $\Delta\chi_{Allen}$, не могут использоваться для однозначного предсказания фазового состава ВЭСов.

Одно из правил Юм-Розери определяет, что количество валентных электронов на один атом, e/a, оказывает влияние на стабильность структуры твердых растворов на основе двойных систем. Подобная стабилизация зависит от электронной концентрации, так как соответствующая плотность состояний обнаруживает пики в местах соприкосновения сферы Ферми с зоной Бриллюэна. Отсюда следует, что при определенных величинах электронной концентрации структура стабилизируется, вследствие накопления большего количества электронов на низкоэнергетических уровнях, чем это было бы возможно на уровнях другой структуры. Как отмечается авторами [30, 36] в обсуждении переходных металлов, не имеющих полностью заполненный d-уровень, определение числа валентных электронов на один атом, основного параметра для расчета связей для оценки плотностей состояний из первых принципов, является нетривиальной задачей. Стоит также отметить, что энтальпия смешения, которая использовалась для прогнозирования структур ВЭСов, зависит от электронной концентрации. В действительности, d-уровень и теплота образования сплава,

рассчитанная в работе [25] по модели Миедема, строго коррелируют, что подтверждается Pettifor [37], который оценил зависимость теплоты образования сплава от количества d-электронов металла. Guo [32] описал соотношение между общим количеством электронов (концентрация валентных электронов (КВЭ)) и типом решетки в сплаве CoCrFeNiAlCu: ОЦК структура наблюдается при низких значениях КВЭ, в то время как ГЦК решетка образуется при более высоких величинах КВЭ. Сообщается также [38] о недавнем исследовании, в котором σ-фаза в ВЭСах классифицируется как «электронная» фаза, образование которой зависит от КВЭ.

В работе [32] говорится о том, что существуют два основных определения электронной концентрации: среднее число свободных электронов на 1 атом, e/a, и общее число электронов, включая электроны d-уровня, расположенных в валентной зоне, КВЭ. e/a или КВЭ для многокомпонентного сплава может быть определена как средневзвешанная e/a или КВЭ составных компонентов:

$$e/a = \sum_{i=1}^{n} c_i (e/a)_i \text{ или } \text{КВЭ} = \sum_{i=1}^{n} c_i (\text{КВЭ})_i \qquad (18)$$

где $(e/a)_i$ и $(\text{КВЭ})_i$ – есть e/a и КВЭ для отдельного элемента. В правилах Юм-Розери определяется отношение e/a, которое имеет очевидное влияние на кристаллическую структуру так называемых электронных соединений Юм-Розери. Однако ВЭСы состоят преимущественно из переходных металлов (сплавы системы CoCrFeNiAlCu), для которых определение e/a неоднозначно, а в большинстве случаев невозможно. По этой причине авторами [32] было предложено изучить влияние КВЭ на фазовый состав ВЭСов. Показано, что КВЭ может быть использована для количественного прогнозирования фазовой стабильности ГЦК и ОЦК фаз в ВЭСах. Так, при КВЭ ≥ 8,0 – формируется однофазная ГЦК структура; при 6,87 ≤ КВЭ < 8,0 – ОЦК и ГЦК фазы сосуществуют вместе; при КВЭ < 6,87 – наблюдается однофазная ОЦК структура. Стоит отметить, что при КВЭ = 8 могут образовываться ОЦК фазы, однако, они являются вторичными.

Таким образом, исходя из анализа литературных данных, в настоящее время не существует универсального параметра и/или их сочетания, которые могли бы

точно предсказывать образование той или иной структуры в многокомпонентных системах сплавов.

1.2 Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов

Уже первые исследования выявили существенные различия в структуре разных высокоэнтропийных сплавов. Были обнаружены высокоэнтропийные сплавы на основе твердого раствора [27, 28, 21], смеси интерметаллидных фаз [39, 40], аморфной фазы [34, 41], а также сплавы с более сложной многофазной структурой [1, 3, 10, 42].

Структура простых высокоэнтропийных сплавов состоит из твердых растворов с хаотичным расположением атомов элементов. Предполагается, что искажения решетки из-за легирования разносортными атомами является одной из причин стабильности структур твердых растворов при высоких температурах чем интерметаллидов. К примеру, сплавы систем CoCrFeNi и CoCrFeNiMn имеют неупорядоченный твердый раствор на основе ГЦК решетки [27, 28]. Сплавы демонстрируют высокую пластичность при комнатной температуре (≈40%), но обладают низким пределом текучести (≈ 200 МПа). Удивительно то, что пластичность и предел текучести сплавов возрастает в 2 раза при криогенных температурах. Такое поведение сплавов объясняется замедлением двойникования который подавляется с понижением температуры и включением в работу микродвойникования. В работе [43] исследовались коррозионностойкие свойства высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiCu. Как оказалось, сплав системы CoCrFeNi имеет высокие коррозионностойкие свойства по сравнению со сталью 304L. Добавление Cu в состав сплава приводит к ее сегрегации, образуя междендритные прослойки по причине низкой совместимости Cu с другими компонентами сплава. Вследствие этого, наблюдается корродирование сплава по границам дендритной и междендритной составляющей. Не менее интересными высокоэнтропийными сплавами являются сплавы VNbMoTaW [4], NbMoTaW [4], TaNbHfZrTi [21], и NbTiVZr [43], включающие в себя тугоплавкие элементы, при

этом имеющие однофазную структуру твердого раствора с ОЦК кристаллической решеткой. Сплавы системы VNbMoTaW и NbMoTaW в отличие от CoCrFeNiMn, обладают жаропрочными свойствами. Механические испытания сплавов на сжатие при температуре 1600°C показали высокие значения предела текучести и предела прочности: 477 МПа и 479 МПа у сплава VNbMoTaW, а у NbMoTaW - 405 МПа и 600 МПа, соответственно. Авторы объясняют высокие механические свойства способностью энтропии смешения к подавлению диффузии между элементами. Еще более высокие прочностные и пластические свойства при сжатии демонстрирует сплав системы TaNbHfZrTi ($\sigma_{0.2}$= 929 МПа и ε>50%) при комнатной температуре, по сравнению с системами VNbMoTaW и NbMoTaW, у которых пластичность не превышает 1,5 %. При этом сплав показывает значительное упрочнение и однородную деформацию. Высокие значения прочности объясняются твердорастворным упрочнением. Исследование микроструктуры сплава системы NbTiVZr с использованием обратно рассеянных электронов показало, что сплав имеет крупные зерна размером 400-500 мкм и неравномерно распределенные частицы внутри зерна. Методом ЭДС анализа установлено, что матрица сплава обогащена V, а частицы обогащены Zr. Однако фазовый анализ (EBSD-метод) идентифицировал присутствие только одной ОЦК фазы. Изучение плотности и микротвердости сплава показали, сравнительно низкую плотность ρ= 6,52 ± 0,01 г·см$^{-3}$ и высокие значения микротвердости HV = 3,29 ± 0,03 ГПа. Для сравнения, никелевый суперсплав 718 обладает плотностью ρ = 8,19 г·см$^{-3}$ при твердости равной HV = 3,6 ГПа.

Таким образом, ВЭСы, имеющие структуру простого твердого раствора, могут обладать рядом интересных свойств, такими как высокие прочность, жаропрочность, пластичность и коррозионная стойкость, низкая плотность в сочетании с высокой твердостью, что делает их привлекательными для исследования.

К другим, не менее интересным, многокомпонентным сплавам относятся сплавы на основе интерметаллидных фаз. К интерметаллидным высокоэнтропийным сплавам относится, к примеру, сплав системы $CoCrFeNiTi_{0.5}$

[39]. Микроструктура сплава имеет смешанную структуру, состоящую из смеси фаз: ГЦК фазы, R-фазы, σ – фазы и фазы Лавеса. Фаза R была определена как обогащенная Ni и Ti фаза, соответствующая стехиометрии $(Ni,Co,Fe)_2(Ti,Cr)$, а σ – фаза была определена как обогащенная Cr и Fe фаза, соответствующая стехиометрии (Cr,Ti)(Fe,Co,Ni). В свою очередь фаза Лавеса была идентифицирована как обогащенная Ti и Co фаза, соответствующая стехиометрии $(Co,Fe,Ni,Cr)_2Ti$. Измерение микротвердости показало, что легирование Ti приводит к повышению твердости примерно на 75% и составляет 515 HV. Установлено, что упрочнение сплава обусловлено двумя главными факторами: твердоратворным упрочнением ГЦК фазы и выделением твердых, вторичных фаз (R- фаза, σ – фаза, фазы Лавеса). Еще одним сплавом относящийся к этой категории является сплав системы $CoCrFeNiMo_x$ (x=0-0,85) [40]. В работе показано, что добавление Mo (x=0,3) в состав однофазного сплава CoCrFeNi приводит к образованию интерметаллидной σ – фазы обогащенной преимущественно Cr и Mo (28 ат.%; 22 ат.%). Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента способствует формированию еще одной интерметаллидной μ – фазы, также обогащенной Cr и Mo (23 ат.%; 31 ат.%). Исследование механических свойств (Рисунок 2) показало, что увеличение концентрации Mo (x= 0.3-0.85) приводит к повышению прочностных свойств и снижению пластичности. Предел текучести увеличивается от 136 МПа до 929 МПа, а пластичность снижается от 75% до 21%. Такое поведение сплава обусловлено увеличением объемной доли хрупкой составляющей, а именно σ – фазы, а также формированием новой интерметаллидной μ – фазы при концентрации Mo $x \geq 0,85$.

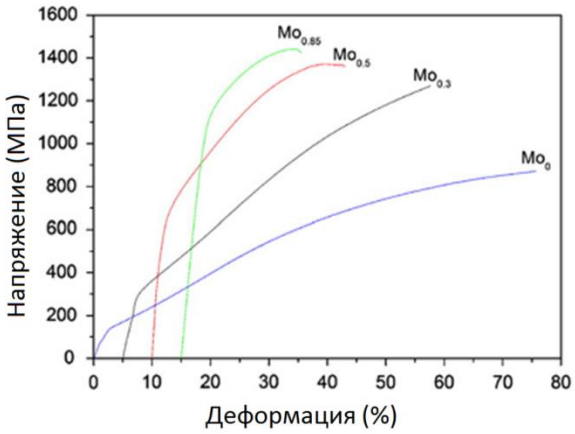


Рисунок 2 – Кривые напряжения – деформация полученные в ходе испытаний на сжатие сплава $CoCrFeNiMo_x$ [40**]**.

Kunce и др. [45] изучили многокомпонентный сплав CrFeNiTiVZr, полученный методом лазерного спекания из порошков в эквиатомном соотношении. Химическая однородность сплава была улучшена с помощью отжига при 1000°C в течение 24 ч. В результате полученный сплав имел двухфазную структуру с доминирующей фазой Лавеса C14 с незначительным содержанием твердого раствора α-Ti. Ченг и др.[46] разработали покрытие из ВЭС CoCrCuFeNiNb методом плазменно-дугового плакирования. При отсутствии в составе покрытия Nb, сплав показал однофазную ГЦК структуру, тогда как в структуре покрытия с Nb, было выявлено присутствие фазы Лавеса типа (CoCr)Nb вместе с ГЦК фазой (Рисунок 3). Добавление Nb в состав покрытия привело к значительному росту твердости, модуля Юнга, износостойкости и коррозионной стойкости по сравнению с покрытием без ниобия.

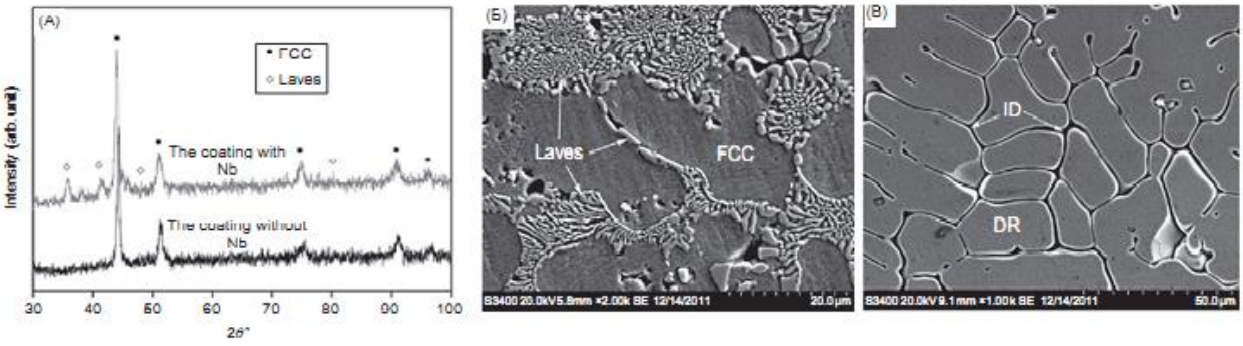


Рисунок 3 – (А) Дифрактограммы и микрофотографии покрытий из сплавов CoCrCuFeNi и CoCrCuFeNiNb (Б) CoCrCuFeNiNb и (В) CoCrCuFeNi [46].

В отличие от твердых растворов и интерметаллидных соединений, аморфный сплав имеет неупорядоченную и некристаллическую атомную структуру. Из высокоэнтропийных сплавов имеющих аморфную структуру можно выделить систему AlCrMoTaTiZr [47]. Сплав был получен методом магнетронного распыления. Металлическая пленка ВЭСа AlCrMoTaTiZr в аморфном состоянии обладает очень гладкой поверхностью, с шероховатостью 0,2 нм. Результаты исследования механических свойств сплава показали высокие значения твердости и модуля упругости 11,2 ГПа и 193 ГПа, соответственно. Кроме того, покрытия демонстрируют сравнительно высокую износостойкость за счет присутствия молибдена, а именно, образующегося оксида MoO_3, позволяющего уменьшить коэффициент трения и изнашивания покрытия в процессе сухого трения.

В работе [48] авторам удалось быстрым охлаждением при разливке расплава в охлаждаемую медную изложницу получить объемный аморфный сплав системы TiZrHfCuNi диаметром 1,5 мм и длиной 50 мм. Механические свойства на сжатие при скорости деформации $8{,}3 \times 10^{-4}$ $с^{-1}$ оценивали из кривой напряжение – деформация (Рисунок 4). Результаты показали, что при комнатной температуре предел прочности и относительное удлинение составили 1920 МПа и 0,3%, соответственно. Микротвердость сплава по Виккерсу соответствует 495 HV.

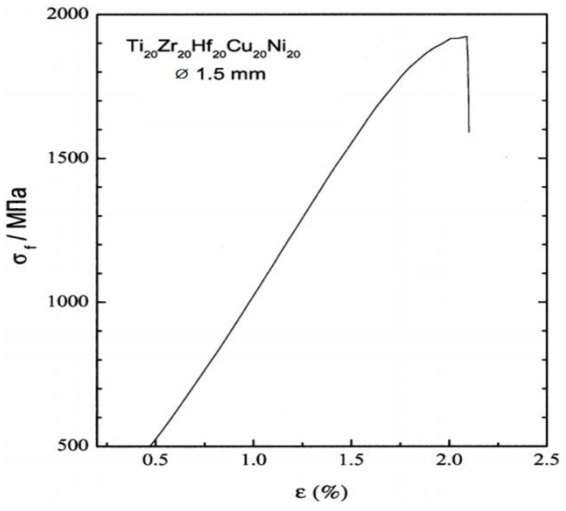


Рисунок 4 – Кривые напряжение – деформация на сжатие аморфного сплава TiZrHfCuNi [48].

Таким образом, исходя из литературных данных, высокоэнтропийные сплавы на основе интерметаллидных фаз, а также с аморфной структурой обладают высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, но низкой пластичностью.

Более сложная структура в ВЭСах встречается у сплавов, имеющих 4 и более фаз. Одним из наиболее изученных сплавов с такой структурой является сплав системы CoCrFeNiAlxCu [2, 30, 49, 50, 51, 52] Авторы работы [42] провели исследование структуры и механических свойств сплава в зависимости от содержания Al. Показано, что увеличение содержания алюминия ведет к переходу от ГЦК структуры сначала к двухфазной ГЦК и ОЦК, а затем к однофазной ОЦК структуре. Такой переход, т.е. появление и увеличение объемной доли ОЦК фазы с повышением концентрации Al приводит к росту прочностных и снижению пластических свойств. К тому же этот сплав устойчив к коррозии, что подтверждается результатами работы [51]. Результаты показывают, что параметры коррозионной стойкости ВЭСа равны: потенциал свободной коррозии E_{corr} = 0,012 В; плотность тока свободной коррозии $I_{corr} = 3.23x10^{9} A/cm^{2}$, тогда как коррозия кинетических параметров для нержавеющей стали 304 соответствует значениям: потенциал свободной коррозии E_{corr} = - 0,238 В; плотность тока свободной коррозии $I_{corr} = 3.50x10^{7} A/cm^{2}$. Как мы видим, потенциал свободной коррозии высокоэнтропийного сплава CrFeNiCoAlCu является более "положительным" по сравнению с нержавеющей сталью 304 и значение плотности тока свободной коррозии снижается на два порядка. Таким образом, высокоэнтропиинный сплав CrFeNiCoAlCu имеет лучшую устойчивость к коррозии. Более глубокое исследование микроструктуры сплава CoCrFeNiAlCu представлено в работе [52]. Установлено, что в сплаве при затвердевании, последующей гомогенизации и охлаждении в образующихся дендритных и междендритных областях происходит распад с выделением не менее шести фаз с различными морфологией, типами структуры (A2, B2, L12) и химическим составом. При этом все нанофазы являются многокомпонентными твердыми растворами и обогащены несколькими элементами, что определяет выраженную наномодуляцию элементного и фазового состава по объему сплава.

В литературе встречаются работы по исследованию влияния легирования на структуру и свойства сплава CoCrFeNiAlCu [53, 54, 55]. Авторы работы [53] исследовали влияние легирования Mn, Ti и V в эквимолярной концентрации на структуру и механические свойства сплава CoCrFeNiAlCu. Результаты показали, что микроструктуры сплавов AlCrFeCoNiCuMn и AlCrFeCoNiCu практически идентичны за исключением присутствия пластинчатых выделений, обогащенных Cr, в сплаве с Mn. В свою очередь, добавление Ti изменяет дендритную структуру сплава CoCrFeNiAlCu в эвтектическую смесь. Эвтектическая смесь включает в себя две фазы: фазы, с повышенным содержанием Al, Ti, Co, Ni и фазы, обогащенной Cr, Fe фаза. Сплав CoCrFeNiAlCuV также показывает дендритную структуру, в которой, в отличие от других сплавов, наблюдается однородное распределение наноразмерных частиц. Влияние элементов на механические свойства различно. Собственно наибольший предел прочности был зафиксирован в исходном сплаве. Близкие значения были получены в сплаве с V, а наименьшие в сплаве легированном Mn. Как известно [56-58], редкоземельные элементы широко используются для воздействия на структуру обычных сплавов с целью повышения их прочности, пластичности, повышения сопротивления ползучести. Поэтому представляет интерес исследовать их взаимодействие с высокоэнтропийными сплавами. В работе [55] исследовали серию сплавов AlCoCrCuNiTiYx, где *x* значения молярного отношения для иттрия, которые были выбраны равными x = 0, 0,5, 0,8, 1,0. В сплаве AlCoCrCuNiTi наблюдаются типичные для ОЦК решетки дифракционные пики, а также пики соответствующие Cu и Cr. При введении редкоземельного элемента пики соответствующие ОЦК решетке исчезают и появляются новые от соединений типа Cu_2Y и $AlNi_2Ti$. Также в сплаве AlCoCrCuNiTi обнаруживается типичная дендритная структура с обогащенными Cu дендритами и выделениями на основе Cr. В сплаве с иттрием формируется соединение Cu_2Y, что существенно снижает прочность.

Влияние Al (x=0-1.8) на структуру и свойства сплава CoCrFeNi было проведено в работе [59]. Исходя из полученных результатов эволюцию фаз в

зависимости от концентрации Al можно разделить на четыре части следующим образом:

(1) Al_0–$Al_{0.3}$: ГЦК структура.

(2) $Al_{0.5}$–$Al_{0.7}$: смешанная структура (ГЦК + спинодальный распад A2+B2) → ГЦК+B2 структура.

(3) $Al_{0.9}$–$Al_{1.2}$: спинодальная A2+B2 структура (< 873 K) → ГЦК+σ+B2 структура (≥ 873 K)→ FCC+B2 структура (≥ 1235 K).

(4) $Al_{1.5}$–$Al_{1.8}$: спинодальная A2+B2 структура → B2 структура.

В ходе исследования для каждого сплава была определена твердость при повышенных температурах. Зависимость твердости от температуры для сплавов AlxCoCrFeNi, представлена на рисункеРисунок **5**.

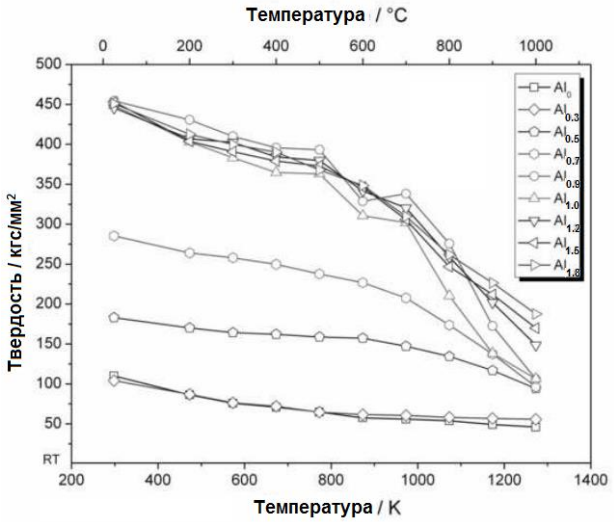


Рисунок 5 – Зависимость высокотемпературной твердости от температуры для сплавов AlxCoCrFeNi (x = 0 - 1.8) от Тк до 1273 K [59].

Установлено, что с повышением температуры до 800К наблюдается плавное снижение твердости Alx сплавов. Дальнейшее повышение температуры ведет незначительному снижению твердости сплавов содержащих Al_0 и $Al_{0,3}$, тогда как другие Alx сплавы демонстрируют резкое падение твердости. Сплавы Al_0 и $Al_{0,3}$ имеют примерно одинаковую величину твердости и при этом самые низкие значения твердости по сравнению с другими сплавами. Однако оба сплава показывают высокую устойчивость к разупрочнению до 1273К. Увеличение концентрации Al приводит к повышению твердости и наибольшая твердость

наблюдается у сплава $Al_{0,9}$. Сплавы $Al_{0,9}$ и $Al_{1,0}$ имеют самые высокие скорости процессов разупрочнения среди остальных сплавов, но также они демонстрируют повышение твердости в интервале 973–1073 K. Такое явление авторы объясняют формированием сигма фазы в структуре сплавов в интервале температур 873-1173К, подтверждая это рентгеноструктурными анализами.

Таким образом, высокоэнтропийные сплавы могут иметь структуру на основе простых твердых растворов, смешанных фаз и сложной структуры. Как было показано, в зависимости от состава и микроструктуры ВЭСы имеют большой потенциал для использования в качестве жаропрочных материалов, покрытий, требующих высокой твердости и высокой износостойкости, и коррозионностойких материалов с высокой прочностью.

1.3 Влияние термической обработки на структуру и механические свойства сплавов

Получение желаемых свойств материалов можно добиться различными методами, одним из которых является термическая обработка. Выбор режимов термической обработки осуществляется путем анализа диаграмм состояния. На сегодняшний день фазовые диаграммы для большинства многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов отсутствуют. В литературе встречаются диаграммы состояния систем Co-Cr-Fe-Ni-Mn [60, 61], Co-Cr-Fe-Ni-Al [62], Co–Cr–Fe–Mn–Cu [60] и Cr–Nb–Ti–V–Zr [60] построенные с помощью расчетных программ (CALPHAD, Thermo-Calc и др.) и применением различных методов. Многие из фазовых диаграмм имеют сложное строение, особенно, в области высоких температур и в большинстве случаев являются не совсем точными. Существуют работы, в которых диаграммы состояний построены, опираясь на микроструктуру и данные, полученные методом дифференциального термического анализа. Например, системы сплавов CoCrFeNiAlxCu [42] и CoCrFeNiAlMo [63], (Рисунок 6). Построенные диаграммы являются не совсем точными, однако, они дают представление о возможных процессах, происходящих в ходе кристаллизации структур сплавов и при повторном нагреве.

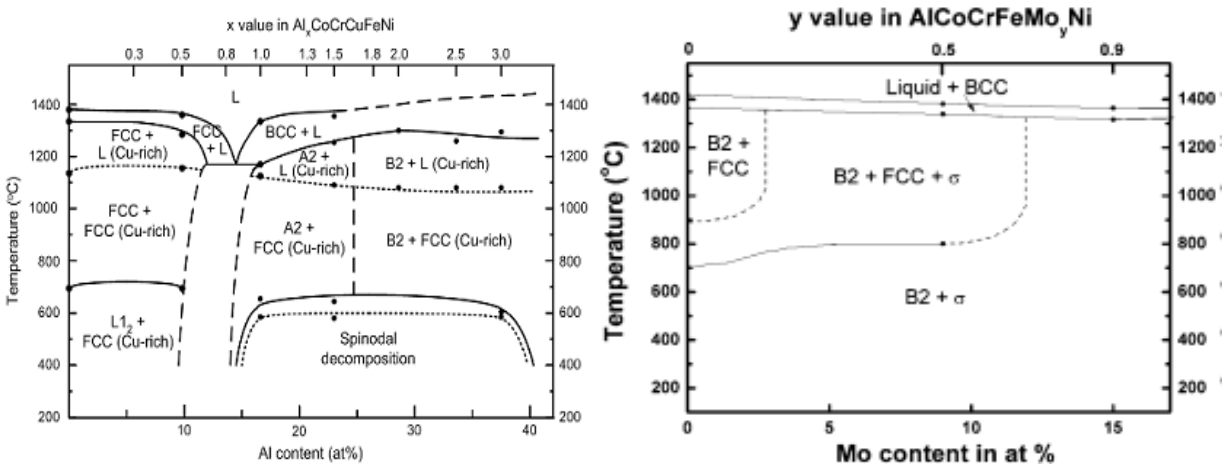


Рисунок 6 – Диаграмма состояния сплавов систем: а) $Al_xCoCrCuFeNi$ в зависимости от содержания Al [42], б) $AlCoCrFeNiMo_y$ в зависимости от содержания Mo [63].

Влияние температуры отжига на структуру и свойства сплавов CoCrFeNiAlCu было исследовано в работе [64]. Сплав подвергался термической обработке в интервале 500 – 1000°C в течение 5 ч. Обнаружено, что с повышением температуры отжига выше 645°C наблюдается снижение объемной доли ОЦК фазы и увеличение объемной доли ГЦК фазы. При этом не было замечено изменений фазового состава, однако наблюдалось значительное изменение морфологии сплава, а именно, уменьшение размера дендритов и междендритной составляющей. Существенные изменения коснулись механических свойств сплава. При испытании на сжатие образцы после отжига до температуры 645°C показали предел текучести, предел прочности и остаточную деформацию равную значениям 1750 МПа, 2100 МПа и 5%, соответственно, а образцы отожженные при 1000°C демонстрировали понижение пределов текучести и прочности до 930 МПа и 1650 МПа, соответственно, при этом наблюдалось повышение пластичности до 27 %. Такое изменение механических свойств было связано с изменением объемных долей ОЦК и ГЦК фаз.

Стабильность твердорастворных фаз в высокоэнтропийном сплаве $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ после термомеханических обработок было изучено в работе [65]. Холоднокатаные образцы (e=66,7%) отожгли в вакууме при 700, 900 и 1100°C в

течение 1, 5 и 20 дней, соответственно. Все отожженные образцы охлаждают в печи. Литая структура сплава состояла из двух простых ГЦК фаз (дендрит – ГЦК1, междендритная прослойка (Cu-rich) – ГЦК2), тогда как холоднокатаные образцы после отжига показали различный фазовый состав. Отжиг при температуре 700°C привел к образованию двух неупорядоченных и упорядоченных ОЦК фаз, а также ГЦК фазы и интерметаллидной σ-фазы. В структуре сплава после отжига при 900°C было выявлено присутствие двух ГЦК фаз, а также неупорядоченной и упорядоченной ОЦК фаз. Интересно то, что фазовый состав после отжига при 1100°C совпадает с фазовым составом литого состояния, хотя доля обогащенной Cu ГЦК фазы была выше в отожженном сплаве. Измерение микротвердости отожжённых сплавов показало, что твердость после отжига при 700°C вначале увеличивается от 341 HV (холоднокатанный) до 362 HV, в основном за счет вклада от вновь образованных σ-фаз. Количество σ-фазы изменяется незначительно (данные рентгеноструктурного анализа (РСА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)). С другой стороны, длительный отжиг при этой температуре вызывает постепенные структурные изменения исходной дендритной структуры в полиэдрическую зёреную структуру и за счет высвобождения упругой энергии деформации уменьшается твердость до 341 HV после 5 дней и 307 HV после 20 дней отжига. Отжиг при 900°C в течение 1 дня резко снижает твердость до 261HV, далее наблюдается более медленное снижение твердости до 254HV и 248HV, после 5 и 20 дней отжига, соответственно. Что касается отжига сплавов при 1100°C, то изменение твердости сопровождается снижением до 265 HV через 1 день отжига. Следует отметить, что здесь наблюдаются, как фазовое превращение, так и изменение микроструктуры. Твердость медленно уменьшается до 245 HV после 5 дней отжига, но далее увеличивается до 284 HV после 20 дней отжига. Должно быть, повышение твердости вызвано увеличением количества ГЦК2 фазы, что коррелирует результатами, полученными методом рентгеноструктурного анализа.

Другое исследование по изучению влияния длительного отжига на структуру $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ сплава представлено в работе [66]. Авторы провели отжиг при

температурах 700°C, 850°C, 1000°C в инертной атмосфере в течение 1000 часов. При температурах выше 1000°C сплав состоит из двух фаз: одна имеет повышенные концентрации Co, Cr, Fe и Ni (≈19-22 ат.%), другая обогащена Cu (≈60 ат.%). Обе фазы имеют ГЦК кристаллическую структуру с очень схожими параметрами решетки. Эти фазы устойчивы до температуры их плавления, где при 1150°C начинает плавиться обогащенный Cu твердый раствор, а при 1350°C - многокомпонентная фаза. При температурах ниже 1000°C уменьшается растворимость входящих в состав элементов в Cu твердом растворе и наблюдается выделение двух интерметаллидных фаз на основе соединения Ni-Al (B2) и σ-фазы ($D8_b$).

Изучение влияния термической обработки на структуру и твердость литого сплава $Al_{0.3}CoCrFeNiC_{0.1}$ описано в работе [67]. Его структура представлена смесью матричного ГЦК твердого раствора и эвтектическими *k*1 карбидами. Сплав не показывает каких-либо изменений в структуре и твердости после отжига при 600°C. Однако после отжига в интервале температур 700–1000°C наблюдаются существенные изменения. Сплав показывает заметное повышение твердости. Наибольшее упрочнение возникало при 700°C с дальнейшим повышением температуры нагрева эффект упрочнения снижался. Было установлено, что главной причиной упрочнения являлось выделение мелких *k*2 карбидов в матрице. Обнаружено, что после отжига при 1000°C выделяется большое количество полигональных *k*2 карбидов размерами 1-3 μm, которые с уменьшением температуры постепенно трансформируются в игольчатую форму. Формирование большого количества игольчатой формы *k*2 карбидов при 700°C приводит к значительному упрочнению сплава при этой температуре. Эвтектические карбиды *k*1 превращаются в *k*2 после отжига при 800–1000°C. Стоит отметить, что выделение фазы обогащенной Ni и Al при 800°C и 900°C ведет к вторичному эффекту упрочнения.

Результаты выше приведенных работ показывают, что структура многоэлементных сплавов неустойчивая и в ней могут происходить изменения, приводящие как к эффектам упрочнения, так и разупрочнения. Следовательно,

варьируя режимами термической обработки можно добиться улучшения механических свойств сплавов для дальнейшего их применения.

1.4 Влияние деформационной обработки на структуру и механические свойства

В литературе приводятся примеры воздействия деформационной обработки на структуру хрупких и пластичных материалов, в результате которой они приобретали заметную пластичность и прочность. Авторы в работе [68] исследовали структуру и механические свойства сплавов AlxCoCrFeNi (x= 0, 0,25, 0,375, 0,50, 0,75, и 0,875) после холодной прокатки до 50%. Структура сплава в зависимости от содержания алюминия представлена на Рисунок 7.

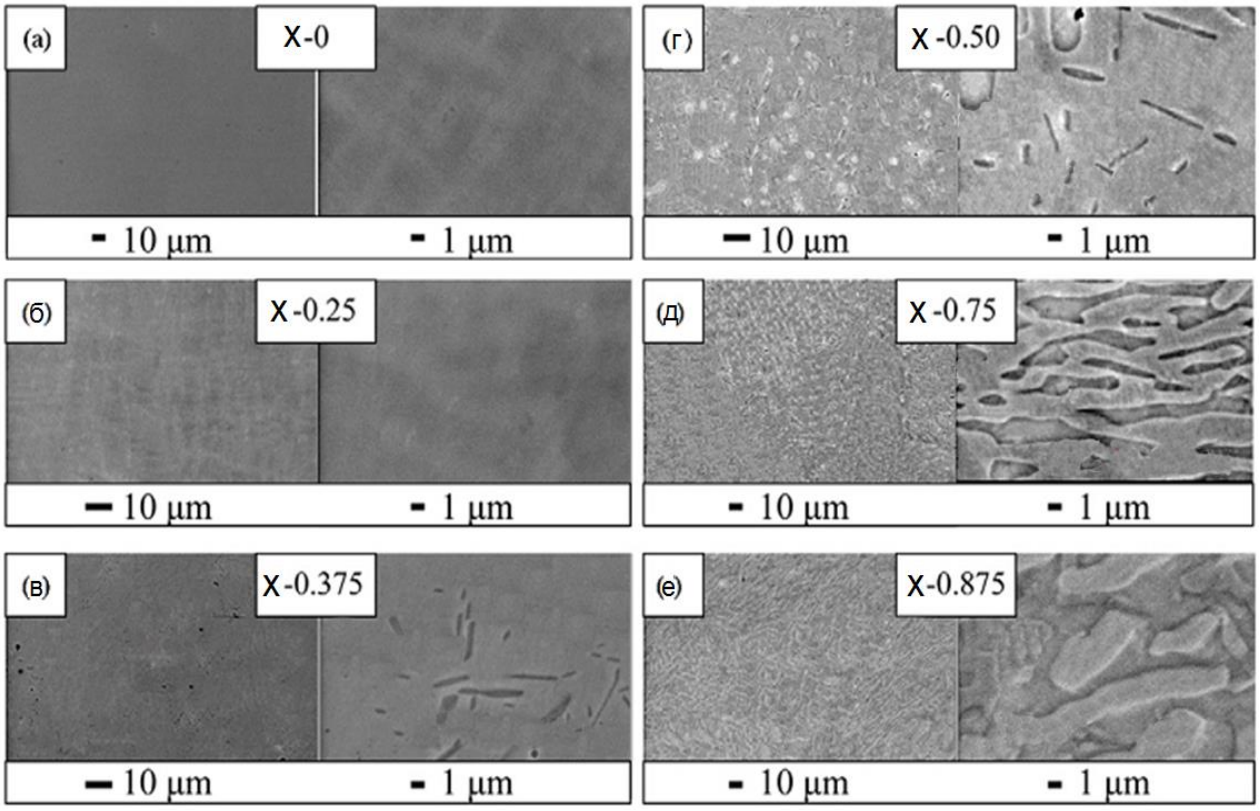


Рисунок 7 – Микроструктура сплава AlxCoCrFeNi после холодной прокатки на 50% при разном содержании Al (x= 0-0,875) [68].

Исходя из результатов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, прокатка сплавов до степени 50% не приводит заметным изменениям в структуре сплавов. Однако измерение микротвердости показало,

что у сплавов после прокатки существенно повышается твердость по сравнению с гомогенизированным состоянием (1100°C в течение 24 ч.) (Рисунок 8) Предполагается, что основным механизмом упрочнения в ходе прокатки является деформационное упрочнение. Вероятно, дополнительное упрочнение связано с увеличением объемной доли ОЦК фазы.

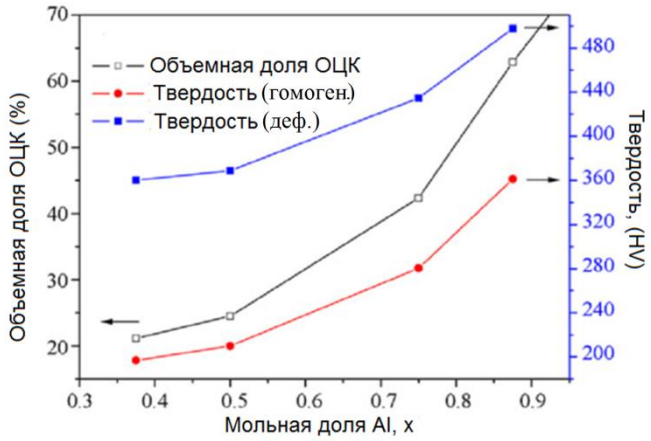


Рисунок 8 – Объемная доля ОЦК фазы, микротвердость после гомогенизации (гомоген.) и после прокатки (деф.) в зависимости от концентрации Al [68].

Tsai и др. [69] исследовали влияние холодной прокатки при разных степенях деформации (5%, 15%, 50%) на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава системы $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ (Рисунок 9).

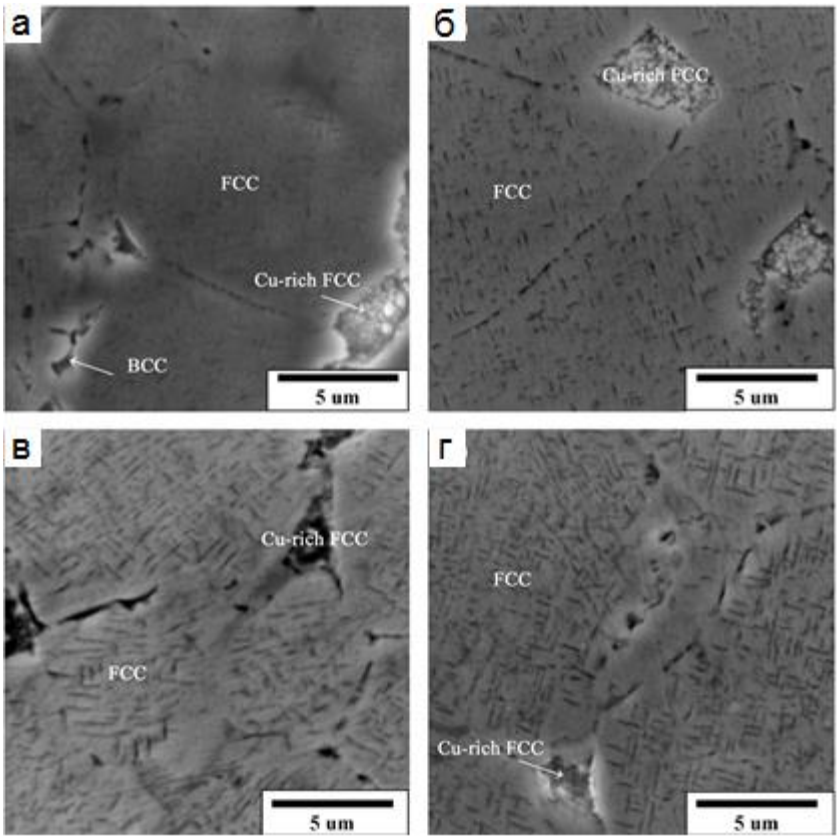


Рисунок 9 – СЭМ микроструктура сплава системы $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ после прокатки с различными степенями а)0%, б)5%, в)15% и г)50% [69].

После деформации во всех состояниях наблюдается игольчатая видманштеттовая структура, состоящая из фаз длиной 0,2 мкм и шириной 10-40 нм. Холодная прокатка на 50% приводит к повышению твердости почти в 2 раза по сравнению с литым состоянием. Результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что основным механизмом упрочнения сплава является механизм нанодвойникования. Увеличение степени деформации приводит к повышению плотности нанодвойников, следовательно, росту внутренних напряжений в сплаве, результатом которого является повышение твердости. Микродвойникование начинается на начальной стадии деформации из-за низкой энергии дефекта упаковки и упрочнения матрицы.

Еще одно исследование в этом направлении описано в работе [70]. В качестве объекта исследования был выбран пластичный сплав системы $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$. Деформация микроструктуры осуществлялась методом

холодной прокатки на 80%, позволившей добиться полностью рекристаллизованной структуры со средним размером зерен матричной фазы в пределах 1 мкм и медной фазы ≈ 2 мкм. Исследование механических свойств показало, что сплав обладает лучшей комбинацией прочности и пластичности ($\sigma_в$ = 1400 МПа и δ =5%) по сравнению с известными сплавами, такими как нержавеющая прокатанная сталь 304 ($\sigma_в$ = 1320 МПа и δ =3%) и деформированный в горячем состоянии Ti-6Al-4V ($\sigma_в$ = 995 МПа и δ =8%). Максимальное удлинение холоднокатанного сплава было получено при температуре испытаний 900°C и составило 20%, при этом предел прочности и предел текучести упали до 100 МПа и 90 МПа, соответственно. Замечено, что в интервале температур 300-600°C наблюдается провал пластичности. Удлинение материала составляет 1,5%. Исследование фрактографии и микроструктуры позволило выявить причину упрочнения сплава, которая заключалась в выделении ОЦК фазы из пересыщенной матрицы.

Изучение влияния термомеханической обработки методом горячей прокатки на структуры и механические свойства сплавов на основе простых твердых растворов на примере сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn было рассмотрено в работе [27]. Перед прокаткой сплавы подвергались гомогенизации при 1000°C в течение 24 часов в вакууме для улучшения однородности по химическому составу. Термомеханическая обработка проводилась при температуре 1000°C. Для предотвращения потери тепла во время прокатки образцы заваривались в оболочку из листов нержавеющей стали. Перед каждым проходом образцы подогревались в печи в течение 15 мин при температуре 1000°C. Суммарная степень деформации сплавов составила 92 %. В результате обработки была получена полностью рекристаллизованная микроструктура сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn размером зерна 32 мкм и 11 мкм, соответственно. Для снятия остаточного напряжения был проведен конечный отжиг при температуре 900°C в течение 1 часа. Исследования механических свойств показало, что сплавы имеют низкий предел текучести и высокие значения прочности и пластичности. Предел прочности сплава CoCrFeNi при комнатной температуре и скорости деформации

10^{-3} $с^{-1}$ составил ≈ 600 МПа, предел текучести - 210 МПа, относительное удлинение порядка 40 %. Добавление Mn в сплав незначительно повышает прочностные свойства: $\sigma_в$ = 670 МПа, $\sigma_{0,2}$ = 210 МПа и δ = 45%. Понижение температуры испытания приводит к росту прочностных и пластических свойств. Возможной причиной высокой степени упрочнения при низких температурах деформации является двойникование. Наноразмерные двойники были обнаружены в сплаве CoCrFeMnNi методом ПЭМ в образцах после растяжения на 20% при -196°C [71]. Двойники вводят дополнительные границы внутри зерен при деформации, что ведет к росту твердости и предела прочности. Увеличение упрочнения откладывает начало образования нестабильной шейки при высоких напряжениях и это еще одна причина высокой пластичности при 77 К по сравнению с комнатной температурой.

Помимо высоких прочностных свойств при криогенных температурах, пятикомпонентный сплав CoCrFeMnNi демонстрирует высокие значения ударной вязкости [72]. Сплав был получен дуговой плавкой и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу прямоугольного сечения, а затем обработан холодной ковкой и прокаткой при комнатной температуре. Толщина листов составила 10 мм. После обработки сплав имел равноосную зереную структуру. В ходе испытаний были получены значения ударной вязкости превышающей K = 300МПа $м^{1/2}$ (J = 500 $кДж/м^2$) при 77K. Наблюдаемые высокие значения вязкости выгодно отличаются от высоколегированных, аустенитных нержавеющих сталей, таких как 304L и 316L [73], у которых прочность в диапазоне K_Q = от 175 до 400МПа*$м^{1/2}$ при комнатной температуре и лучших криогенных сталей, таких как 5Ni или 9Ni с K_Q = от 100 до 325 МПа $м^{1/2}$ при 77 К [74].

Исследование вопросов влияния термомеханической обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов показало, что этот вопрос изучен далеко не в полной мере. В качестве методов обработки материалов в литературе встречается только один метод интенсивной пластической деформации, а именно одноосная прокатка, которая не позволяет обработать очень твердые и хрупкие материалы, такие как CoCrFeNiAlCu. В литературе

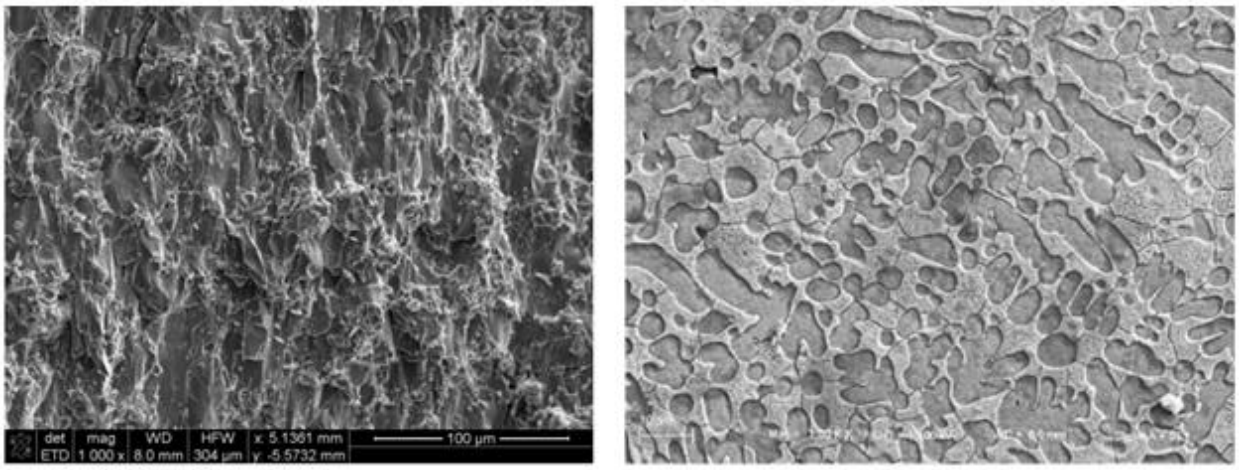
приводятся примеры воздействия термомеханической обработки на структуру малопластичных материалов, в результате которой они приобретали заметную пластичность. Таким примером может служить интерметаллидный сплав Ti_3Al в обычном состоянии, показывающий при комнатной температуре относительное удлинение менее 1 %, а после обработки с получением размера зерен 100 нм ,демонстрирующий удлинение образцов 5%. Многокомпонентность, многофазность, неоднородность в распределении фаз и легирующих элементов, размеры зерен и дендритов, а также ряд других структурных факторов существенно влияют на локализованность пластической деформации высокоэнтропийных сплавов. Контроль этих факторов с помощью термомеханической обработки может позволить снизить их негативное влияние на пластическое течение и улучшить свойства пластичности высокоэнтропийных сплавов. Как результат применения термомеханической обработки для получения новых структурных состояний в высокоэнтропийных сплавах может быть ее проведение для дальнейшего измельчения структурных составляющих и формирования в них другого типа микроструктуры, не содержащей дендриты и с более равномерно распределенными фазами. В качестве метода измельчения структуры предполагается использовать метод интенсивной пластической деформации - всестороннюю ковку, которая хорошо себя зарекомендовала при обработке малопластичных сплавов. Такая задача ставится в настоящей работе.

1.5 Методы получения высокоэнтропийных сплавов

Анализ литературы показывает, что в качестве методов получения высокоэнтропийных сплавов используются обычные методы литья. Однако надо заметить, что формирование структуры твердого раствора, легированного многими элементами, по-видимому, должно осложнять процесс литья, в частности можно предположить неоднородное распределение элементов, а также наличие значительных внутренних напряжений в слитке. Очевидна необходимость увеличения количества плавок для повышения однородности

химического состава и контроль скоростей охлаждения при кристаллизации. Между тем, последнее связано с возможным образованием нежелательных фаз и предотвращением образования грубой структуры в слитке. Рассмотрим, какие методы были использованы в литературе для получения высокоэнтропийных сплавов.

К наиболее распространённым методам относится метод вакуумно-дугового плавления. Процесс получения высокоэнтропийных сплавов имеет приблизительно следующую схему: смесь высокочистых металлов чистотой более 99% сплавляется, а затем переплавляется еще несколько раз для достижения большей химической однородности сплава. Плавление смеси металлов происходит в атмосфере инертного газа. Подобным способом были получены образцы самого различного состава в работах [75-78].



а) б)

Рисунок 10 – СЭМ изображения поверхности слитков сплавов: а) CrNbVTiZr 79; б) $FeCoCuNiSn_{0.5}$ [80].

На Рисунок 10 приведены примеры изображений поверхности слитков высокоэнтропийных сплавов, полученных методом вакуумно-дугового плавления. Как видно из этих изображений, поверхность сплавов довольно пористая, имеет не вполне однородный рельеф. Поэтому для получения сплавов используют процессы горячего изостатического прессования (ГИП) [81].

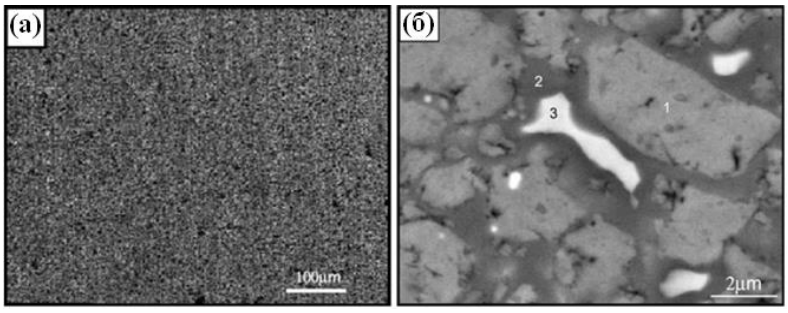
Основными факторами, которые могут влиять на свойства получаемых сплавов, являются количество плавок готового сплава (это влияет, как уже упоминалось выше, на химическую гомогенность сплавов), способ охлаждения (охлаждение воздухом или водой), скорость охлаждения, и т.д.

Под механическим сплавлением (МС) подразумевают метод механической обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице смеси элементарных порошков, находящихся в твердом состоянии. При этом имеют место повторяющиеся процессы разрушения частиц порошка и холодной сварки, позволяющие получать гомогенный порошковый материал [82, 83].

Поэтому данный метод дает возможность получать высокоэнтропийные сплавы с отличной химической гомогенностью и с некоторыми особенностями структуры и свойств.

Смеси порошков, состоящие из различных элементов (в зависимости от состава получаемого покрытия) поддаются механическому сплавлению в высокоэнергетической мельнице в течение длительного (от 10 до 20 часов) отрезка времени. В результате авторы работ [84-87] получали эквимолярные и неэквимолярные композиции сплавов.

В работе [84] после успешного синтезирования высокоэнтропийного сплава AlFeTiCrZnCu, нанопорошки были также подвержены холодному прессованию и спеканию, вакуумному горячему прессованию (ВГП) и горячему изостатическому прессованию (ГИП) в целях обеспечения стабильности структуры, а также определения более эффективной техники обработки ВЭСов, получаемых при помощи метода механического сплавления. На Рисунок 11 приведены изображения, полученные при помощи СЭМ, в режиме обратного рассеивания электронов.



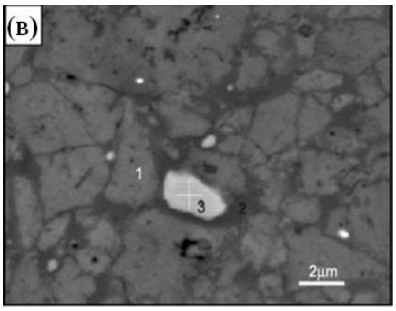


Рисунок 11 – СЭМ изображения эквиатомного высокоэнергетического сплава AlFeTiCrZnCu после а) холодного прессования; б) вакуумного горячего прессования ; в) горячего изостатического прессования [84].

В целом, можно заключить, что высокоэнтропийные сплавы, получаемые при помощи метода механического сплавления, по своим свойствам не уступают ВЭСам, получаемым другими методами. Особенно, если после проведения МС сплавы подвергнуть ГИП [84].

В некоторых поздних работах [88, 89] для получения высокоэнтропийных сплавов использовался метод лазерного плакирования.

Этот метод имеет следующие преимущества [22, 90]:

– высокая плотность энергии, большая скорость нагревания, и слабое влияние термических эффектов на подложку;

– низкая растворимость ограничена контролем приложенной лазерной энергии, для достижения отличных свойств исходного материала плакирования;

– метод позволяет получать шар, не содержащий пор, между покрытием и подложкой;

– из-за быстропроходящих процессов нагревания и охлаждения, покрытия, полученные методом лазерного плакирования, имеют однородную структуру без большого количества дефектов.

Схема технологического процесса проведения лазерного плакирования примерно такова: вначале подготавливается смесь порошков, из которых будет получен сплав. Порошок поддается обработке в механической мельнице в течение длительного периода времени (до 24 часов). Затем, этот спрессованный порошок наносится на поверхность предварительно подготовленной подложки (например,

как это делали Xing-Wu Qiu и другие в [88, 89]), и затем производится непосредственно метод лазерного плакирования.

При этом можно изменять такие параметры, как мощность лазерного пучка, диаметр лазерного пятна, а также скорость сканирования. Также, для того, чтобы избежать попадания различных примесей, процесс лазерного плакирования проводят в атмосфере реактивного газа – например, аргона Ar.

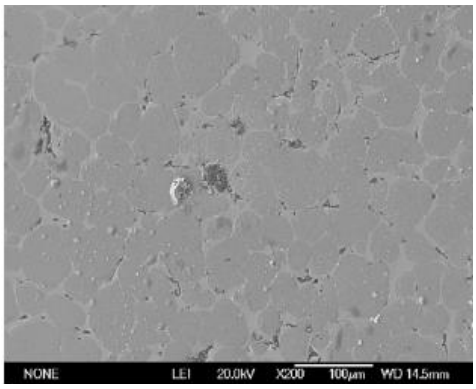


Рисунок 12 – СЭМ изображения высокоэнергетического сплава AlCrFeCoCu, полученного методом лазерного плакирования [89].

На Рисунок 12 приведено увеличенное в 200 раз изображение участка поверхности ВЭСа AlCrFeCoCu, который был исследован в работе [89] на предмет коррозионной стойкости. В результате было обнаружено, что данный метод позволяет получать сплавы, имеющие простые (ОЦК и ГПУ) фазы, и обладающие отличными антикоррозионными свойствами.

Достижения в развитии процессов реактивного распыления позволяют осаждать покрытия нитридов переходных металлов или оксидные пленки довольно высокого качества при помощи реактивного магнетронного распыления. Техника получения покрытий, условия их осаждения – все это имеет решающее значение для свойств получаемых покрытий. При помощи современных методов магнетронного распыления можно контролировать размер, ориентацию (текстуру) зерен и наноструктур в целом.

Преимуществами метода магнетронного распыления перед аналогичными методами являются:

– высокая скорость распыления при сравнительно низких напряжениях (порядка 600-800 В) и при небольших давлениях газа в рабочей камере ($5 \cdot 10^{-1}$ – 10 Па);

– отсутствие перегрева подложки;

– малая степень загрязнения получаемых пленок;

– возможность получения равномерных по всей толщине пленок на сравнительно большой площади подложек [91, 92].

При помощи этого метода преимущественно получают высокоэнтропийные сплавы на основе нитридов (например, в работах [93-96]).

Общими характерными чертами использования этого метода для получения ВЭСов на основе нитридов является то, что вначале при помощи метода вакуумного дугового плавления подготавливаются мишени высокоэнтропийных сплавов путем сплавления (зачастую эквимолярной) смеси необходимых металлов. В основном, этот процесс плавления повторяют не менее пяти раз для того, чтобы достичь максимально однородного распределения элементов в сплаве. Затем эти мишени разрезаются на диски и полируются.

Получение же нитридного покрытия происходит непосредственно в рабочей камере магнетрона. В основном, в качестве рабочих газов используют смесь $Ar+N_2$. Условия магнетронного распыления мишени на предварительно подготовленную подложку могут быть самыми различными – используются различные давления рабочего газа в камере, расстояние от мишени до подложки, наличие или отсутствие потенциала на подложке, его значение, и т.д. Все эти параметры, как уже отмечалось выше, влияют на качество и свойства получаемых покрытий.

При помощи метода магнетронного распыления можно также получать и карбидные высокоэнтропийные сплавы, как это происходило в работах [94-96]. В этом случае, естественно, используется другая по составу смесь реактивных газов, а именно – $Ar + CH_4$. В остальном же, технологический процесс не отличается от получения ВЭСов на основе нитридов.

Влияние концентрации азота N_2 на структуру и свойства получаемых высокоэнтропийных сплавов на основе нитридов было исследовано, например, в работе [97]. Методом магнетронного распыления были получены три образца покрытия, в которых отличалась концентрация азота (за счет разного объема азота в смеси рабочих газов $Ar+N_2$) (Рисунок 13).

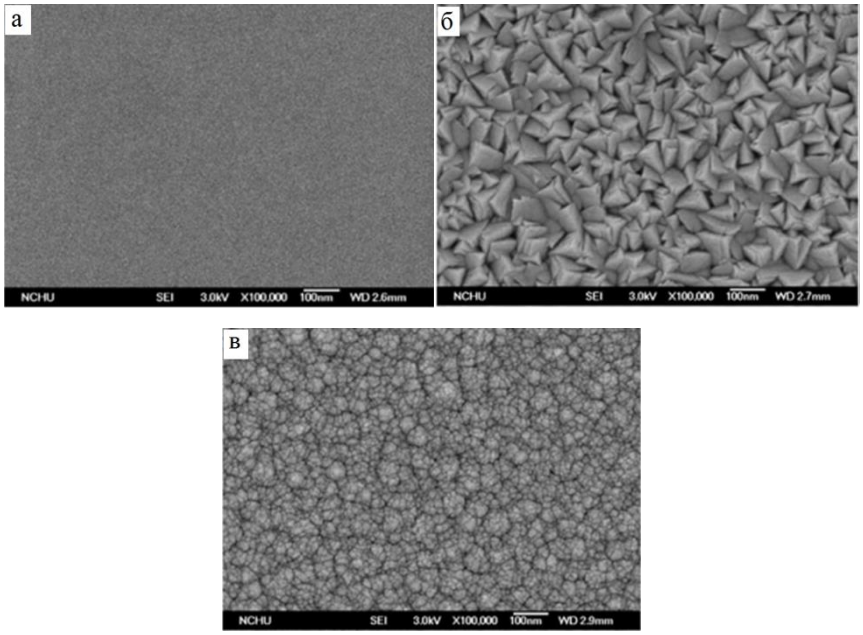


Рисунок 13 – СЭМ изображения поверхности нитридного покрытия $(AlCrTaTiZr)N_x$ при различных концентрациях азота: а) $R_N = 0\%$; б) $R_N = 10\%$; в) $R_N = 0\%$ [97].

В результате было установлено, что в процессе повышения концентрации N_2 от минимального к максимальному (50%) покрытия изменяли свой тип от аморфного металлического сплава до нанокомпозита и даже до кристаллической нитридной структуры. Твердость этих покрытий также изменялась в диапазоне от 13 до 30 ГПа. Сравнивая эти данные с данными из табл. 1, можно сделать вывод, что при помощи метода магнетронного распыления можно получать довольно качественные нитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов.

Суммируя результаты, представленные в литературе, можно сделать вывод, что наиболее часто используется в качестве способа выплавки материала вакуумно-дуговая плавка с переплавом его от 3 до 5 раз для повышения однородности химического состава, причем преимущественно разливка ведется в

атмосфере аргона. Тем не менее, каких-либо свидетельств о недостатках других видов плавки, в частности индукционной не приводится. Вероятно, выбор метода плавки определяется теми же соображениями, что и при плавке обычных сплавов, среди которых наиболее важными являются обеспечение смешиваемости компонентов и предотвращение насыщения расплава нежелательными примесями.

1.6 Возможные применения многокомпонентных сплавов

В настоящее время для развития современной технологии требуются материалы, демонстрирующие высокие прочностные, пластические и упругие характеристики. Традиционные сплавы, исчерпавшие свой ресурс свойств, не справляются с поставленными задачами. Поэтому возникает необходимость использования других материалов для решения необходимых задач. В материаловедении одним из интересных и новых направлений является применение высокоэнтропийных сплавов. В зависимости от состава и микроструктуры высокоэнтропийные сплавы могут обладать комбинацией привлекательных свойств, таких как высокая прочность, коррозионная стойкость, износостойкость, пластичность, жаропрочность, высокая твердость. Ниже рассмотрены возможные перспективные области применения ВЭСов.

Одной из популярных областей исследования является изучение тонких пленок и покрытий из высокоэнтропийных сплавов. В работе [98] на кремниевую подложку была нанесена пленка методом реактивного радиочастотного магнетронного распыления ВЭС системы AlCrNbSiTiV. По результатам исследования сплав состоял из однофазной структуры на основе твердых растворов. Измерение твердости при разных температурах отжига показало, что твердость пленки составлял ~ 41 ГПа вплоть до 900ºС (выдержка 5 часов). Небольшое снижение твердости после отжига при 1000°С обусловлено формированием тонкого окисного слоя (Рисунок 14).

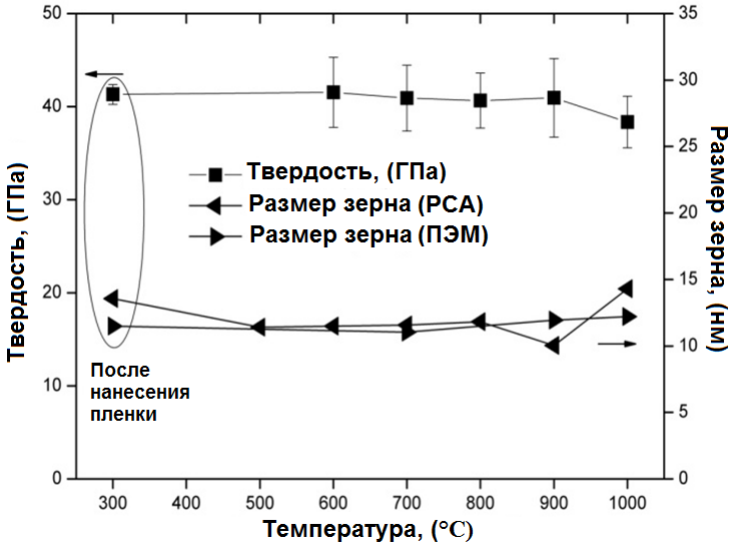


Рисунок 14 – Изменение твердости и модуля Юнга покрытий (AlCrNbSiTiV)N после проведения отжига [98].

Аморфный сплав системы $(AlMoNbSiTaTiVZr)_{50}N_{50}$ тоже проявляет термическую стабильность. В работе [99] сплав был использован в качестве диффузионного барьера между Cu и Si (Рисунок 15). Барьер из аморфного сплава толщиной 70 нм препятствует взаимодействию Cu с Si вплоть до температуры 700°C, сохраняя при этом аморфную структуру. Предполагается, что основными причинами такой термической стабильности является высокие упругие искажения решетки и низкая диффузия. Таким образом, данный ВЭС представляется очень перспективным кандидатом на использование в качестве диффузионного барьера для медных соединений.

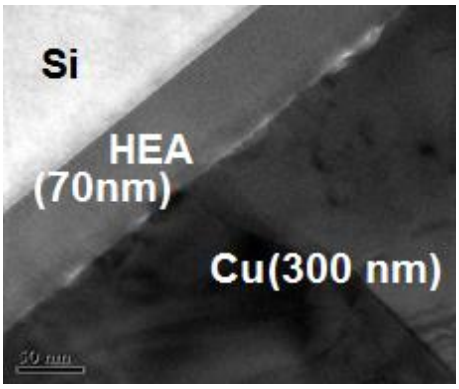


Рисунок 15 – Иллюстрация барьера из высокоэнтропийного сплава системы $(AlMoNbSiTaTiVZr)_{50}N_{50}$, расположенного между Cu и Si [99].

Дальнейшая разработка авторами [100] подобных сплавов привела к получению аморфного сплава NbSiTaTiZr, который способен препятствовать взаимодиффузии и реакции между Cu и Si при 800°C в течение 30 минут (Рисунок 16).

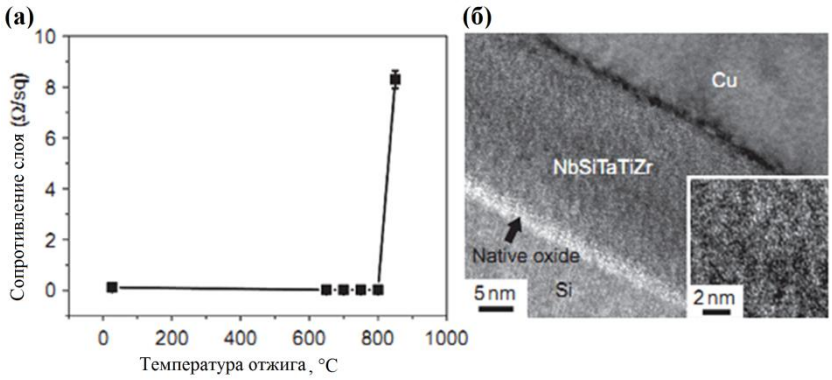
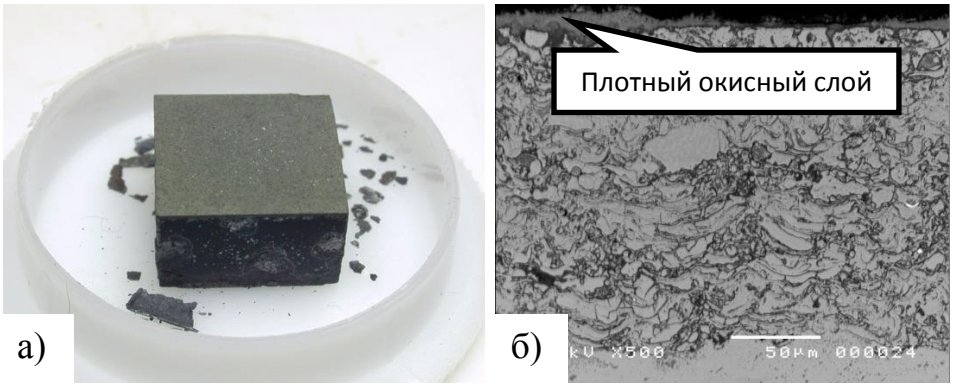


Рисунок 16 – а) Зависимость поверхностного сопротивления слоя от температуры отжига в исследуемой структуре Cu/NbSiTaTiZr/Si и (б) ПЭМ изображение структуры Cu/NbSiTaTiZr/Si после отжига при 800°C. Вкладка показывает изображение барьера NbSiTaTiZr в высоком разрешении [100].

Высокоэнтропийные сплавы могут быть использованы в качестве защитных покрытий, нанесенных на поверхность нержавеющей стали 304 плазменным напылением. Исследования показывают, что сталь при температуре отжига 1100°C без покрытия быстро образует непрочный окисный слой, который легко отделяется от поверхности, приводя к дальнейшему окислению (Рисунок 17). На образцах с покрытием из ВЭСа формируется плотный и тонкий окисный слой, который препятствует дальнейшему окислению (после 10 часов при 1100°C никаких изменений на поверхности не наблюдалось) (Рисунок 17) [16].



а) б)

Рисунок 17 – а) Окисный слой, отделенный от незащищенных поверхностей, б) покрытие из ВЭС [16].

Кроме сопротивления к окислению, покрытия обладают высокой адгезионной прочностью на отрыв. Испытуемые образцы на отрыв разрушались только по поверхности между покрытием и бойком. Разрушения между покрытием и основой не наблюдалось. Прочность покрытия на отрыв была примерно 50 МПа.

К числу высокопластичных ВЭСов относят сплав системы AlCrFeMnNi [101]. Использование прокатки позволило получить пластину толщиной 70 мкм с общей степень деформации 4257% без каких-либо признаков трещинообразования (Рисунок 18). При этом нержавеющая сталь 304, имеющая такую же исходную твердость, разрушалась после прокатки на 1540%.

Рисунок 18 – Внешний вид образца сплава AlCrFeMnNi после прокатки на степень 4257% [101].

Для возможности использования жаропрочных ВЭСов в качестве тепловых барьеров для сверхзвуковых самолетов, лопаток для газовых турбин и т.п. необходимо придерживаться требований: рабочая температура от 20°C до 1500°C; предел текучести выше 400 МПа; удлинение > 6% хорошее сопротивление окислению. Исследование механических свойств суперсплавов (Haynes 230 и Inconel 718) и высокоэнтропийных сплавов (NbMoWTa и VNbMoWTa) показало, что в интервале температур T=800 – 1600°C, предел текучести ВЭСов значительно выше, чем предел текучести суперсплавов (Рисунок 19) [4]. Стоит

отметить, что добавление V в четырехкомпонентный сплав приводит к повышению предела текучести ≥ 200 МПа.

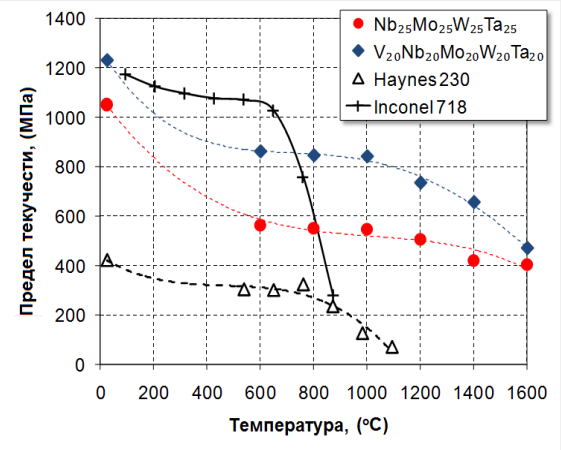


Рисунок 19 – Механические свойства ВЭСов (NbMoWTa и VNbMoWTa) и суперсплавов (Haynes 230 и Inconel 718) [4].

Исследование сплава $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}$ показало, что он в литом состоянии имеет твердость 378 HV, а после старения при 800°C в течение 5 часов можно получить максимальною твердость равной 513 HV [16]. К тому же после старения сплав проявляет меньшую намагниченность и высокое удельное сопротивление, чем Стеллит 6. Сплав имеет незначительные потери на вихревых токах при переменном магнитном поле. Он также показывает лучшее сопротивление абразивному изнашиванию и более высокую коррозионную стойкость в растворе 0,5H2SO4+10,5NaCl, чем Стеллит 6. На Рисунок 20 представлены литые, механически обработанные подшипники, изготовленные методом литья по выплавляемому модельному составу. Он может быть использован в тяжелых условиях, в качестве деталей для подземных электрических насосов, используемых в системе нефтяной скважины. Из-за своей высокой температурной прочности и стойкости к окислению, этот сплав был использован в качестве запчастей, таких как шатуны и высокотемпературные держатели на растяжение в разрывных машинах до 1000°C, при которой ее высокотемпературная твердость остается высокой около 250 HV, что выше, чем у большинства коммерческих жаропрочных сплавов.

Рисунок 20 – Два обработанных литых подшипника $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}$ УВО, изготовленных методом литья. Наружный диаметр 56 мм и внутренний диаметр 38 мм [16].

Таким образом, анализ литературных данных позволяет предположить, что перспективные свойства высокоэнтропийных сплавов делают их потенциально пригодными для применения, в качестве инструментов, пресс-форм, штампов, механических частей и деталей печей, которые требуют высокой прочности, термостойкости, сопротивления окислению и износу. Они также обладают превосходной коррозионной стойкостью и могут быть использованы в качестве антикоррозионных высокопрочных материалов на химических заводах, в литейных и даже применяться в качестве трубопроводов и деталей насосов, эксплуатируемых в морской воде. Кроме того, развитие технологий нанесения покрытий будет способствовать дальнейшему расширению применения ВЭСов в качестве функциональных покрытий, таких как диффузионные барьеры для соединений меди в сверхбольших интегральных схемах и в качестве магнитомягких пленок для высокочастотной связи.

1.7 Постановка задач исследования

Из представленных литературных данных следует, что высокоэнтропийные сплавы в зависимости от состава и микроструктуры обладают привлекательными свойствами. ВЭСы имеют большой потенциал для использования в качестве жаропрочных материалов, материалов покрытий, требующих высокой твердости и высокой износостойкости, коррозионностойких материалов с высокой

прочностью и т.д. Однако, для получения желаемой микроструктуры на данный момент не существует универсального параметра, с помощью которого могли бы точно предсказывать образование той или иной структуры в многокомпонентных системах сплавов.

Обычно для прогнозирования формирования непрерывных твердых растворов в бинарных металлических сплавах используются правила Юм-Розери. Однако, как было показано в литературном обзоре, такие правила не применимы к многокомпонентным ВЭСам, так как они могут содержать элементы, не удовлетворяющие этим критериям, но при этом иметь структуру простого твёрдого раствора. Одним из таких сплавов является сплав системы CoCrFeNi [5]. Сплав содержит элементы близкие по радиусу, но отличающиеся кристаллической решеткой, КВЭ и электроотрицательностью. При добавлении в сплав Mn структура твердого раствора сохраняется [2]. Между тем замена Mn на Al [6] ведет к расслоению и образованию многофазной структуры в сплаве. Возможно такое различное влияние Mn и Al связано в первом случае с близостью его радиуса к радиусам элементов в сплаве, а во втором их существенной разницей. Тогда можно предположить, что добавление V тоже не изменит структуру сплава, так как является близким «соседом» к элементам системы CoCrFeNi. Между тем информация о сплавах системы CoCrFeNiV в литературе отсутствует. Однако, отметим, что в сплавах $Al_{0.5}$CoCrCuFeNiVx [102], CoFeNiMnV и CoCrNiMnV [7] были найдены многофазные структуры, что предполагает более сложное влияние V на структуру чем, например, Mn. Следует также отметить, что систематические исследования влияния легирования базового сплава CoCrFeNi элементами Mn и V на механические свойства при растяжении не были выполнены.

В работах [22, 32, 103], попытались разработать некоторые критерии, основанные на правилах Юма-Розери, которые можно было бы использовать для прогнозирования образования твердого раствора или интерметаллических фаз в ВЭСах. Однако точной методики не было разработано.

Например, в системе CoCrFeNi-Al [6] формируется сложная многофазная структура. В отличие от этого, добавление Mn в сплав системы CoCrFeNi сохраняет структуру сплава [7, 28]. Вероятно, это объясняется близостью Mn (чем Al) к элементам данной системы.

Во многих ВЭСах формируется многофазная структура. В частности, одним из широко изучаемых сплавов с такой структурой является сплав системы CoCrFeNiAlCu [4, 8-10]. Сплав интересен тем, что демонстрирует хорошую комбинацию свойств, например, таких как высокая твердость, прочность при сжатии, повышенную износостойкость и коррозионную стойкость [1, 8, 4]. 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.

Еще одной неизученной стороной ВЭСов является влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства сплавов. Таким образом, для получения простой или сложной многофазной структуры, обладающей оптимальными прочностными, пластическими и упругими свойствами, необходимо проведение более тщательных исследований, направленных на изучение влияния легирования различными элементами и воздействия термомеханической обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов.

Исходя из вышесказанного, **цель работы** является исследование влияния легирования Mn, V, Al и Cu на структуру и механические свойства сплава системы 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 CoCrFeNi, легированной Mn, V, Mn и V, Al и Cu;

2. Выполнить расчеты на соответствие структуры, образующейся в сплавах системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu), правилам Юм-Розери и определить основные критерии образования неупорядоченных твердых растворов замещения;

3. Исследовать механические свойства сплавов CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu);

4. Разработать режимы деформации, улучшающие механические свойства сплавов CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAlCu.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор материала исследования

В качестве материалов исследования были выбраны эквиатомные высокоэнтропийные сплавы композиции CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV и CoCrFeNiAlCu. 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 ∅35 мм и высотой 90 мм. Остальные сплавы были получены методом вакуумно-дуговой плавки и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу. Полученные слитки имели размеры 10x15x50 мм. Для обеспечения химической однородности, все слитки переплавляли не менее 5 раз. Химические составы исследуемых сплавов представлены в таблицеТаблица **3**:

Таблица 3 – Химические составы слитков (ат. %).

Сплав	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V	Al	Cu
CoCrFeNi	25,3	24,3	25,1	25,3	–	–	–	–
CoCrFeNiMn	19,9	20,6	20,1	20,0	19,5	–	–	–
CoCrFeNiV	19,7	20,0	20,5	20,2	–	19,7	–	–
CoCrFeNiMnV	16,2	17,0	17,2	16,5	16,1	17,0	–	–
CoCrFeNiAlCu	17,1	15,9	16,0	16,7	–	–	16,2	17,4

2.2 Формулы для определения критериев формирования фаз

Для характеризации сплавов в зависимости от их состава (т.е. числа и концентрации составляющих элементов, а также характеристик самих элементов), были использованы следующие параметры:

- энтропия смешения [23]:

$$\Delta S_{смеш} = -R\sum c_i \ln c_i \qquad (16)$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – содержание (ат. %) *i*-того элемента в сплаве;

– энтальпия смешения [24]:

$$\Delta H_{смеш} = \sum 4\omega_{ij} c_i c_j \quad (17)$$

где c_i и c_i – содержание (ат. %) соответственно *i*-того и *j*-того элемента в сплаве, ω_{ij} – зависящий от концентрации параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твердом растворе;

– параметр Ω [25]:

$$\Omega = T_{пл}\Delta S_{смеш}/|\Delta H_{смеш}| \quad (18)$$

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;

– средняя разность атомных радиусов [22]:

$$\delta r = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r_i / r)^2} \quad (19)$$

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 [32]:

$$\delta\chi = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - \chi_i / \bar{\chi})^2} \quad (20)$$

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

– средняя разность в концентрации валентных электронов (КВЭ) [32]:

$$\delta КВЭ = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - КВЭ_i / КВЭ)^2} \quad (21)$$

где c_i – содержание (ат. %) *i*-того элемента в сплаве, $КВЭ_i$ – концентрация валентных электронов *i*-того элемента в сплаве, а $КВЭ = \sum c_i КВЭ_i$ - средняя концентрация валентных электронов сплава;

Такие характеристики составляющих элементов сплавов, как атомный радиус, модуль сдвига, электроотрицательность, концентрация валентных

электронов, температура плавления, а также кристаллическая структура приведены в таблице Табличные значения были выбраны из литературных источников [29].

Таблица 4. Табличные значения были выбраны из литературных источников [29].

Таблица 4 – Атомный радиус, модуль сдвига, электроотрицательность, концентрация валентных электронов, кристаллическая структура и температура плавления составляющих элементов сплава.

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
КВЭ	9	6	8	10	7	5	3	11
Кристалличес кая 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<11 39°C), Смешанная куб. (T<1138°C)	ОЦК	ГЦК	ГЦК

2.3 Механические испытания

2.3.1 Измерение микротвердости

Микротвердость по Виккерсу измеряли с помощью полуавтоматического твердомера Wolpert 402MVD в соответствии с ГОСТ 9450-76. Во время испытаний нагрузка и время выдержки не превышали 300 кгс/мм^2 и 15 сек.

Подготовка поверхности образцов осуществлялось путем шлифовки и последующей полировки. Шлифование осуществляется на плоском основании или на вращающемся круге, на поверхность которого либо наклеена абразивная бумага, либо закреплена зажимным кольцом.

Для получения качественной поверхности микрошлифа, при шлифовании необходимо последовательно переходить от одной наждачной бумаги к другой и т.д. с постепенным уменьшением зернистости. При каждой смене наждачной бумаги шлиф поворачивался на 90^0. После шлифования поверхности образца следует полировка, которая должна устранить риски, оставшиеся от воздействия абразивных частиц. Полировка образцов проводилась с использованием полировочных дисков, DP- суспензий размером абразивных частиц 3 мкм и коллоидно-кремниевой суспензии OP-S с размером абразивных частиц 0.04 мкм. Таким способом была приготовлена поверхность всех образцов для измерения микротвердости и нанотвердости, металлографических исследований на сканирующем электронном микроскопе и рентгеноструктурного анализа, а также для проведения механических испытаний на осадку и растяжение.

Исследование деформационных характеристик сплава системы CoCrFeNiAlCu методом наноиндентирования 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 ±0,04 нм. Нагрузка – 10мН, выдержка 200с. На каждую фазу проводилось по 10 измерений. Образцы крепились на специальный держатель и помещались в наноиндентор за 6 часов до начала испытаний, чтобы стабилизировать температуру образца и индентора, так как в силу высокой чувствительности прибора отличие в температуре даже на полградуса может привести к значительным погрешностям в полученных результатах. Место нанесения отпечатка выбиралось с помощью встроенного оптического микроскопа. Перемещение образцов под микроскоп и в дальнейшем под индентор происходит с помощью моторизованного столика, который управляется компьютером. Анализ нагрузочных кривых проводился по методике Оливера и Фарра.

2.3.2 Испытания на осадку

Механические испытания на осадку проводились с помощью испытательной машины Instron 300LX усилием 30 тонн, оснащенного печью для нагрева до 1200°С. Из слитка были вырезаны образцы размерами 8×8×12 мм. Осадку осуществляли в интервале температур 20-1000°С, со степенью деформации 75% при этом начальная скорость деформации составляла 10^{-3} $с^{-1}$. Подготовка поверхности рабочей части всех образцов осуществлялась по методике, описанной в пункте 2.3.1.

2.3.3 Испытания на растяжение

Механические испытания образцов на растяжение проводилось с помощью испытательной машины Instron 5882. Испытания проводились в интервале температур 20-1000°С со скоростью деформации от 10^{-4} $с^{-1}$ до 10^{-1} $с^{-1}$. Все образцы перед испытанием подвергались полировке. В ходе испытаний были получены кривые напряжение-деформация из которых определялись предел прочности и предел текучести. Для определения механических характеристик листов толщиной менее 0,5 мм были изготовлены пропорциональные образцы с соблюдением всех размерных соотношений по ГОСТ 11701-84. Для определения относительного удлинения на поверхность рабочей части образцов алмазной иглой наносили тонкие поперечные риски. Расстояние между ними измеряли до и после испытания на инструментальном микроскопе Olympus STM 6. Погрешность измерения составляла ±0,5%. На каждую экспериментальную точку испытывали не менее 3-х образцов. Подготовка поверхности рабочей части всех образцов осуществлялась по методике, описанной в пункте 2.3.1.

Для определения соотношения между напряжением течения и скоростью деформации и проведения термоактивационного анализа в работе было использовано соотношение

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^{n}\exp(-Q/RT) \qquad (22)$$

где Q – энергия активации, n – показатель напряжения, A - постоянная чувствительная к механизму деформации, а также R-газовая постоянная. Параметры n и Q были определены с использованием следующих соотношений:

$$n = \left.\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma}\right|_T \quad (23)$$

$$Q = -R\left.\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial (1/T)}\right|_\sigma \equiv nR\left.\frac{\partial \ln \sigma}{\partial (1/T)}\right|_{\dot{\varepsilon}} \quad (24)$$

Для проведения 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.

2.4 Методы структурного анализа

2.4.1 Растровая электронная микроскопия

Микроструктура образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Съемка образцов проводилось в режиме обратно отраженных электронов с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 и Quanta 200 3D оснащенных приставками для энергодисперсионного анализа фирмы EDAX. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кэВ. Подготовка поверхности образцов осуществлялась по методике, описанной в пункте 2.3.1.

Величину среднего размера зерен/частиц d определяли согласно ГОСТ 21073.3-75 по методу подсчета пересечений границ зерен. Величина среднего условного размера зерна $\bar{L}$, вычисленная по формуле (25), принималась за величину среднего размера зерна d.

$$\bar{L} = L/N \quad (25)$$

где $\bar{L}$– средний условный размер зерна; L– длина секущих линий; n – количество пересечений секущей и границ зерен. Расчет проводился на 5 полях зрения, минимальное количество измеренных зерен составило ≈ 1000.

Объемная доля пор и структурных составляющих определялась согласно ГОСТ Р ИСО 9042-2011 ручным методом с использованием точечной

измерительной сетки. Метод заключается в наложении точечной сетки на данной количество полей исследуемой поверхности, подсчете числа точек сетки, находящихся в структурной составляющей, и последующем вычислении ее объемной доли. Объемная доля вычислялось по формуле:

$$Vv = \overline{P}p = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} Pp(i) \quad (26)$$

где n – количество исследованных полей; $\overline{P}p$ – среднее арифметическое значение Pp(i);

$Pp(i) = \frac{Pi}{Pт}$ – доля точек сетки, находящихся в рассматриваемой структурной составляющей на i-м поле; Pi – подсчет точек на i-м поле; Pт – полное число точек сетки. Общее количество точек составило ≥4000 точек. Подсчет проводился на 5 полях зрения.

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования тонкой структуры использовали просвечивающей электронный микроскоп JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и оснащенный приставкой для локального химического анализа. Для изготовления фольг на просвечивающий электронный микроскоп из исследуемых образцов были вырезаны тонкие пластины толщиной 300 мкм. После механической шлифовки до толщины 90-100 мкм, фольги утонялись на приборе «Dimpling model 200» фирмы «Fischione» до толщины 30-40 мкм. Далее образцы помещались под ионную пушку «Ion Milling model 1010» фирмы «Fischione», где, под определенными углами наклона и при их вращении на 360°, осуществлялось финальное утонение фольги ионным пучком. До образования отверстия образец утонялся под углом наклона 11°, после - 9°, в течение 20-30 мин. Напряжение и ток ионного пучка во время подготовки образцов составляли 5 кВ и 5 мкА соответственно.

2.4.3 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурных дифрактометр Rigaku Ultima-IV был использован для идентификации кристаллической структуры, съемку проводили с использованием излучения Cu Kα в диапазоне углов от 5 до 120°. Подготовка поверхности образцов осуществлялось по методике, описанной в пункте 2.3.1.

2.5 Термическая обработка

Сплав системы CoCrFeNiAlCu подвергался гомогенизации при температуре 960°C в течение 50 ч в воздушной среде. Температура гомогенизации была выбрана на основании дифференциально-термического анализа, по результатам, которого было выявлено присутствие экзотермического пика при температуре около 1115ºC. По литературным источникам данный пик соответствует температуре плавления медной междендритной прослойке [42]. Поэтому, для достижения наибольшей скорости диффузии была выбрана температура отжига немного ниже температуры экзотермического пика в интервале 0,8-0,9$T_{пл}$[104]. Сплавы систем CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV гомогенизировали при температуре 1000°C в течение 24 часов в вакууме. Предварительно до отжига образцы были запаяны в вакуумную (10^{-2} Торр) кварцевую трубку, заполненную титановой стружкой способствующей удалению остаточного кислорода. Все заготовки охлаждались в воздушной среде. Размеры заготовок составляли 50x10x15 мм. В качестве оборудования была использована печь электросопротивления фирмы Nabertherm.

2.6 Деформационная обработка

В данной работе использовалась всесторонняя ковка, которая хорошо себя зарекомендовала при обработке малопластичных сплавов и прокатка, являющаяся одним из простых и эффективных методов повышения прочностных свойств пластичных материалов.

Гомогенизированная заготовка из сплава системы CoCrFeNiAlCu ∅45 мм и высотой 35 мм была подвергнута всесторонней ковке при температуре 950ºC. Для

деформации применялся гидравлический пресс DEVR 4000 с максимальной нагрузкой 0,4 МН, оборудованный радиальной печью. Скорость деформации составляла 1 мм/с, а суммарная степень деформации ~ 1000%. При выборе температуры всесторонней ковки использовали данные полученные в результате высокотемпературной осадки литых образцов. Суммарная степень деформации была выбрана путем исследования микроструктуры при разных степенях деформации.

Сплав CoCrFeNiMn был подвергнут прокатке при комнатной температуре на двухвалковом стане. Степень обжатия заготовки (5x10x20 мм) при каждом проходе составляла 4-6 % от толщины. Направление прокатки не изменялось. Методом прокатки были получены образцы с разными степенями деформации (5, 25, 40, 80%).

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

По литературным данным сплавы на базе системы CoCrFeNi являются одними из наиболее привлекательных высокоэнтропийных сплавов. Интересны они тем, что добавление в 4-х компонентный сплав CoCrFeNi различных элементов приводит к формированию структуры твердого раствора [7, 28]. Помимо этого сплавы обладают хорошей комбинацией свойств [27]. Кроме того, исследование влияния легирования сплава CoCrFeNi различными элементами дает возможность определить критерии, позволяющие предсказать формирование той или иной структуры при кристаллизации многокомпонентных сплавов. Несколько забегая вперед отметим, что в процессе исследования сплавов в литом и гомогенизированном состояниях не было выявлено принципиального отличия в их структуре. Поэтому в частных выводах и заключении по диссертации для упрощения в понимании результатов при оценке структуры был использован термин – исходное состояние (исходная структура).

3.1 Изучение микроструктуры ВЭСов на основе системы CoCrFeNiX в литом состоянии

Высокоэнтропийные сплавы CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в литом состоянии были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Результаты анализа представлены на Рисунок 21. Сплав системы CoCrFeNi имеет однофазную структуру с ГЦК решеткой с периодом решетки a=3,577 Å. Добавление Mn в сплав приводит к увеличению периода решетки до a=3,602 Å, сохраняя при этом структуру твёрдого раствора и тип решетки. По сравнению с 4-х компонентным сплавом, рентгенограмма сплава с Mn показывает только три пика (111), (200) и (311), вероятно это связано с формированием в данном сплаве очень крупных зерен после кристаллизации. В

сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV формируется смешанная структура, состоящая из фазы с ГЦК решеткой и σ–фазы с тетрагональной решеткой. Периоды ГЦК решеток в сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV составляют a=3,593Å и a=3,612Å, соответственно. Параметр решетки σ – фазы в сплаве CoCrFeNiV соответствует a=8,794Å и c=4,566Å, а в сплаве CoCrFeNiMnV – a=8,826Å и c=4,578Å.

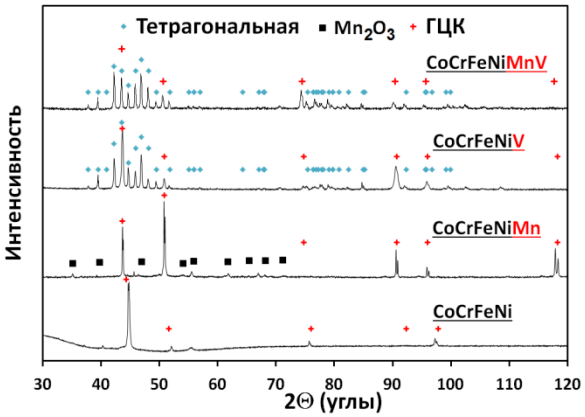


Рисунок 21 – Дифрактограммы сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV в литом состоянии.

Результаты исследования литой структуры сплава системы CoCrFeNiAlCu методом РСА (Рисунок 22) показали, что легирование Al и Cu оказывает существенное влияние на структуру 4-х компонентного сплава.

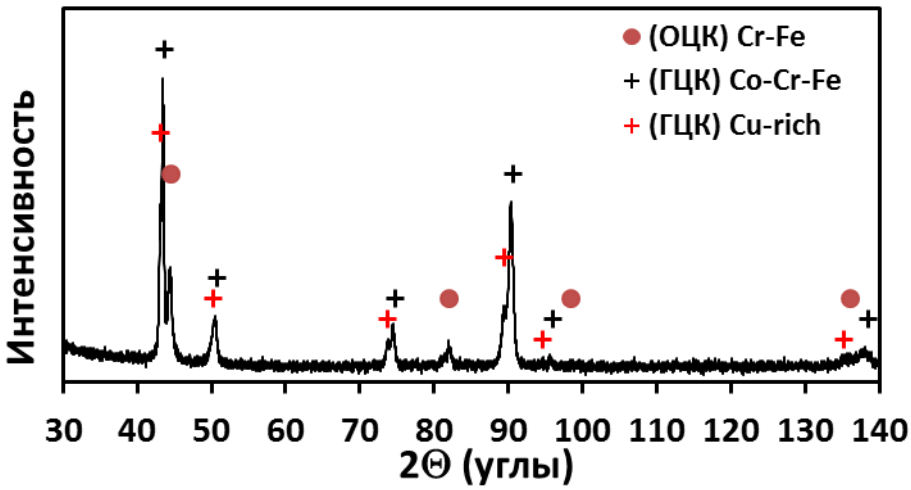


Рисунок 22 – Дифрактограмма литого сплава CoCrFeNiAlCu.

Добавление Al и Cu приводит к формированию многофазной структуры состоящей из 2-х ГЦК фаз отличающихся периодами решеток и ОЦК фазы. Периоды решеток ГЦК фаз соответствуют a=3,629Å и a=3,601Å, а ОЦК фазы –

a=2,876Å. Исходя из литературных данных, можно предположить, что ГЦК фаза с параметром решетки a=3,629Å является Cu-rich фазой, соответствующей междендритной прослойке [2, 42].

Микроструктура литых многокомпонентных сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV и CoCrFeNiAlCu представлена на Рисунок 23. Химический состав сплавов представлен в Таблица 5.

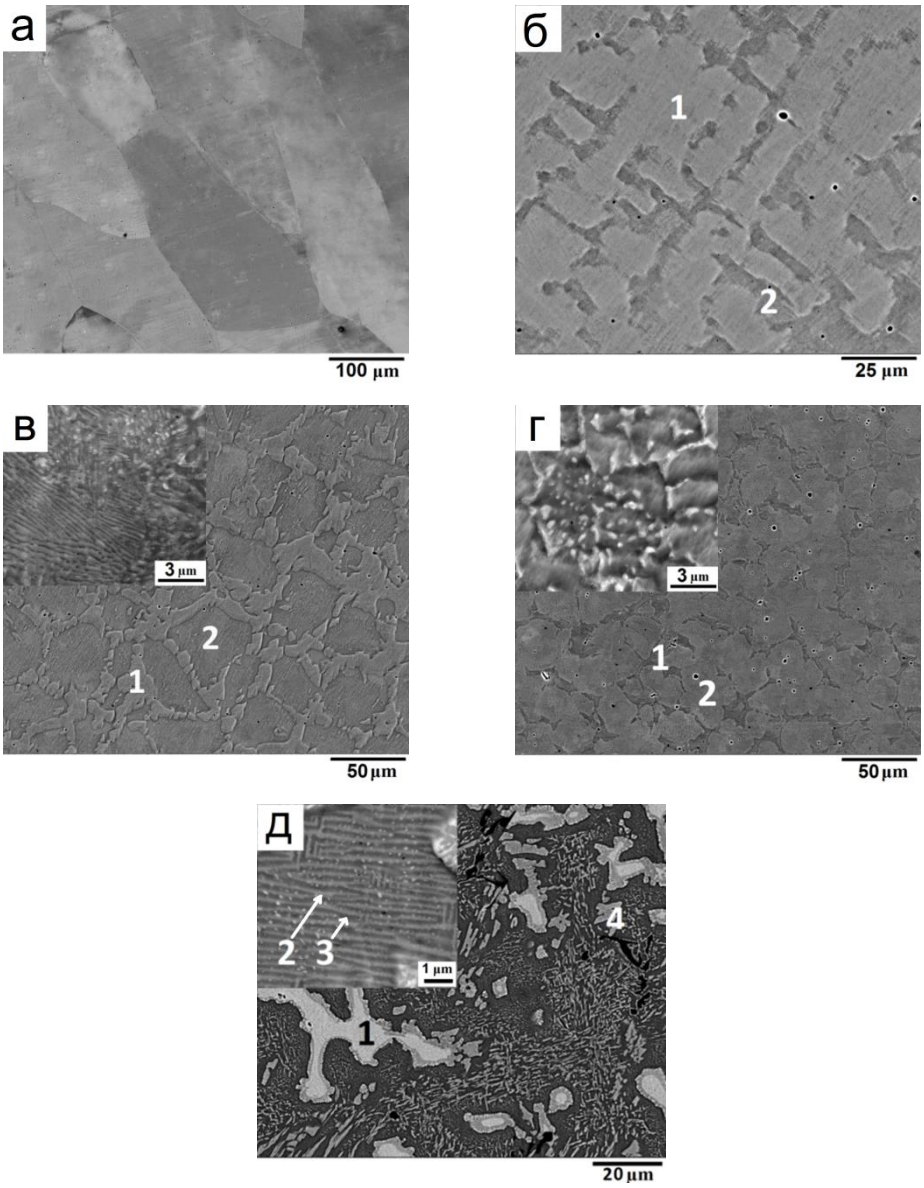


Рисунок 23 – Микроструктура сплавов в литом состоянии (а) CoCrFeNi, (б) CoCrFeNiMn, (в) CoCrFeNiV, (г) CoCrFeNiMnV, (д) CoCrFeNiAlCu. Структурные составляющие обозначены цифрами. Химический состав сплавов приведен в Таблица 5.

Исследование показало, что сплав системы CoCrFeNi состоит из крупных удлиненных зерен со средней шириной 100-150 мкм и средней длиной 200-300 мкм. Добавление Mn в 4-х компонентный сплав приводит к образованию дендритной ликвации. По результатам ЭДС анализа дендритные области (точка 1, Рисунок 23б) в литом сплаве CoCrFeNiMn отличаются повышенным содержанием элементов с высокой температурой плавления Co, Cr и Fe. Противоположно этому междендритные прослойки (точка 2) обогащены легкоплавкими элементами Ni и Mn (Таблица 5). Средний размер зерен составляет 300-400 мкм. Стоит отметить, что в сплаве наблюдаются черного цвета выделения размером около 5-7 мкм. По литературным данным эти выделения являются оксидами (Mn_2O_3), что подтверждается данными РСА Рисунок 21). Микроструктура сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV (Рисунок 23в,г) значительно отличается от описанных выше. В ходе исследования были обнаружены более сложные структурные составляющие. Внутренняя часть зерен сплавов в литом состоянии подобна эвтектоидной структуре. Зерна разделены толстыми слоями второй фазы. Установлено, что в сплаве CoCrFeNiV зерна обогащены Cr и V (точка 2), а фаза, выделившаяся по их границам (точка 1) содержит повышенное количество Co, Fe и Ni (Таблица **5**). В сплаве CoCrFeNiMnV фаза, расположенная по границам зерен, не формируется в виде непрерывной «сетки» и обогащена Ni и Mn, а выделения расположенные внутри зерен крупнее по сравнению с подобными выделениями в сплаве CoCrFeNiV. Анализ структуры эвтектоидного типа сплава CoCrFeNiV (вставка на Рисунок 23в с высоким увеличением) показал, что она состоит из пластин светлого цвета и прослоек темного цвета. В сплаве CoCrFeNiMnV микроструктура эвтектоида иная: выделения светлой фазы преимущественно равноосные. По данным ЭДС анализа состав прослоек идентичен фазе, расположенной по границам зерен. Средний размер зерен сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV (измерено среднее расстояние между фазами расположенными вдоль границ зерен) составляет 30 мкм и 20мкм, соответственно.

Таблица 5 – Химический состав сплавов в литом состоянии.

Элемент, ат. %	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V

Составляющие		CoCrFeNi					
1	Зерно	24.7	25.3	25.2	24.8	-	-
		CoCrFeNiMn					
1	Дендрит	21.0	21.8	22.1	16.7	16.4	-
2	Междендритная прослойка	16.8	17.0	16.7	22.9	26.6	-
		CoCrFeNiV					
1	Фаза на границах зерен	20.9	17.0	19.4	24.4	-	18.3
2	Внутренняя часть зерен	18.9	22.1	20.0	17.8	-	21.2
		CoCrFeNiMnV					
1	Фаза на границах зерен	16.1	12.6	15.5	22.7	19.1	14.0
2	Внутренняя часть зерен	16.3	18.0	17.4	15.6	15.5	17.2
		CoCrFeNiAlCu					
		Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	Междендритная прослойка	13.48	2.52	4.6	5.06	12.48	61.87
2	Серая фаза в модулированной составляющей структуры	18.35	20.23	19.32	18.09	16.60	7.42
3	Темная фаза в модулированной составляющей структуры	23.30	14.47	16.28	17.56	18.57	9.82
4	Пластины	12.66	18.55	22.31	20.21	14.35	11.93

В ходе исследования сплавов с помощью ПЭМ были получены дополнительные результаты о тонкой структуре сплавов (Рисунок 24; Таблица 5). Установлено присутствие в сплаве CoCrFeNi только одной ГЦК структуры (Рисунок 24) с номинальным химическим составом (Таблица 5). Дендриты и междендритные прослойки сплава системы CoCrFeNiMn имеют одинаковую ГЦК решетку. Методом ЭДС анализа были обнаружены небольшие вариации химического состава в ГЦК фазе сплава CoCrFeNiMn (Таблица 5). Микроструктура сплавов систем CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV имеют схожие черты (Рисунок 24в; Рисунок 24г). Фаза на границах зерен была определена как фаза с ГЦК кристаллической решеткой. Внутри зерен пластины и равноосные частицы определены как ГЦК фаза. Эти частицы обеднены Cr и V, но обогащены Ni (и Mn, в сплаве содержащем Mn). Матричная фаза, т.е. прослойки между частицами ГЦК фазы, имеет тетрагональную структуру и определена как σ–фаза. Сигма фаза обогащена Cr и V, но обеднена Ni (и Mn, в сплаве содержащем Mn).

Сложная структура V – содержащих сплавов является результатом кристаллизации и твердорастворных превращений. Исходя из анализа

полученных данных, можно предложить возможный сценарий образования структуры в литых V-содержащих сплавах. Кристаллизация, скорее всего, начинается с образования фазы, которая является предшественником эвтектоидной структуры. Возможно, эта фаза имеет ОЦК структуру, аналогично высокотемпературному δ ферриту в сталях. Оставшаяся жидкая фаза затвердевает в виде прослоек между зерен первичной фазы и имеет ГЦК кристаллическую структуру. При дальнейшем снижении температуры высокотемпературная ОЦК фаза претерпевает эвтектоидное превращение в результате чего формируется смесь из σ - фазы и ГЦК фазы. Аналогичное превращение наблюдается в дуплексных сталях [105].

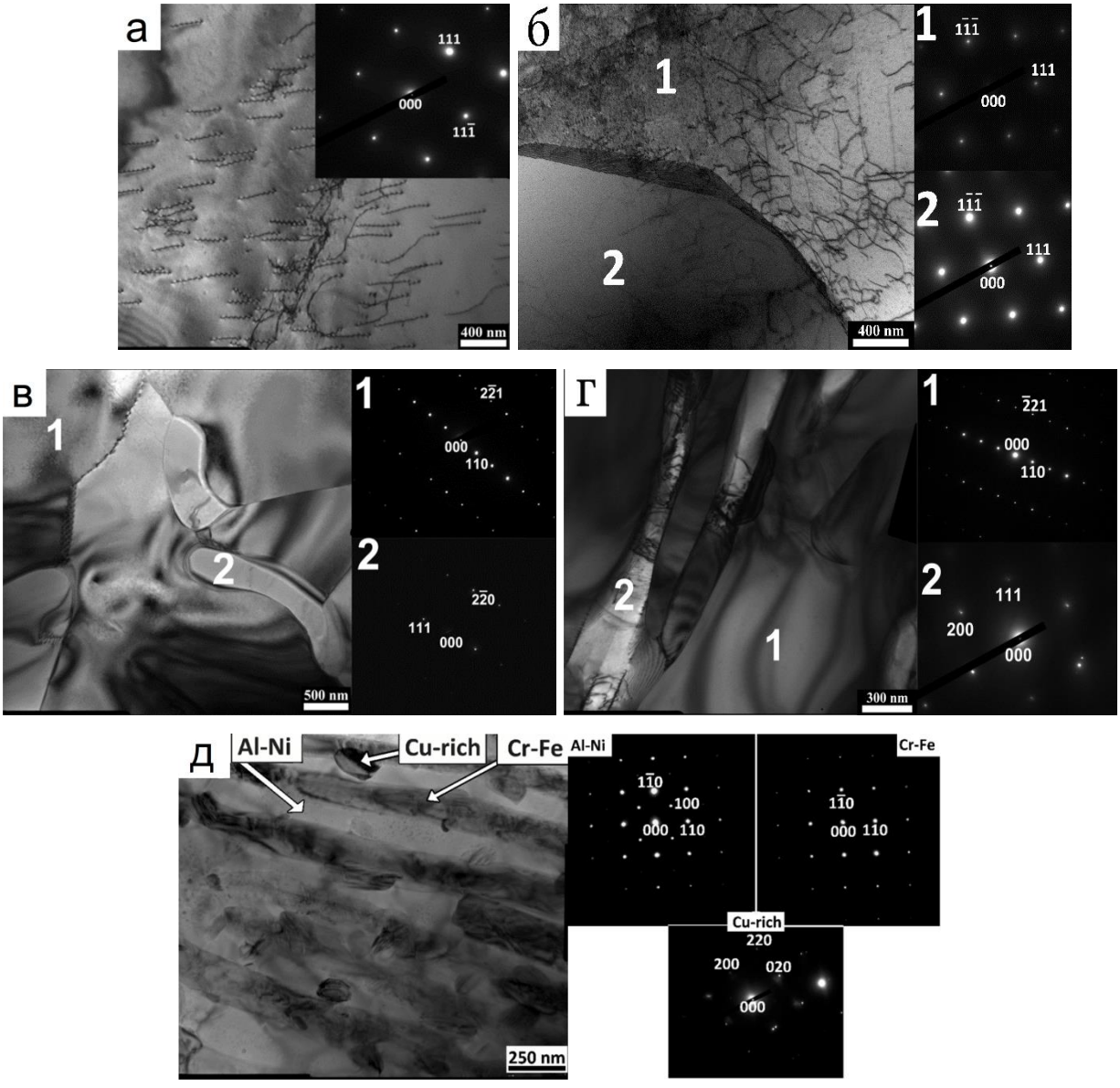


Рисунок 24 – ПЭМ изображения микроструктуры исследуемых сплавов в литом состоянии (а) CoCrFeNi, (б) CoCrFeNiMn, (в) CoCrFeNiV, (г) CoCrFeNiMnV, (д) CoCrFeNiAlCu и микродифракции из выбранных областей. Различные структурные составляющие обозначены номерами; их химический состав и тип кристаллической решетки представлены в Таблица 6.

Исследование микроструктуры сплава CoCrFeNiAlCu показало, что сплав имеет сложную дендритную структуру (Рисунок 23д), очевидно, сформировавшуюся в результате превращений при затвердевании сплава. В основном, большую часть дендритов занимает модулированная структура (точка 2 и 3, Рисунок 23д), представленная двумя различными фазами со средней толщиной пластин 100 нм. В сплаве присутствует светлая, междендритная прослойка (точка 1, Рисунок 23д) содержащая большое количество Cu (62 ат.%) (Таблица 5). Кроме того, встречаются пластины (точка 4, Рисунок 23д) различных размеров, но одинаковые по химическому составу. Методами СЭМ, ПЭМ и РСА определены в сплаве CoCrFeNiAlCu 4 фазы, к которым относится обогащенная медью фаза с упорядоченной ($L1_2$) ГЦК структурой (точка 1 на Рисунок 23д; Таблица 6), упорядоченная фаза, имеющая B2 кристаллическую решетку с преимущественным содержанием Al и Ni (точка 2 на Рисунок 23д; Таблица 6), обогащенная Cr и Fe (точка 2 на Рисунок 23д; Таблица 6) неупорядоченная фаза с ОЦК решеткой и упорядоченная фаза с преобладающей концентрацией Co, Cr и Fe, имеющая ГЦК ($L1_2$) структуру (точка 4 на Рисунок 23д; Таблица 6). Далее в работе эти фазы будут обозначаться как Cu-rich, Al-Ni, Cr-Fe и Co-Cr-Fe. Объемная доля фаз в сплаве разная: доля медной фазы составляет 12%, смеси фаз Al-Ni и Cr-Fe – 43%, а фазы Co-Cr-Fe – 45%. Стоит отметить, что в модулированной структуре присутствуют мелкие сферические частицы, содержащие около 65 ат.% меди. Частицы имеют такую же кристаллическую решетку, что и Cu-rich фаза.

Таблица 6 – Химический состав и тип кристаллической решетки структурных составляющих сплавов в литом состоянии. Данные, полученные с помощью ПЭМ. Параметры решеток и элементный состав всех фазы приведены в Таблица 6.

Элемент, ат. %				Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V
№	Составляющие	Кристаллическая структура/ период решетки (Å)		CoCrFeNi					
1	Зерна	ГЦК / 3,577		24,7	25,3	25,2	24,8	-	-
				CoCrFeNiMn					
1	Дендрит	ГЦК / 3,602		20,1	22,8	21,7	17,6	17,9	-
2	Междендритная прослойка	ГЦК / 3,602		18,3	21,1	18,1	19,1	23,4	-
				CoCrFeNiV					
1	Матрица	Тетрагональная (D8b) / a=8,794, c=4,566		18,4	24,9	19,1	15,2	-	22,3
2	Частица	ГЦК / 3,593		20,7	17,8	21,2	23,1	-	17,2
				CoCrFeNiMnV					
1	Матрица	Тетрагональная (D8b) / a=8,826, c=4,578		16,3	19,1	15,4	16,2	14,0	18,9
2	Частица	ГЦК / 3,612		18,0	14,1	17,3	17,6	19,6	13,4
				CoCrFeNiAlCu					
	Фаза		Объемная доля	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	Cu-rich	ГЦК ($L1_2$)/3,629	12	13,5	2,5	4,6	5,0	12,5	61,9
2	Al-Ni	B2/2,876	43	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 ($L1_2$)/3,601	45	5,1	24,7	26,4	22,5	13,2	8,0

Таким образом, исследование сплавов методами РСА, СЭМ, ПЭМ совместно с ЭДС анализом позволило определить, что сплавы CoCrFeNi и CoCrFeNiMn имеют однофазную структуру, состоящую из простых неупорядоченных твердых растворов замещения с ГЦК решеткой. Добавление V приводит к формированию структуры, состоящей из тетрагональной σ – фазы и ГЦК фазы. В сплаве CoCrFeNiAlCu формируется более сложная 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.

3.2 Исследование микроструктуры ВЭСов на основе системы CoCrFeNiX в гомогенизированном состоянии

Рентгенограммы гомогенизированных сплавов представлены на Рисунок 25. Никаких существенных изменений по сравнению с литым состоянием обнаружено не было. Отожженные сплавы систем CoCrFeNi и CoCrFeNiMn имеют однофазную ГЦК структуру, а сплавы CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV по-прежнему состоят из двух фаз: ГЦК и σ-фаза. Однако, после отжига наблюдается изменение периода решеток этих фаз. ГЦК фазы сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV имеют периоды решеток a = 3,568 Å, a = 3,595 Å, a = 3,595 Å, a = 3,610 Å, соответственно. Тетрагональная σ – фаза в сплаве CoCrFeNiV имеет параметры решеток a = 8,823 Å и c = 4,577 Å, а в сплаве CoCrFeNiMnV - a= 8,290 Å и c = 4,576 Å.

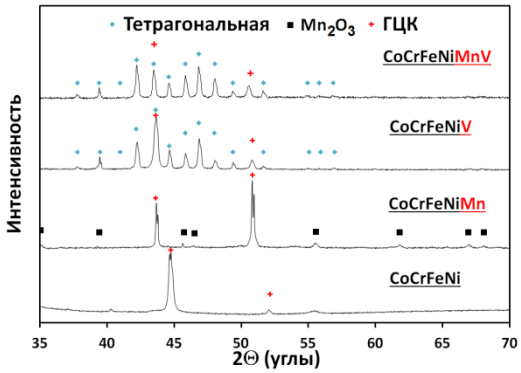


Рисунок 25 – Дифрактограммы сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiMn, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV после гомогенизации.

Микроструктура сплавов после гомогенизационного отжига представлена на Рисунок 26. Сплав системы CoCrFeNi показал себя стабильным при высоких температурах, гомогенизация привела только к изменению формы зерен от

удлиненной к более равноосной и уменьшению периода решетки. Средний размер зерен 200 мкм.

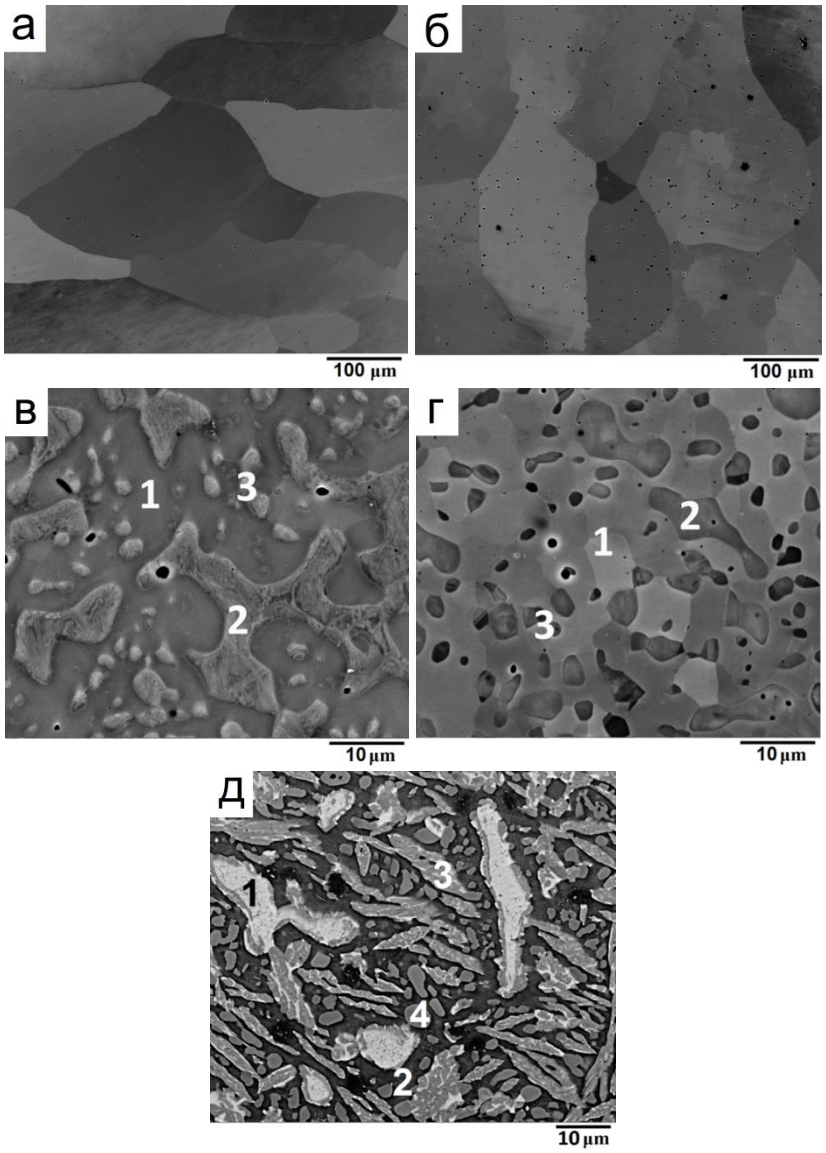


Рисунок 26 – Микроструктура сплавов после гомогенизации: а) CoCrFeNi, б) CoCrFeNiMn, в) CoCrFeNiV, г) CoCrFeNiMnV и д) CoCrFeNiAlCu. Различные структурные составляющие обозначены цифрами, и их химический состав приведен в Таблица 7.

Гомогенизация сплава CoCrFeNiMn привела к устранению дендритной ликвации. Вероятно, увеличение температуры способствовало повышению скорости диффузии, вследствие этого наблюдалось исчезновение дендритной ликвации. Средний размер зерен после гомогенизации равен 180 мкм. Наличие

дендритной ликвации в литом состоянии и ее устранение после отжига коррелирует с выводами Кантора [28] и Отто [7].

Исследование структуры сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV после гомогенизации показало, что отжиг оказывает существенное влияние на морфологию микроструктуры. ГЦК фаза, выделившаяся вдоль границ зерен, сохраняется, но вместо непрерывной “сетки”, как в литом состоянии, после отжига наблюдаются отдельные крупные частицы неправильной формы. Среднее расстояние между ними остается равной значению в литом состоянии. ГЦК частицы внутри зерен σ фазы также становятся заметно крупнее по сравнению с литым состоянием и приобретают достаточно равноосную форму. Очевидно, ГЦК частицы сфероидизируются и коагулируют в ходе отжига. После отжига объемная доля ГЦК частиц в сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV составила 41% и 27%, соответственно. Элементный состав сплавов после гомогенизации представлен в таблицеТаблица 7.

Таблица 7 – Химический состав структурных составляющих сплавов после гомогенизации, представленных на Рисунок 26. Данные получены с помощью СЭМ.

Элемент, ат.%		Co	Cr	Fe	Ni	Mn	V
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	Грубые 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	Грубые 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
		CoCrFeNiAlCu					
	Составляющие	Co	Cr	Fe	Ni	Al	Cu
1	Междендритная прослойка	10,8	1,6	2,6	3,2	9,3	72,6
2	Матрица	32,3	4,4	10,5	15,9	28,1	8,8

3	Грубые частицы	6,8	21,9	25,3	22,3	13,0	10,8
4	Мелкие частицы	3,3	46,4	23,6	19,0	5,4	2,2

Исследование микроструктуры образцов сплава CoCrFeNiAlCu после гомогенизационного отжига показало, что в результате отжига в сплаве происходят значительные изменения, а именно коагуляция и сфероидизация модулированной структуры и повышение содержания меди в междендритной обогащенной медью фазе.

Исходя из анализа данных, были сделаны следующие выводы: (1) сплав CoCrFeNi стабилен при высоких температурах, гомогенизация приводит лишь к изменению формы зерен и периода решетки; (2) гомогенизация сплава CoCrFeNiMn приводит к исчезновению дендритной ликвации; (3) гомогенизационный отжиг сплавов не изменяет фазовый состав, но существенно влияет на морфологию фаз; (4) гомогенизация сплава CoCrFeNiAlCu приводит к коагуляции и росту структурных составляющих. При этом изменяется морфология фаз без изменения фазового состава.

3.3 Анализ формирующейся при кристаллизации структуры с использованием правил Юм-Розери и термодинамических параметров

По литературным данным, а также исходя из полученных результатов, высказанные ранее предположения о том, что ВЭСы состоят из неупорядоченных твердых растворов замещения, благодаря высокой энтропии смешения, которая препятствует образованию упорядоченных или интерметаллидных фаз, подтверждаются не во всех случаях. Так, из исследованных в данной работе сплавов, максимальной энтропией смешения обладают 6-компонентные сплавы CoCrFeNiMnV и CoCrFeNiAlCu - $\Delta S_{смеш}$=14,9 Дж/моль*К. В указанных сплавах наблюдалась многофазная структура, присутствовали упорядоченные и интерметаллидные фазы. При этом, в четырехкомпонентном сплаве CoCrFeNi с минимальной $\Delta S_{смеш}$=11,5 Дж/моль*К наблюдалась однофазная структура на основе твердого раствора. Очевидно, это указывает на то, что фазовый состав

ВЭСов определяется не только энтропией смешения, но и характеристиками составляющих элементов сплавов.

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 Ω. В Таблица 8 приведены вычисленные значения этих параметров для исследованных сплавов. Имеется определенная корреляция с изменениями структуры в зависимости от легирования сплавов. Видно, что параметр δr постепенно возрастает с усложнением структуры, наибольшее значение получено в сплаве CoCrFeNiAlCu, имеется подобная зависимость и в отношении параметра δКВЭ. Однако, в изменении всех остальных параметров какой-либо закономерности не обнаружено. В работах [22, 25] 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 σ – фазы. Очевидно, что для адекватного предсказания фазового состава в сплавах CoCrFeNi(Mn,V) необходимо использовать другие подходы.

Таблица 8 – Рассчитанные параметры δr, $\Delta H_{смеш}$, $\Delta S_{смеш}$, Ω, КВЭ, δχ, и δКВЭ исследуемых сплавов.

Сплав	δr %	$\Delta H_{смеш}$, кДж/моль	$\Delta S_{смеш}$, Дж/моль·К	Ω	КВЭ	Δχ, %	δКВЭ, %
CoCrFeNi	1,2	-3,75	11,53	5,75	8,25	5,31	17,9
CoCrFeNiMn	1,1	-4,16	13,38	5,79	8,00	7,8	17,7
CoCrFeNiV	2,8	-8,96	13,38	2,89	7,60	6,5	24,4
CoCrFeNiMnV	2,6	-7,5	14,9	3,70	7,50	7,8	22,8
CoCrFeNiAlCu	6,5	-4,78	14,9	5,06	7,83	6,3	34,1

В связи с этим было предложено использование подхода [34, 33], основанного на расчете локальных искажений, возникающих около атомов определенного сорта, введенных в твердый раствор для оценки причин дестабилизации кристаллической решетки и образования аморфной структуры. 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* ≠ *i*). Тогда изменение межатомных расстояний, δr$_i$, вокруг элемента *i* оценивается как среднее разница атомного радиуса этого элемента с соседями:

$$\delta r_i = \frac{13}{12}\sum c_j \delta r_{ij} \qquad (27)$$

где $\delta r_{ij} = 2(r_i - r_j)/(r_i + r_j)$ это разница атомных радиусов. Рассчитанные значения δr$_i$ для различных элементов в исследуемых сплавах приведены в Таблица 8.

Таблица 9 – Рассчитанные локальные искажения решетки (δr$_i$, %) 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 Таблица 9 показано, что в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn максимальные изменения межатомных расстояний возникают около атомов Cr – δr –1,9% и 1,7%, соответственно. В сплавах CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV максимальные изменения межатомных расстояний возникают около атомов V – δr – 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 $|\delta r_{кр}| = 3{,}8\%$ [34]. 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 локальных изменений межатомного расстояния было показано, что образование σ – фазы в сплавах с V и сложной многофазной структуры в сплавах с Al и Cu обусловлено высокими искажениями ГЦК решетки около атомов V и Al, приводящими к ее дестабилизации.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что микроструктура высокоэнтропийных сплавов может состоять как из одних 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. Результаты исследований механических свойств сплавов на основе CoCrFeNi в литом и гомогенизированном состояниях представлены в главе 4.

Выводы по главе 3

В ходе исследования микроструктуры высокоэнтропийных сплавов на основе системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) в литом и гомогенизированном состояниях было выявлено, что структура сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn

состоит из твердых растворов с ГЦК фазой, тогда как добавление V приводит к формированию структуры, состоящей из тетрагональной σ – фазы и ГЦК фазы. В свою очередь добавление таких элементов как Al и Cu способствует образованию многофазной структуры, состоящей из 4 фаз: упорядоченной типа $L1_2$ фазы обогащенной Cu; разупорядоченной ОЦК фазы с преимущественным содержанием Cr и Fe; упорядоченной B2 фазы с преимущественным содержанием Al и Ni; упорядоченной $L1_2$ фазы, обогащенной Co, Cr и Fe. Гомогенизация сплавов ведет к незначительным изменениям, а именно, сплавы на основе твердого раствора претерпевают изменение формы зерен и устранение дендритной ликвации в сплаве CoCrFeNiMn, тогда как в V – содержащих сплавах наблюдается сфероидизация и коагуляция мелких выделений внутри дендритов. В сплаве CoCrFeNiAlCu тоже наблюдается сфероидизация и коагуляция, но уже модулированной структуры, а также увеличение концентрации меди в Cu – rich фазе и выделение ее в других фазах.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

Как было показано в главе 3, 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, σ – фазы, а Al и Cu к сложной многофазной структуре. Формирование структуры твердого раствора с ГЦК решеткой в сплавах CoCrFeNi и CoCrFeNiMn предполагает получение в них высоких пластических свойств. В частности, недавние исследования [27, 82] сплава CoCrFeNiMn подтверждают это. В сплавах легированных V можно ожидать снижения пластичности из-за образования твердой и хрупкой σ – фазы, как это наблюдается в сталях [106, 107]. 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 [64] – 5%, а в работе [108] приводится значение 20%. Между тем отсутствие достаточных микроструктурных данных не позволяет установить причины такого различия. В связи с этим, представляет интерес исследование механических свойств этих сплавов в литом состоянии и после термической обработки.

4.1 Исследование механических свойств сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в литом и гомогенизированном состояниях

Измерение микротвердости сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn показало, что базовый сплав имеет микротвёрдость 140 HV, а сплав с Mn – 170 HV. Гомогенизационный отжиг не оказывает влияния на твердость сплава CoCrFeNi (134 HV) в отличие от 5-ти компонентного, в котором наблюдается снижению твердости до 136 HV, что вероятно связано с устранением дендритной ликвации.

Диаграммы деформации сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn в литом состоянии, полученные в ходе испытаний на растяжение при комнатной температуре, представлены на Рисунок 27.

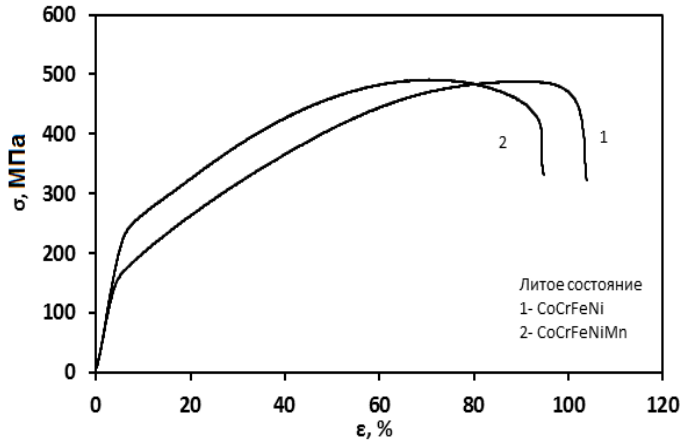


Рисунок 27 – Кривые напряжения – деформация полученные в ходе испытаний на растяжение литых сплавов 1) – CoCrFeNi, 2) – CoCrFeNiMn.

Таблица 10 – Механические свойства литых сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn.

Сплав	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ,%
CoCrFeNi	140	488	83
CoCrFeNiMn	215	491	71

Сплавы демонстрируют очень высокую пластичность: относительное удлинение δ=83% и 68% (Рисунок 27; Таблица 10). Предел текучести и предел прочности сплава CoCrFeNi равен $\sigma_{0.2}$=140 МПа и $\sigma_в$ =488 МПа, а для сплава CoCrFeNiMn $\sigma_{0.2}$=215 МПа и $\sigma_в$ =491 МПа. Гомогенизация сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn приводит к некоторому уменьшению прочности в обоих сплавах, более заметное наблюдается в сплаве CoCrFeNiMn (Рисунок 28; Таблица 11). Предел прочности и предел текучести сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn были равны 458 МПа, 130 МПа и 443 МПа, 140 МПа, соответственно, а относительное удлинение 87% и 68%. После гомогенизации 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 9).

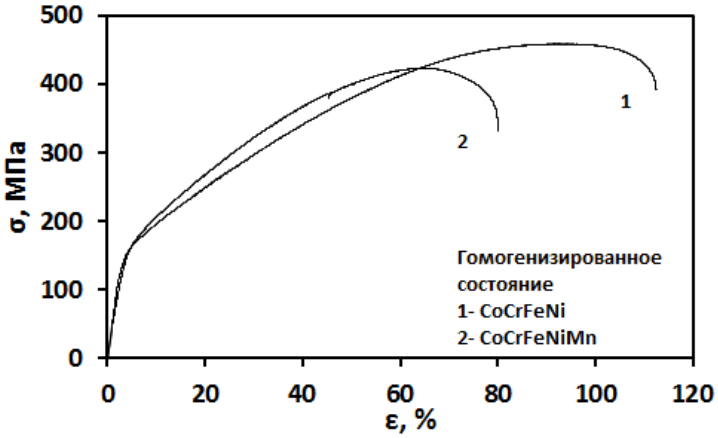


Рисунок 28 – Кривые напряжение – деформация, полученные в ходе испытаний на растяжение гомогенизированных сплавов 1) – CoCrFeNi, 2) – CoCrFeNiMn

Таблица 11 – Механические свойства гомогенизированных сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn.

Сплав	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ,%
CoCrFeNi	130	458	87
CoCrFeNiMn	140	443	68

4.2 Исследование механических свойств сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в литом и гомогенизированном состояниях

Легирование V сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn приводит к значительному повышению твердости. Микротвердость литого сплава CoCrFeNiV составляет 524 HV, а в CoCrFeNiMnV - 650HV, тогда как в CoCrFeNi – 140 HV, а в CoCrFeNiMn - 170 HV. Существенное повышение микротвердости по сравнению с не легированными сплавами связано с образованием в структуре σ – фазы, а заметная разница между CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV – ее объемной долей, 57% и 71%, соответственно.

Гомогенизационный отжиг не существенно влияет на микротвердость сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV. В сплаве CoCrFeNiV микротвердость увеличилось на 62 HV до 587 HV, а в CoCrFeNiMnV изменение в пределах ошибки - 636 HV (Таблица 12). Укрупнение частиц σ – фазы при отжиге позволило определить их твердость (Таблица 12). При оценке микротвердости в обоих сплавах получены примерно одинаковые значения ~1000 HV. Эта величина близка значению микротвердости 940 HV, приведенной в работе [107]. Твердость ГЦК фазы в сплавах немного выше по сравнению со сплавами без V. Вероятно, это связано с твердорастворным упрочнением сплавов, а также высокой плотностью дислокации в ГЦК фазе. Кроме того, исследование тонкой структуры выявило присутствие двойников отжига в ГЦК фазе.

Таблица 12 – Микротвердость исследуемых сплавов в гомогенизированном состоянии.

Микротвердость, HV			
Сплав	Общая	σ - фаза	ГЦК
CoCrFeNiV	587±17	1002±56	414±27
CoCrFeNiMnV	636±23	1025±63	383±14

В работе были проведены механические испытания на растяжение V – содержащих сплавов в литом и гомогенизированном состояниях. Сплавы в обоих состояниях при комнатной температуре хрупкие, образцы в ходе испытания разрушились в упругой области. Напряжения разрушения сплава CoCrFeNiV 311 МПа и 330 МПа, а сплава CoCrFeNiMnV 90 МПа и 62 МПа, соответственно, в литом и гомогенизированном состояниях.

Помимо испытаний на растяжение были выполнены испытания на сжатие гомогенизированных сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV. Для сравнения были испытаны образцы CoCrFeNi. Кривые напряжения – деформация приведены на Рисунок 29. Механические свойства представлены в Таблица 13.

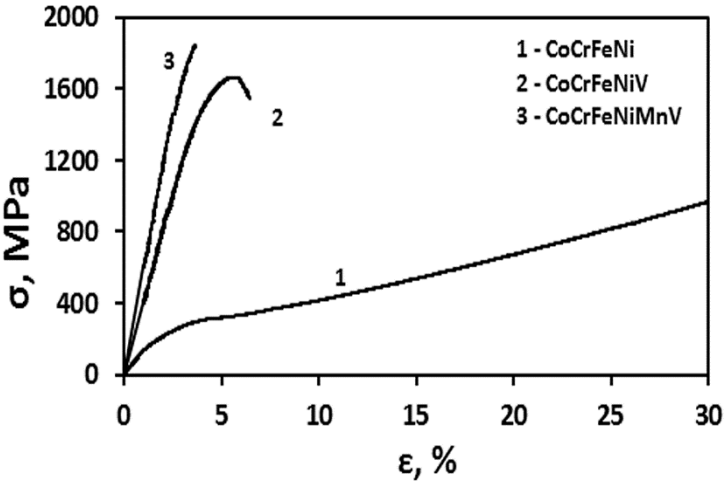


Рисунок 29 – Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе испытаний на сжатие гомогенизированных сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV.

Таблица 13. Механические свойства на сжатие сплавов CoCrFeNi, CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV в гомогенизированном состоянии.

Сплав	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	ε,%
CoCrFeNi	190	-	-
CoCrFeNiV	1435	1665	2.5
CoCrFeNiMnV	1660	1845	0.5

Сплавы CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV показывают высокие значения предела текучести $\sigma_{0.2}$=1435 МПа и $\sigma_{0.2}$=1660 МПа, соответственно. В 5-ти компонентном сплаве пластичность заметно выше по сравнению с CoCrFeNiMnV (Рисунок 29; Таблица 12). Вероятно, рост пластичности обусловлен большей объемной долей ГЦК фазы. После гомогенизации объемная доля пластичной ГЦК фазы в сплаве CoCrFeNiV составляет 41%, а в CoCrFeNiMnV – 27%. Испытанные на сжатие образцы CoCrFeNi демонстрируют довольно низкий предел текучести равный 109 МПа при высокой пластичности. После деформации сплава на 75% на поверхности образца трещин не было обнаружено.

Таким образом, механические свойства сплавов CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV определяются присутствием большой доли хрупкой и твердой σ – фазы. Сплавы в литом и гомогенизированном состоянии показывают хрупкое поведение в ходе механических испытаний. Различие в доле σ – фазы в сплавах проявляется при

механических испытаниях на сжатие. Сплав с меньшей долей σ – фазы и соответственно большей долей ГЦК фазы демонстрирует способность к пластической деформации при комнатной температуре. В общем, сплавы с таким типом структуры могут сочетать довольно высокую прочность с достаточной пластичностью при оптимизации соотношения σ – фазы и ГЦК твердого раствора.

4.3 Исследование механических свойств сплава CoCrFeNiAlCu в литом и гомогенизированном состояниях

В настоящее время сплав CoCrFeNiAlCu является наиболее исследованным в литературе [1, 3, 42, 51, 64, 69, 70, 108]. Он представляет интерес из-за его сложной многофазной структуры, как это было показано в главе 3. Интересно то, что в ходе кристаллизации в этом сплаве формируются 4 различные фазы с большой объемной долей каждой из них. Так как их структура различна, то очевидно, они обладают различными физическими и деформационными характеристиками. Однако исследований в этом направлении практически отсутствуют. Между тем этот сплав и сплавы близких к нему композиций [1, 103] по мнению ряда авторов [1] представляют практический интерес. В связи с этим данный сплав был исследован более подробно.

Легирование Al и Cu сплав CoCrFeNi приводит к существенному повышению микротвёрдости. Микротвердость сплава в литом состоянии 463 HV, а в гомогенизированном 376 HV. Наблюдаемое снижение твердости после отжига, вероятно связано с более равномерным распределением элементов, а также коагуляцией и сфероидизацией частиц фаз (Рисунок 26).

В ходе исследования были определены нанотвердость и модуль упругости каждой фазы (Таблица 14). Наибольшая твердость соответствует составляющей смеси фаз упорядоченной Al-Ni (B2) и неупорядоченной Cr-Fe (ОЦК) (7,19 ГПа), меньшие значения были определены у упорядоченной Co-Cr-Fe ГЦК ($L1_2$) (5,48 ГПа) фазы, а наименьшие у медной фазы Cu ГЦК ($L1_2$) (3,78 ГПа) (Таблица 14). Модули упругости смеси фаз Al-Ni и Cr-Fe (206 ГПа) и фазы Co-Cr-Fe (213 ГПа)

примерно одинаковые. Самое низкое значение модуля упругости показывает медная фаза (158 ГПа). Таким образом, микроструктура сплава организована фазами, существенно отличающимися деформационными характеристиками.

Таблица 14 – Кристаллическая структура, объемная доля, нанотвердость и модуль упругости фаз сплава CoCrFeNiAlCu в литом состоянии.

Фаза	Кристаллическая структура/ период решетки (Å)	Об. доля, %	Нанотвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Cu-rich	ГЦК ($L1_2$) / 3,629	12	3,78± 0,50	158± 6
Al-Ni	B2 / 2,876	43	7,19± 0,31	206± 21
Cr-Fe	ОЦК / 2,876			
Co-Cr-Fe	ГЦК ($L1_2$) / 3,601	45	5,48± 0,12	213± 15

На Рисунок 30 показаны кривые напряжение – деформация сплава CoCrFeNiAlCu в литом состоянии, полученные в ходе испытаний на растяжение при $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ c^{-1} и различных температурах. Механические свойства приведены в

Таблица **15**.

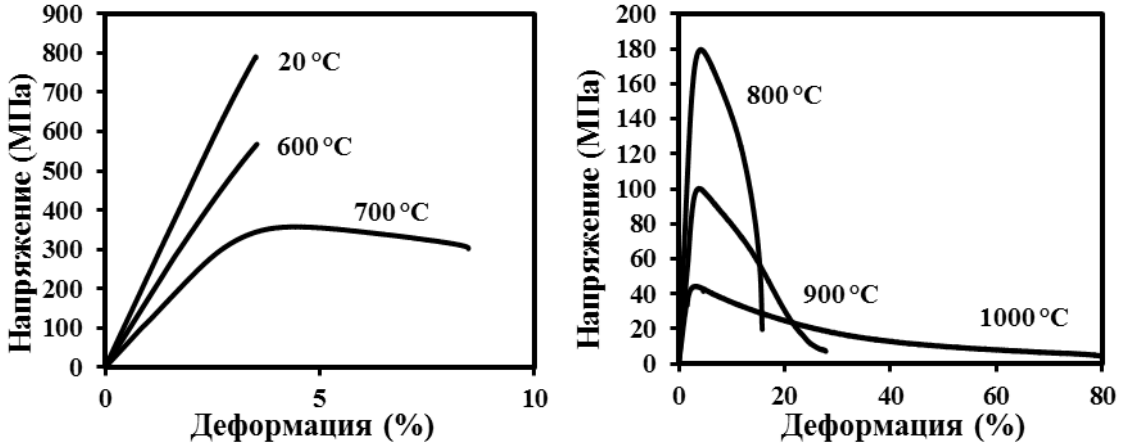


Рисунок 30 – Кривые напряжение-деформация литого сплава CoCrFeNiAlCu, полученные в ходе испытаний на растяжение при различных температурах.

Таблица 15 – Механические свойства на растяжение литого сплава CoCrFeNiAlCu

Температура, °C	20	600	700	800	900	1000
$\sigma_{0.2}$, МПа	790	542	350	161	88	37
$\sigma_в$, МПа	790	551	360	180	100	44
δ, %	0,2	0,4	4,7	12,1	30	77

При комнатной температуре литой образец хрупко разрушается по достижению условного предела текучести, так что он совпадает с напряжением разрушения и они равны 790 МПа, (δ=0,2%). Увеличение температуры испытания до 600°С не приводит к заметному росту пластичности (0,4%), однако прочностные характеристики снижаются (Таблица 15). Дальнейшее повышение температуры до 700°С ведет к заметному уменьшению предела прочности и предела текучести соответственно до 360 МПа и 350 МПа, при этом пластичность сплава возрастает до 4,7%. Заметное повышение δ литого сплава (12,1%) наблюдается в интервале температур 700-800°С. При этом происходит значительное разупрочнение: $\sigma_{0.2}$ уменьшается с 350 МПа до 161 МПа, а $\sigma_в$ – с 360 МПа до 180 МПа. Подобное изменение пластичности указывает на наличие в сплаве хрупко-вязкого перехода. На это указывает изменение характера изломов образцов в исследуемом температурном интервале. Эти данные приводятся в главе 5. Дальнейшее повышение температуры до 1000°С приводит к дальнейшему падению прочности ($\sigma_{0.2}$=37 МПа, $\sigma_в$= 44 МПа) и росту пластичности литого сплава (δ=77%). Анализ кривых напряжение-деформация для литого сплава показывает, что в интервале температур 700-1000°С максимальное напряжение достигается практически сразу после начала упругой стадии деформации, а затем происходит резкое снижение напряжения течения. Общее удлинение коррелирует при этих температурах с длительностью стадии разупрочнения. Заметное уменьшение напряжения течения, скорее всего, связано с локализацией деформации и образованием шейки. Поэтому можно предположить, что увеличение продолжительности стадии разупрочнения обусловлено замедлением развитии шейки с увеличением температуры.

Гомогенизированный сплав CoCrFeNiAlCu при растяжении демонстрирует незначительное повышение предела прочности (808 МПа) и относительного удлинения (0,8%) по сравнению с литым состоянием. Предел текучести при этом соответствует значению 640 МПа. Не исключено, что небольшое повышение пластичности связано с коагуляцией и сфероидизацией частиц.

Выводы по главе 4

Проведено исследование механических свойств сплавов CoCrFeNi и CoCrFeNiMn со структурой ГЦК твердого раствора в литом и гомогенизированном состояниях. В литом состоянии сплавы показывают значения $\sigma_{0.2}$ = 140 МПа и 215 МПа, $\sigma_в$ = 488 МПа и 491 МПа, высокую равномерную деформацию и относительное удлинение 83% и 71%, соответственно. Гомогенизация сплавов приводит к некоторому уменьшению прочности в обоих сплавах и сближает значения предела текучести. Близость значений размера зерен в обоих сплавах после гомогенизации позволяет сделать заключение, что Mn не приводит к заметному упрочнению 4-х компонентного сплава.

Механические свойства сплавов CoCrFeNiV, CoCrFeNiMnV определяются присутствием большой доли хрупкой и твердой σ – фазы, из-за которой в литом и гомогенизированном состоянии они показывают хрупкое поведение, прежде всего, при растяжении. При сжатии сплавы CoCrFeNiV и CoCrFeNiMnV показывают некоторую способность к пластической деформации и высокие характеристики прочности: $\sigma_{0.2}$ = 1435МПа, $\sigma_в$ = 1665МПа и $\sigma_{0.2}$ = 1660МПа, $\sigma_в$ = 1845 МПа, соответственно. Сплав CoCrFeNiV в отличие от CoCrFeNiMnV демонстрирует большую способность к пластической деформации вероятно из-за меньшей в нем доли σ – фазы.

Проведено исследование механических свойств сплава CoCrFeNiAlCu со сложной многофазной структурой. Показано, что микроструктура сплава в литом состоянии организована фазами, отличающимися деформационными характеристиками. Испытания на растяжение показали, что сплав при комнатной температуре показывает высокую прочность $\sigma_{0.2}$=790МПа, но хрупко разрушается по достижению предела текучести. Сплав показывает хрупко-вязкий переход в интервале температур 700-800°С. В области вязкого разрушения при температурах более 800°С напряжения течения резко уменьшаются, а пластичность существенно возрастает. Гомогенизация сплава ведет к заметному

снижению предела текучести $\sigma_{0,2}$ = 640МПа, некоторому росту пределу прочности и пластичности: $\sigma_в$ = 808МПа и δ= 0,8%. Снижение предела текучести и повышение пластичности связано с коагуляцией и сфероидизацией частиц фаз в ходе гомогенизационного отжига.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ CoCrFeNiX (X=Mn, Al и Cu)

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

5.1 Разработка режимов деформационной обработки сплавов CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAlCu и оценка влияния структуры на их механические свойства

5.1.1 Сплав CoCrFeNiMn

Для разработки режимов упрочнения сплава CoCrFeNiMn он был подвергнут холодной прокатке на разные степени деформации (5%, 25%, 40%, 80%). Сплав был взят в гомогенизированном состоянии, размер зерна был равен ~180 мкм. Микроструктура сплава показана на Рисунок 26. На Рисунок 31 представлен внешний вид образца, прокатанного на степень 80%. Видно, что образец прокатался на такую большую степень деформации, сохранив сплошность.

Рисунок 31 – Внешний вид заготовки сплава CoCrFeNiMn после холодной прокатки на степень 80%.

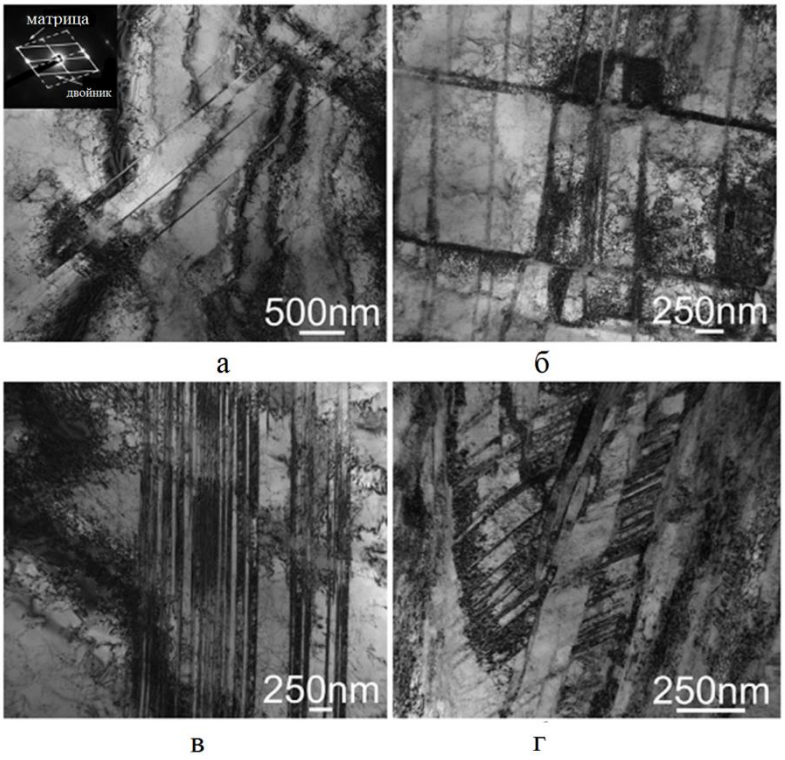


Рисунок 32 – Светлопольные ПЭМ – изображения микроструктуры поперечного сечения образца сплава CoCrFeNiMn деформированного при 293 K на ε = 5% (а), 25% (б), 40% (в) и 80% (г).

Тонкая структура сплава при разных степенях деформации представлена на Рисунок 32. Показано, что на начальных стадиях прокатки при комнатной температуре эволюция микроструктуры связана с образованием дислокационных скоплений и двойников. В микроструктуре сплава после прокатки на 5% были обнаружены двойники толщиной ~ 20 нм (Рисунок 32а). Рост напряжения с увеличением степени деформации приводит к активизации различных систем двойникования и увеличению плотности дислокаций (Рисунок 32б). При дальнейшем повышении степени деформации до 40% наблюдается образование пакетов из параллельных двойников (Рисунок 32в). После прокатки сплава на 80% зерна содержат большое количество двойников различных систем (Рисунок 32г). Микроструктура имеет ламелларную морфологию из-за близко расположенных двойников. Толщина формируемых двойников и фрагментов при деформации на 80% составляет 60-300 нм.

Зависимость микротвердости сплава CoCrFeNiMn от степени деформации представлена на Рисунок 33. Видно, что с увеличением степени деформации микротвёрдость существенно увеличивается, достигая максимума при ε=80%. Таким образом, для этого сплава эффективен режим упрочнения холодной прокаткой на степень 80%. Из прокатанной на 80% заготовки были вырезаны образцы для испытаний на растяжение.

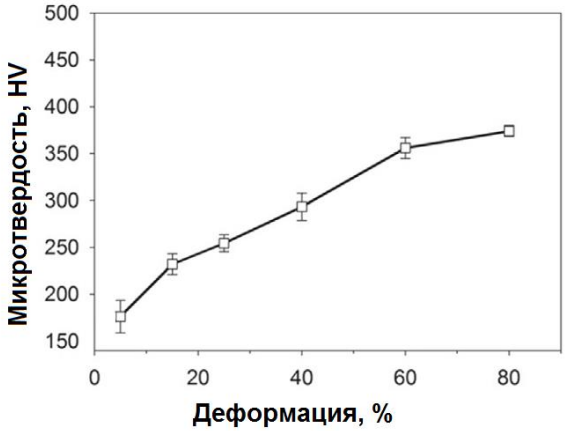


Рисунок 33 – Микротвердость сплава CoCrFeNiMn при разных степенях деформации.

На Рисунок 34 представлены кривые напряжение – деформация образцов исходного (гомогенизированного) и прокатанного сплава CoCrFeNiMn, испытанных при комнатной температуре. Видно, что в отличие от исходного сплава прокатанный показывает сильное упрочнение, но при этом заметно снижается пластичность (Рисунок 34; Таблица 16). Предел текучести и предел прочности повысились по сравнению с гомогенизированным состоянием с $\sigma_{0.2}$ = 140 МПа и $\sigma_в$ = 443 МПа до $\sigma_{0.2}$ = 1120 МПа и $\sigma_в$ = 1175 МПа, а относительное удлинение уменьшилось с 68% до 14% (Таблица 16). Для сравнения, у аналогично прокатанной нержавеющей стали 304L, предел текучести 1200 МПа, предел прочности 1475 МПа, а относительное удлинение 3% [109]. Таким образом, холодная прокатка является эффективным способом упрочнения сплава CoCrFeNiMn, что обусловлено формированием в нем микроструктуры состоящей из тонких двойников и дислокационных фрагментов толщиной 60-300 нм (Рисунок 32г).

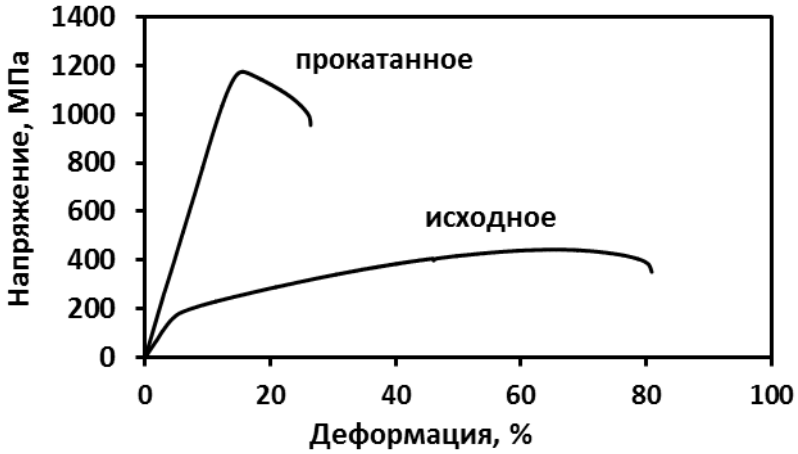


Рисунок 34 – Кривые напряжение – деформация образцов из высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn до и после холодной прокатки на степень 80% ($\acute{\varepsilon}=10^{-3}$ c^{-1}).

Таблица 16 – Механические свойства сплава CoCrFeNiMn в исходном и прокатанном состоянии после испытаний на растяжение при комнатной температуре ($\acute{\varepsilon}=10^{-3}$ c^{-1}).

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %
Исходное	140	443	68
Прокатанное	1120	1175	14

5.1.2 Сплав CoCrFeNiAlCu

Для разработки режимов ТМО литой сплав CoCrFeNiAlCu был подвергнут одноосному сжатию на 70% в интервале температур деформации 20-1000°C. Зависимости напряжения от деформации для литого сплава CoCrFeNiAlCu представлены на Рисунок 35.

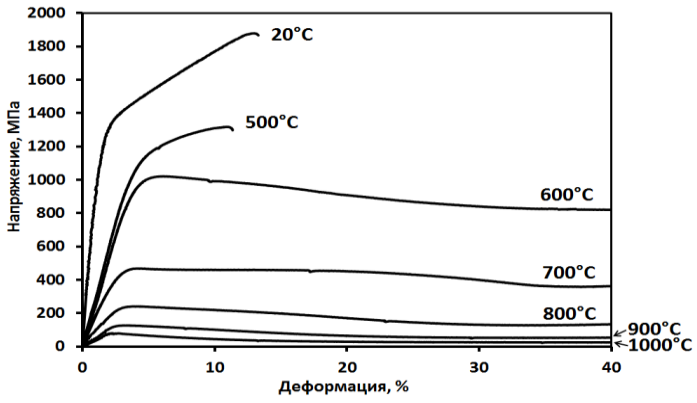


Рисунок 35 – Диаграммы напряжение – деформация на сжатие литого сплава CoCrFeNiAlCu в интервале температур 20-1000°C ($\acute{\varepsilon}=10^{-3}c^{-1}$).

Сплав в литом состоянии при комнатной температуре показывает высокие значения предела текучести 1310 МПа, предела прочности 1879 МПа и небольшую пластичность до 10% (Рисунок 35; Таблица 17). При повышении температуры испытания до 500°C, прочностные характеристики заметно снижаются до $\sigma_{0.2}$= 1040МПа и $\sigma_в$ = 1318МПа, а пластичность падает до 7%. При 600°C пластичность сплава резко повышается. При последующем увеличении температуры деформации наблюдается резкое падение напряжений: при 700°C $\sigma_{0.2}$= 440МПа, при 800°C $\sigma_{0.2}$= 230МПа, при 900°C $\sigma_{0.2}$= 125МПа и при 1000°C $\sigma_{0.2}$= 77МПа. 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.

Таблица 17 – Механические свойства на сжатие литого сплава CoCrFeNiAlCu при разных температурах.

T, °C	20	500	600	700	800	900	1000
$\sigma_{0.2}$, МПа	1310	1040	930	440	230	125	77
$\sigma_в$, МПа	1879	1318	1024	468	241	126	80
ε, %	10.4	7	>70	>70	>70	>70	>70

Микроструктура сплава CoCrFeNiAlCu после осадки при различных температурах представлена на Рисунок 36. В результате деформации происходит измельчение структуры. Наиболее пластичная (Таблица 14), обогащенная медью ГЦК фаза хаотично распределяется в деформированных областях во всем интервале температур. Пластинчатая структура из упорядоченной Al-Ni и неупорядоченной Cr-Fe фазы после деформации при температурах ниже 900°C сохраняется. Равномерная деформация образцов достигается при температурах 900°C и выше. Следует отметить, что с повышением температуры деформации

наблюдается коагуляция фаз и увеличение среднего размера кристаллитов (Таблица 18).

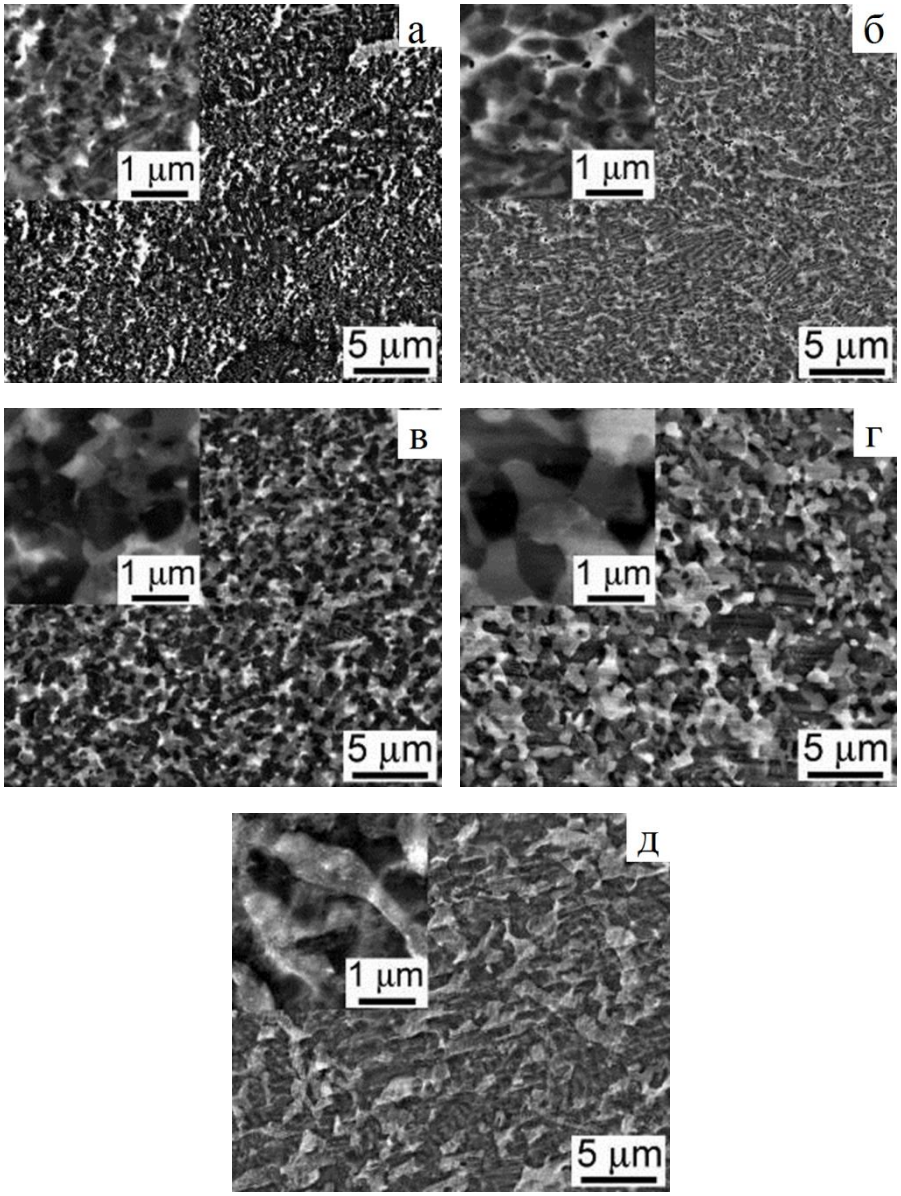


Рисунок 36 – Микроструктура высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeNiAlCu после осадки на степень ε~70% при различных температурах: (а) 600°C, (б) 700°C, (в) 800°C, (г) 900°C, (д) 1000°C.

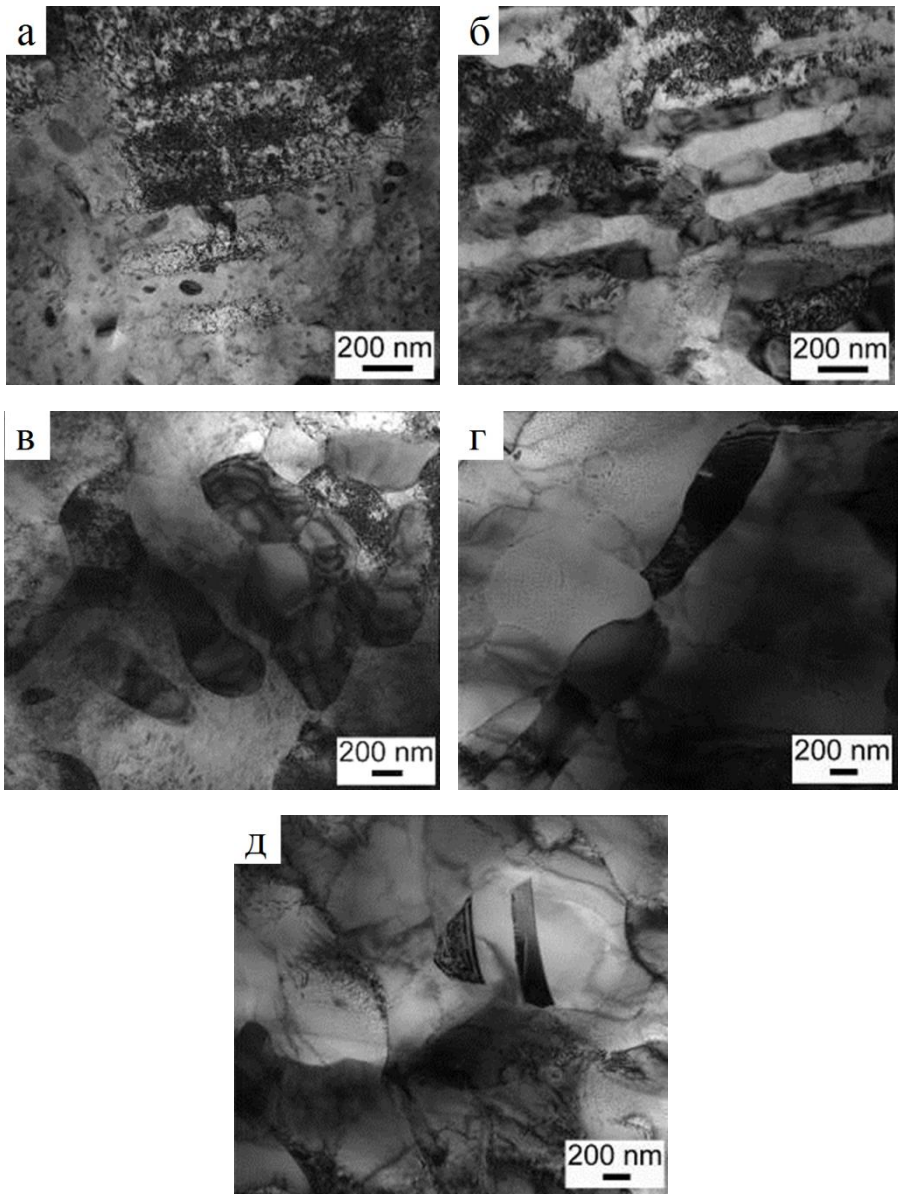


Рисунок 37 – Тонкая структура сплава CoCrFeNiAlCu после осадки на степень ε~70% при различных температурах: (а) 600°С, (б) 700°С, (в) 800°С, (г) 900°С, (д) 1000°С.

Таблица 18 – Средний размер структурных составляющих сплава CoCrFeNiAlCu при разных температурах осадки.

Температура, °С	600	700	800	900	1000
Размер, мкм	0,34±0,02	0,36±0,06	0,67±0,1	1,19±0,09	1,43±0,09

Дифрактограммы сплава CoCrFeNiAlCu в литом состоянии и после осадки на 70% в интервале температур 600-1000°С представлены на Рисунок 38.

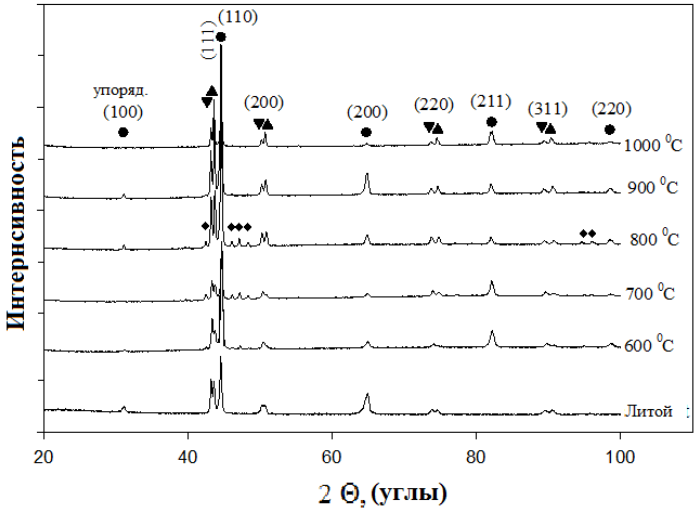


Рисунок 38 – Дифрактограммы в литом и после осадки на 70 % при различных температурах, ● – ОЦК B2 (Al-Ni) – фаза, ▼- ГЦК(Co-Cr-Fe) – фаза ▲- ГЦК(Cr-rich) – фаза. ♦ - Тетрагональная фаза.

Как было показано в третьей главе, литой сплав CoCrFeNiAlCu состоит из 4 фаз (Таблица 6). По дифрактограммам видно, что в литом состоянии и после осадки в интервале 600-1000°C, сплав состоит из смеси 2-х неупорядоченных ГЦК (Cu –rich и Co-Cr-Fe) и упорядоченной (B2) ОЦК (Al-Ni) фаз. ОЦК Cr-Fe фаза, как было отмечено в главе 3, имеет одинаковую решетку с Al-Ni фазой, и поэтому не обнаруживается методом РСА. Стоит отметить появление пиков слабой интенсивности при температуре 600-800°C и в диапазоне углов 45-50°, характеризующие образование фазы с тетрагональной решеткой. Вероятно, пики относятся к σ – фазе, однако из-за ее малой объемной доли обнаружить ее присутствие другими методами не удалось.

Таким образом, анализируя результаты, полученные в ходе изотермической осадки образцов литого сплава CoCrFeNiAlCu на 70% в интервале температур деформации 20-1000°C и скорости 10^{-3} $с^{-1}$ и последующего исследования их микроструктуры была определена оптимальная температура 950°C для получения мелкозернистой структуры. Однако, многокомпонетность, многофазность, неоднородность в распределении фаз и легирующих элементов, зерен и дендритов, а также ряд других структурных факторов существенно влияют на локализацию пластической деформации в литом сплаве. Гомогенизация сплава

может снизить негативное влияние на пластическое течение и увеличить пластичность для дальнейшей обработки методом всесторонней ковки. В связи с этим заготовка литого сплава CoCrFeNiAlCu была гомогенизирована при температуре 960°C в течение 50 часов. Далее, гомогенизированный сплав CoCrFeNiAlCu был подвергнут деформационной обработке методом всесторонней изотермической ковки при температуре 950°C, в трех ортогональных направлениях. Общая степень деформации составила ~1000%. Микроструктура сплава после ковки представлена на Рисунок 39. Видно, что ковка сплава CoCrFeNiAlCu приводит к формированию гомогенной смеси из мелких частиц четырех различных фаз со средним размером зерен/частиц 2,1 мкм. Химический состав, кристаллическая структура и периоды решеток этих фаз приведены в Таблица 19.

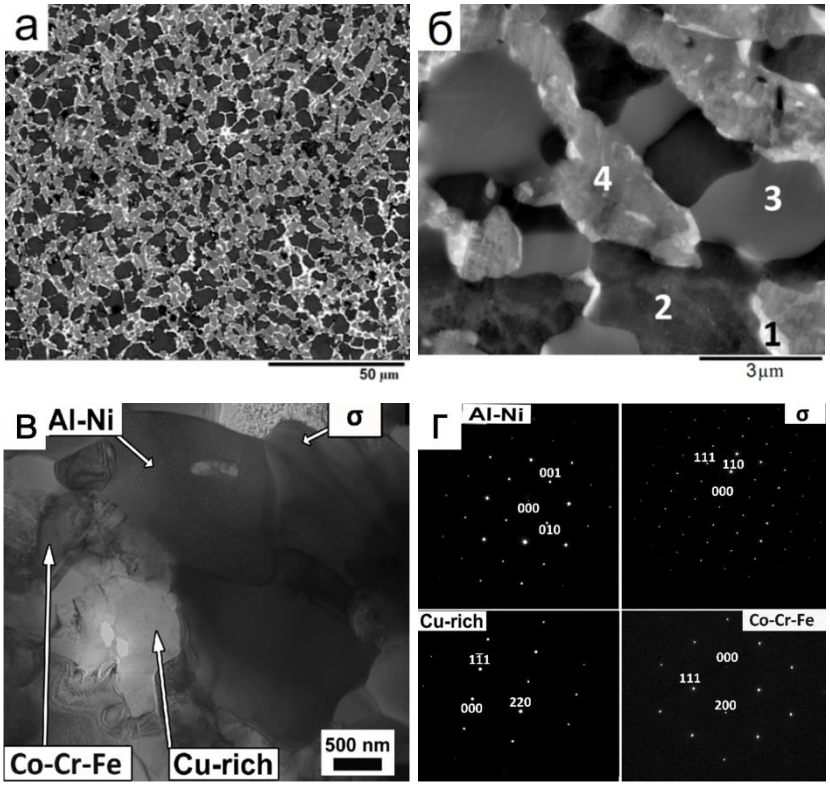


Рисунок 39 – Микроструктура кованого сплава CoCrFeNiAlCu: а, б - изображения в обратно рассеянных электронах на малом (а) и большом (б) увеличениях с размеченными фазами; фазовая идентификация и состав приведены в Таблица 19; (в) – ПЭМ изображение микроструктуры, (г) - дифракционные картины от фаз, отмеченных на Рисунок 39в.

Таблица 19 – Кристаллическая структура, фазовый состав, объемная доля различных фаз в кованом сплаве CoCrFeNiAlCu.

Точка	Фаза	Кристаллическая структура/ период решетки (Å)	Химический состав ат.%						Объемная доля, %
			Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	
1	Cu-rich	ГЦК / 3,634	11,2	2,0	3,0	3,2	8,4	72,0	17
2	Al-Ni	ОЦК (B2) / 2,877	32,6	4,7	10,4	15,3	26,1	10,7	46
3	σ	Тетрагональная ($D8_b$) / a=8,810; b=4,560	2,9	46,7	23,9	19,0	4,8	2,6	7
4	Co-Cr-Fe	ГЦК / 3,598	5,3	24,4	28,1	22,6	11,6	7,9	30

ГЦК кристаллическая структура Cu-rich (точка 1 на Рисунок 39б) и Co-Cr-Fe (точка 4) фаз, которые были упорядочены в литом состоянии, после горячей ковки становятся неупорядоченными. Параметр решетки Cu-rich фазы немного увеличивается, в то время как у фазы Co-Cr-Fe наблюдается небольшое уменьшение, вероятно, это связано с изменением составов этих фаз вызванное влиянием деформационной обработки. Состав и кристаллическая структура упорядоченной фазы Al-Ni (точка 2) не изменились после горячей обработки. Однако, фаза Cr-Fe, имеющая в литом состоянии неупорядоченную ОЦК кристаллическую структуру после ковки превращается в упорядоченную σ – фазу с тетрагональной кристаллической структурой, что подтверждается рентгеноструктурным анализом (Рисунок 40). По отношению к литому состоянию, объемная доля медной фазы увеличивается от 12% до 17%, а объемная доля Co-Cr-Fe фазы снижается с 45% до 30%. Объемные доли Al-Ni и σ – фазы 46% и 7%, соответственно. Зерна или частицы Al-Ni, Co-Cr-Fe и σ фаз имеют почти равноосную форму. Cu-rich фаза распределяется и в основном по границам раздела остальных трех фаз.

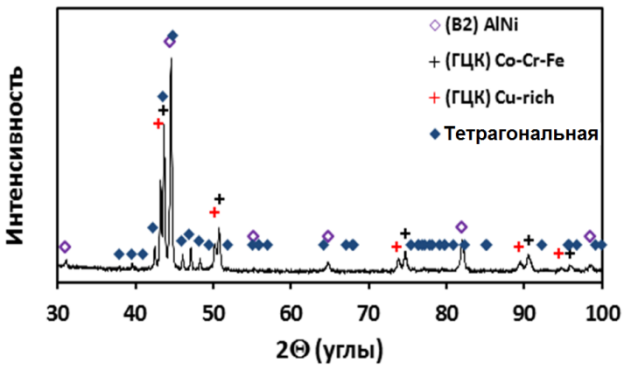


Рисунок 40 – Дифрактограмма сплава системы CoCrFeNiAlCu после всесторонней изотермической ковки.

В ходе исследования были определены деформационные характеристики сплава CoCrFeNiAlCu методом наноиндентирования, которые показали, что горячая ковка смягчает Cu-rich и Co-Cr-Fe фаз и их нанотвердости уменьшаются до 3,0 ГПа и 4,2 ГПа, соответственно. Сигма фаза имеет самую высокую твердость ~ 9,9 ГПа. Эти значения хорошо согласуются с данными, имеющимися в литературе для Cu до 2,2 ГПа, а для σ - фазы до 17 ГПа, с учетом различий в химическом составе. Нанотвердость Al-Ni фазы составляет 6,8 ГПа. Модуль упругости медной фазы, практически не зависит от горячей ковки и составляет 162 ГПа. Модули упругости Al-Ni и σ - фазы 190 ГПа и 233 ГПа, соответственно, а модуль упругости Co-Cr-Fe фазы - 205 ГПа.

Таблица 20 – Кристаллическая структура, объемная доля и свойства различных фаз в кованом сплаве CoCrFeNiAlCu.

Фаза	Кристаллическая структура / период решетки, (Å)	Нано-твердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Cu	ГЦК / 3,634	3,03 ± 0,40	162 ± 5
Al-Ni	ОЦК (B2) / 2,877	6,84 ± 0,21	190 ± 18
σ	Тетрагональная ($D8_b$) / a=8,810b=4,560	9,87 ± 1,41	233 ± 25
Co-Cr-Fe	ГЦК / 3,598	4,15 ± 0,05	205 ± 5

Исследование механических свойств сплава системы CoCrFeNiAlCu после деформационной обработки методом одноосного растяжения показало, что

измельчение размера зерен/частиц фаз ведет к резкому росту прочностных характеристик по сравнению с литым состоянием: $\sigma_{0.2}$ = 1040 МПа, σ_B = 1170 МПа, и росту пластичности до δ = 1%. (Таблица 21). Кривые напряжение – деформация кованого сплава полученные в ходе испытаний на растяжение в зависимости от температуры испытаний представлены на Рисунок 41.

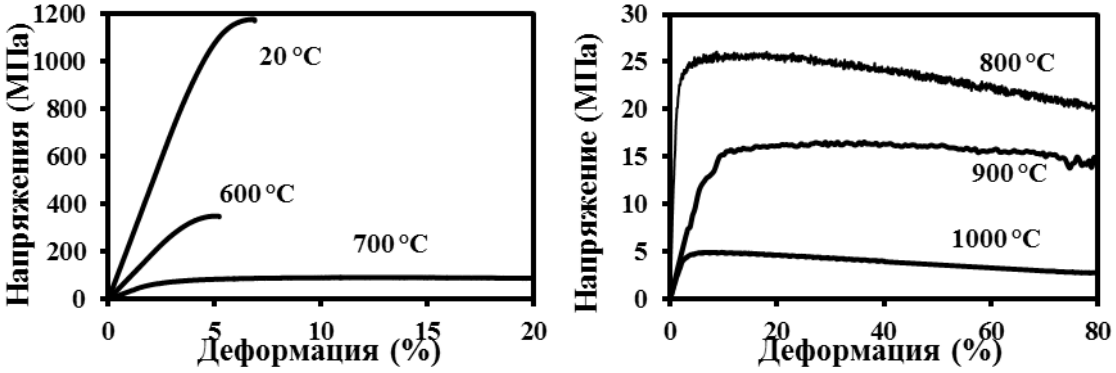


Рисунок 41 – Типичные кривые напряжение-деформация кованого сплава при испытаниях на растяжение в зависимости от температуры ($\acute{\varepsilon}=10^{-3}$ c^{-1}).

Таблица 21 – Механические свойства на растяжение кованого сплава CoCrFeNiAlCu

Температура, °C	20	600	700	800	900	1000
$\sigma_{0,2}$, МПа	1040	300	63	22	14	9
$\sigma_в$, МПа	1170	350	91	26	18	22
δ, %	1,0	1,3	63	604	405	864

Для кованного сплава характерен отчетливый ХВП, при котором происходит резкое повышение δ от 1,3% до 63%, в интервале 600-700°C (Рисунок 41; Таблица 21), т. е. при более низких температурах чем для литого сплава. Соответствующее падение предела текучести (от 300 МПа до 63 МПа) и предела прочности (от 350 МПа до 91 МПа) происходит значительно быстрее, чем в литом сплаве. Выше температуры ХВП, кованый сплав значительно более пластичен, чем литой. Например, при температуре 800°C предел прочности литого сплава более чем в 6 раз выше предела прочности кованого сплава (соответственно 180 МПа и 26 МПа), и даже при температуре 1000°C литое состояние приблизительно в 3 раза прочнее ($\sigma_в$=44МПа и 14МПа, соответственно). Интересен тот факт, что ХВП происходит при приблизительно одинаковых значениях предела прочности

(~350 МПа) для обоих состояний. Таким образом, смещение температуры ХВП кованого сплава в сторону более низких температур может быть обусловлено более сильной зависимостью предела прочности от температуры. При испытании образцов сплава после ковки выше температуры ХВП наблюдается стадия установившегося течения и очень высокие значения относительного удлинения, которое достигает 604% МПа при 800°С и 864% при 1000°С (Рисунок 41; Таблица 21). На Рисунок 42 представлены образцы в литом и кованном состояниях после растяжения при 1000°С. Несмотря на то, что в литом образце проявляется ярко выраженная локализация деформации (образование шейки), а разрушение происходит за счет сдвига при относительном удлинении δ=77%, образец после ковки деформируется очень однородно, без образования шейки, и до очень высокого удлинения δ=864%. Скорее всего, крайне высокие значения относительного удлинения и низкие напряжения течения являются признаком сверхпластического поведения сплава после ковки в интервале 800-1000°С.

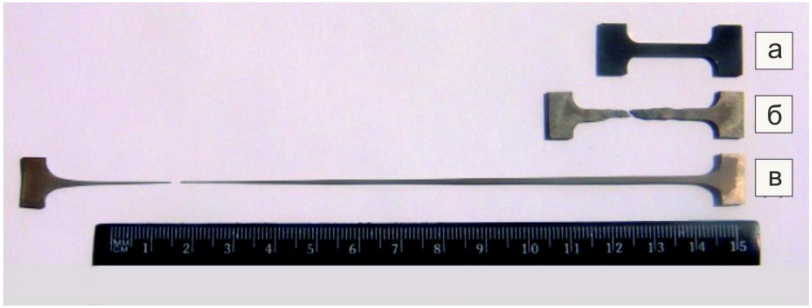


Рисунок 42 – Фотографии образцов деформированных при 1000ºС: (а) а недеформированный образец; (б) литой образец (δ=77%); и (в) кованый образец (δ=864%). $\dot{\varepsilon}=10^{-3}$ $с^{-1}$.

Рассмотрим результаты фрактографических исследований поверхности изломов образцов литого и УМЗ сплава после растяжения при температуре 700-800°С и 600-700°С, соответственно. На Рисунок 43 представлена зависимость доли хрупкой составляющей в изломе от температуры испытания литого крупнозернистого и УМЗ сплава CoCrFeNiAlCu и поверхности излома образцов

литого сплава после растяжения при температурах ХВП. Видно, что доли хрупкой составляющей литого и УМЗ сплава в зависимости от температуры испытания различны. На кривых отчетливо наблюдается резкое снижение доли хрупкой составляющей: для литого состояния в интервале 700-800°С, а для УМЗ состоянии 600-700°С, что указывает на наличие ХВП.

Исследование вида излома при 700°С литого сплава показало наличие преимущественно квази-сдвиговых фасеток (Рисунок 43б). Такие элементы структуры, как заостренные фасетированные выступы, русла и ручьи, свидетельствуют о характере хрупкого разрушения, а наличие ямок и деформированных холмов косвенно свидетельствуют о дислокационной активности в более мягкой ГЦК фазе на основе меди перед срезом. Заостренные фасетированные выступы обычно ассоциируют с пересечением дислокационных стенок, состоящих из винтовых дислокаций, поэтому большая плотность таких выступов свидетельствует о большей плотности дислокаций в образце при 700°С. Кроме того, наличие деформировавшихся пластически холмов и ямок является показателем некоторой вязкости излома литого сплава после испытания при 700°С. Поверхность разрушения литого сплава при 800°С имеет значительные отличия (Рисунок 43в). Присутствуют крупные поры, появившиеся в процессе пластической деформации. Большая часть пор объединена вторичными трещинами в цепочки. Размер и доля квази-сдвиговых фасеток значительно уменьшается. На поверхности излома наблюдаются новые мелкие глобулярные образования, возникающие при локализации деформации и динамической рекристаллизации на границе излома. Кроме того, окисление при 800°С тонких краев ямок, типичных для вязкого разрушения, также может привести к фрагментации и образованию окисленных глобулярных частиц.

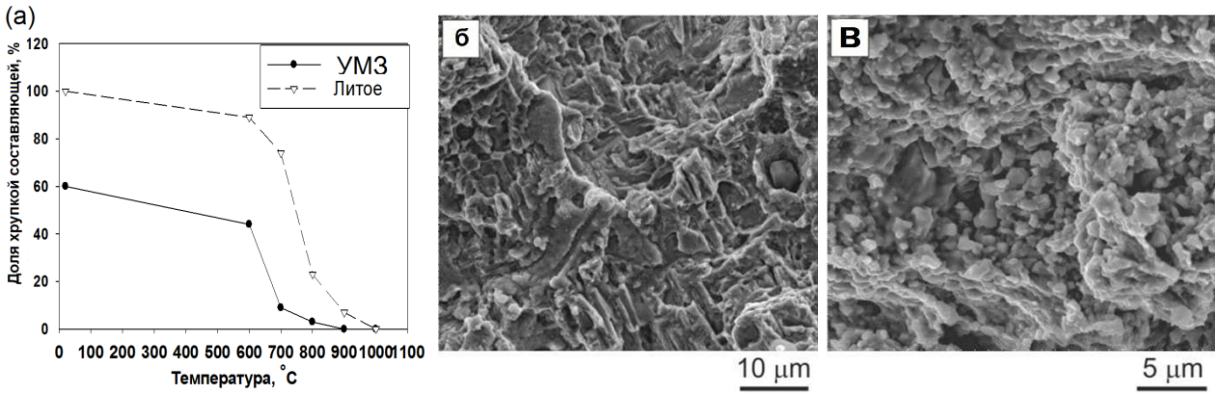


Рисунок 43 – Зависимость доли хрупкой составляющей в изломе от температуры испытания литого крупнозернистого и УМЗ сплава CoCrFeNiAlCu (а) и поверхности излома образцов литого сплава после растяжения при (б) 700°С и (в) 800°С.

На Рисунок 44 представлены поверхности излома образцов УМЗ сплава после растяжения в интервале ХВП. Поверхность излома образца при температуре 600°С (ниже ХВП) демонстрирует смешанный, хрупко-вязкий, тип разрушения Хрупкий характер излома отражается в наличие плоских фасеток и характерных узоров из русел внутри больших ямок, вязкое разрушение выражается в наличие многочисленных ямок разного размера по краям плоских фасеток. Вероятно, трещины образуются на межфазных границах фаз за счет хрупкого разрушения, а затем происходит раскрытие трещин за счет пластической деформации прилегающих более пластичных участков. Разрушение при 700°С (выше ХВП) происходит с образование преимущественно вязкого излома с большими ямками диаметром от 2 до 5 мкм. Изменение характера излома соответствует росту относительного удлинения до 63%.

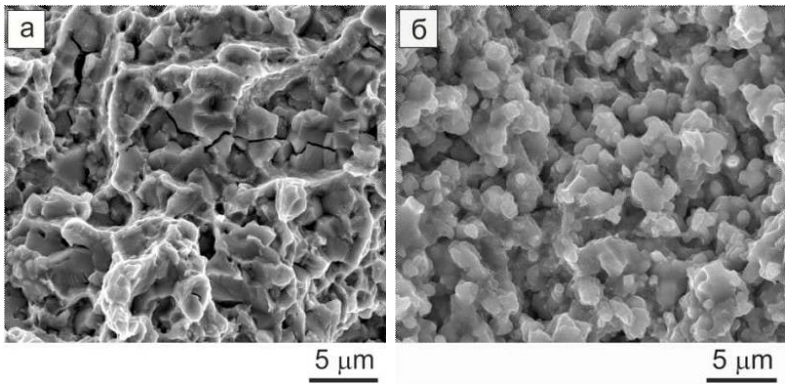


Рисунок 44 – Поверхности излома образцов УМЗ сплава после растяжения при (а)

600°C и (б) 700°C.

Как уже отмечалось, микроструктура сплава в мелкозернистом состоянии представлена 4 фазами (Таблица 20), две из которых – Cu-rich и Co-Cr-Fe представляют собой простые твердые растворы, а другие две интерметаллидные: σ – фаза и Al-Ni. Причем объемная доля каждой из фаз значительная с преобладанием (при 20°C) фазы Al-Ni - 46% и фазы 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.

5.2 Исследование сверхпластичности в сплаве CoCrFeNiAlCu

Сверхпластическое поведение исследовали в интервале температур 800-1000°C и скоростях деформации в диапазоне 10^{-4}-10^{-1} $с^{-1}$. Кривые напряжение-деформация, полученных в ходе испытаний на растяжение при температурах 800°C, 900°C и 1000°C и различных скоростях деформации показаны на Рисунок 45.

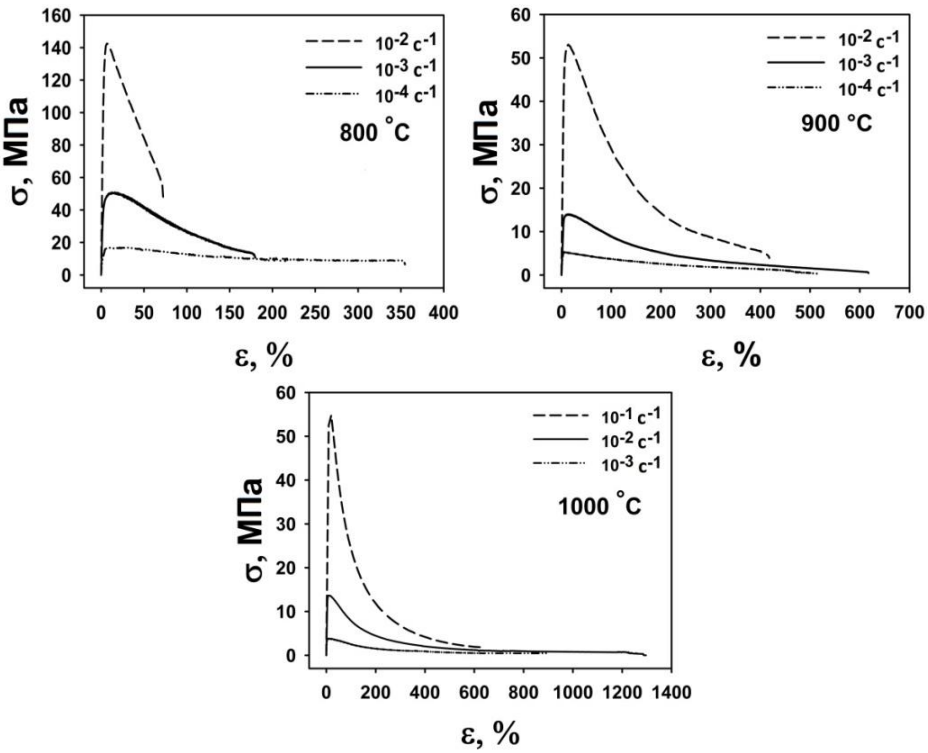


Рисунок 45 – Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе испытаний на растяжение кованого сплава CoCrFeNiAlCu при различных температурах и скоростях деформации: 800°C, 900°C, 1000°C.

Таблица 22 – Влияние температуры деформации на механические свойства на растяжение деформированного сплава системы CoCrFeNiAlCu.

Температура, °C	800			900			1000		
έ, $с^{-1}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
$\sigma_{0.2}$, МПа	8	35	105	4	12	42	3	12	42
$\sigma_{в}$, МПа	17	51	142	5	14	53	5	14	55
$\sigma_{н.т.}$, МПа	13	35	42	1,8	3,5	9,0	1,2	3,0	7,0
δ, %	325	160	60	490	585	350	850	1240	600

Значения предела текучести, $\sigma_{0.2}$, предел прочности, $\sigma_{в}$, напряжение течения, $\sigma_{н.т.}$ и удлинение до разрушения, δ, приведены в Таблица 22. Деформационное поведение заметно зависит от скорости деформации. Во время деформации при 800°C и 900°C и скорости деформации $έ=10^{-2}$ $с^{-1}$, напряжение достигает максимального значения, а затем быстро падает до тех пор, пока не разрушиться. С уменьшением скорости деформации и повышением температуры, пиковое напряжение пластического течения становится менее выраженным, а стадия

разупрочнения, следующая после пика, постепенно переходит в длительную постоянную стадию течения. Стационарное напряжение течения, $\sigma_{н.т.}$, может быть от 3 до 8 раз меньше, чем пиковое напряжение, $\sigma_в$. Например, при 1000°C, $\acute{\varepsilon}=10^{-1}$ c^{-1}, $\sigma_в$=55 МПа и $\sigma_{н.т.}$=7 МПа, соответственно. Оба $\sigma_{0.2}$ и $\sigma_в$ показывают снижение их значений на порядок, когда $\acute{\varepsilon}$ уменьшается на два порядка величины при всех исследуемых температурах. Например, при 1000°C, $\acute{\varepsilon}=10^{-1}$ c^{-1}, $\sigma_в$=54,8 МПа, тогда как при $\acute{\varepsilon}=10^{-3}$ c^{-1}, $\sigma_в$=5,1 МПа. Зависимость удлинения до разрушения, δ, на скорости деформации демонстрирует выраженный максимум при определенной скорости деформации. Во время испытания на растяжение при 800°C, максимальное значение δ=325% достигается при $\acute{\varepsilon}=10^{-4}c^{-1}$. С ростом температуры, увеличивается δ и максимальная пластичность наблюдается при более высоких значениях. Например, при 900°C δ имеет максимальное значение равное 585% при $\acute{\varepsilon}= 10^{-3}$ c^{-1}, а при 1000°C, максимальное удлинение наблюдается при $\acute{\varepsilon} = 10^{-2}$ c^{-1} и соответствует 1240%. Результаты также показывают, что напряжение пластического течения существенно уменьшается по мере увеличения температуры испытания. Например, $\acute{\varepsilon}=10^{-3}$ c^{-1}, $\sigma_в$ уменьшается от 51 МПа до 5 МПа при увеличении температуры от 800°C до 1000°C.

В ходе исследования сверпластического поведения, были определены энергоактивационные параметры. На Рисунок 46 показана логарифмическая зависимость $\log(\sigma_{0,2})$, $\log(\sigma_в)$ и $\log(\sigma_{н.т.})$ от $\log(\acute{\varepsilon})$ при трех различных температурах 1073К, 1173К и 1273К. Наклон этих кривых n не зависит от температуры, однако они отличаются на различных стадиях пластической деформации. Например, в начале пластической деформации, $n_{0,2}$=1,8. При дальнейшем развитии деформации, напряжение течения приближается к своему максимальному значению при этом n слегка увеличивается до $n_в$ =2. На устойчивой стадии деформации течения n увеличивается до $n_{н.т.}$=2,7.

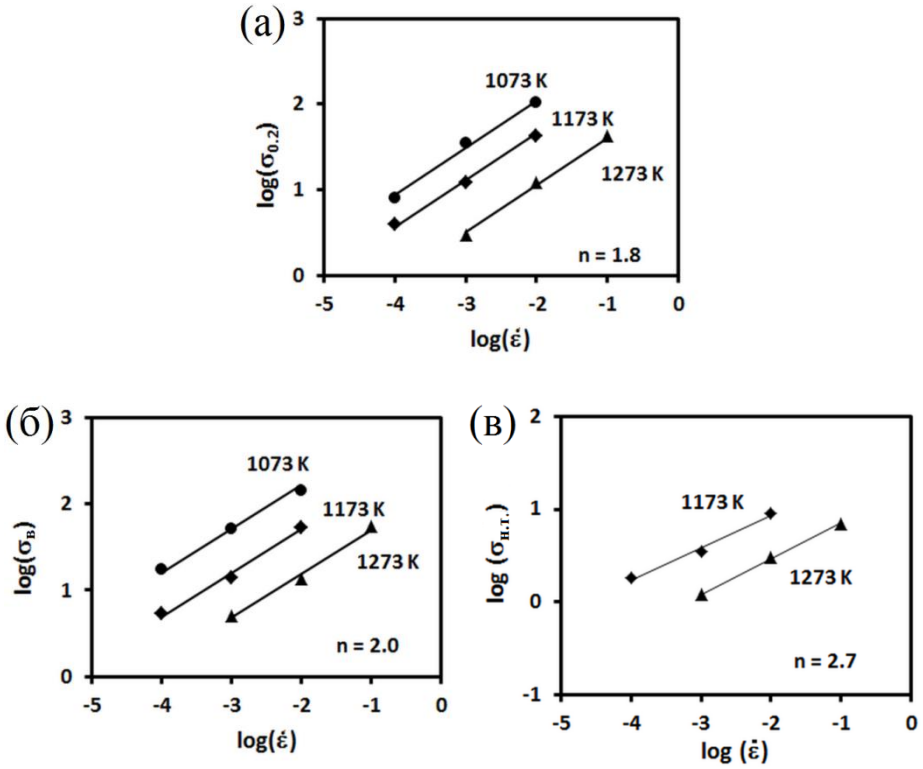


Рисунок 46 – Логарифмическая зависимость (а) предел текучести $\sigma_{0.2}$, (б) максимальное напряжение $\sigma_в$ и установившаяся стадия течения $\sigma_{н.т.}$ от скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ при Т=1073К, 1173К и 1273К.

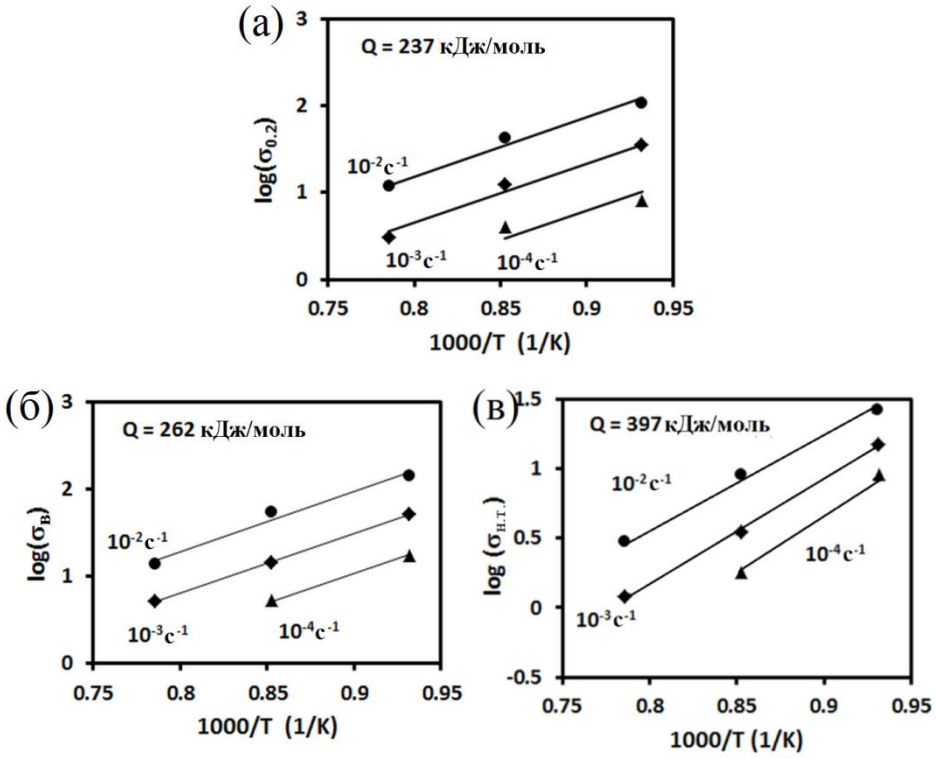


Рисунок 47 – Зависимости (а) $\log\sigma_{0.2}$, (б) $\log\sigma_в$ и (в) $\log\sigma_{н.т.}$ на обратной абсолютной температуре в $\dot{\varepsilon}=10^{-4}$ $с^{-1}$, 10^{-3} $с^{-1}$ и 10^{-2} $с^{-1}$.

На Рисунок 47 показаны линейные зависимости $\log(\sigma_{0.2})$, $\log(\sigma_{в})$ и $\log(\sigma_{н.т.})$ на обратную абсолютную температуру, 1/T, при трех различных скоростях деформации. По наклонам этих зависимостей определяют энергии активации, в соответствии с уравнением (24). Резкое увеличение энергии активации была обнаружена во время перехода от начальной стадии пластической деформации до установившейся стадии течения. Например, $Q_{0.2}$=237 кДж/моль при пластическом течении, а $Q_{в}$=262 кДж/моль, соответствует максимальному напряжению. Тем не менее, при пластической деформации на 200% и выше, на установившейся стадии течения, энергия активации увеличивается до $Q_{н.т.}$=394 кДж/моль. Используя экспериментально определенные параметры n и Q в уравнении (22), были определены параметры A для трех стадии пластической деформации $A_{0.2}=5{,}57\times10^{5}$ $с^{-1}МПа^{-n}$, $A_{в}=2{,}13\times10^{6}$ $с^{-1}$ $МПа^{-n}$, и $A_{н.т.}=7{,}73\times10^{12}$ $с^{-1}$ $МПа^{-n}$.

Исследования микроструктуры после испытания на растяжение существенных изменений среднего размера зерна/частиц не выявили (Рисунок 48; Таблица 23). Размеры зерен/частиц в деформированных и недеформированных участках образцов испытанных на растяжение остаются почти постоянным, около 2 мкм, и нечувствительными к параметрам при испытании на растяжение.

Таблица 23 – Средний размер зерен/частиц в деформированной и недеформированной части образцов после испытания на растяжение при различных температурах и скоростях деформации сплава CoCrFeNiAlCu

Температура, °C	800			900			1000		
έ, $с^{-1}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
d шейка, мкм	1,7±1,5	1,5±1,4	2,0±1,4	1,7±1,2	2,4±1,9	1,9±1,5	1,8±1,2	2,0±1,4	2,2±1,7
d головка мкм	1,9±1,4	1,9±1,5	1,8±1,2	1,8±1,3	1,9±1,3	1,9±1,3	2,0±1,6	2,0±1,4	2,1±1,4

После испытания на растяжение УМЗ сплава CoCrFeNiAlCu наблюдаются определенные изменения химического состава Cu-rich, Al-Ni и Co-Cr-Fe фаз (Таблица 24). Например, концентрация меди в Cu-rich фазе в деформированных участках образцов заметно различается. Так, после испытания на растяжение при 800°C она увеличилась до 76%, а после испытаний при 1000°C она снизилась до

65% по отношению к 72% в кованом состоянии до испытаний на растяжение. Кроме того, внутри Al-Ni фазы после испытания при 800°C наблюдаются светлые мелкодисперсные выделения (показан на вставке Рисунок 48а с более высоким увеличением).

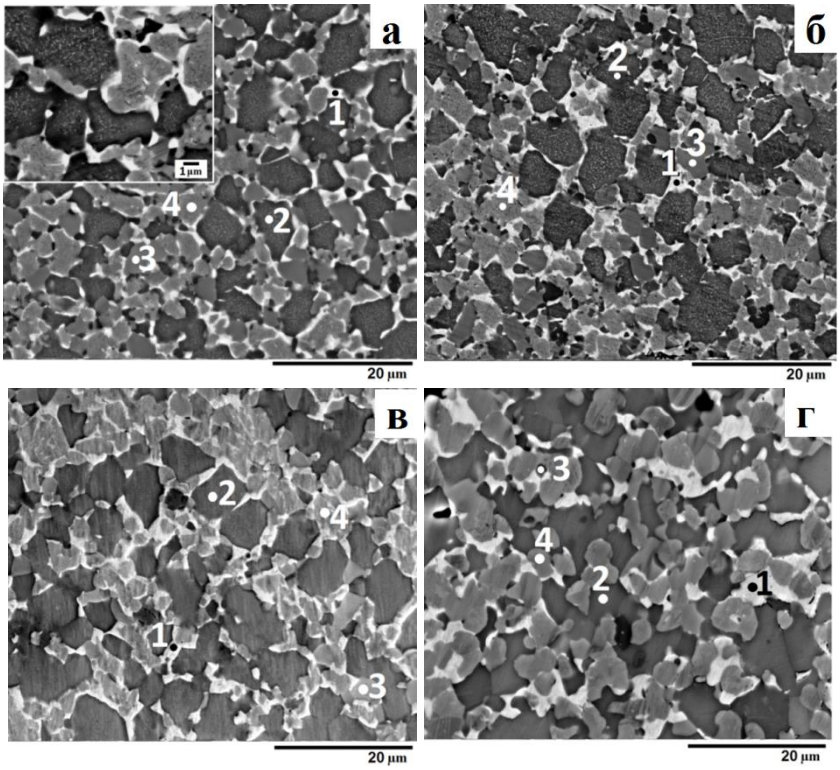


Рисунок 48 – Микроструктура кованого сплава CoCrFeNiAlCu после испытаний на растяжение (а, б) T=800°C и $\dot{\varepsilon}=10^{-2}$ c^{-1}; (в, г) T=1000°C и $\dot{\varepsilon}=10^{-2}$ c^{-1}. (а, в) недеформированная часть образца, (б, г) деформированная часть. Фазовая идентификация и состав представлены в Таблица 24.

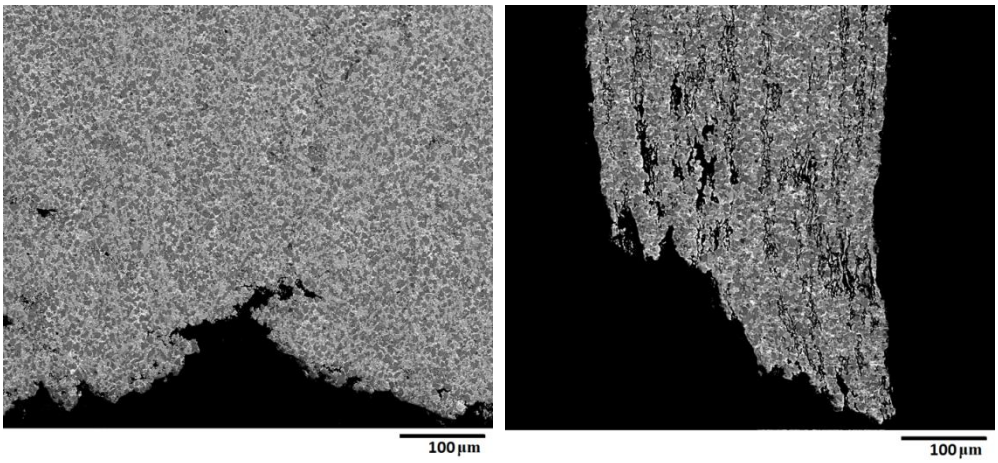
Таблица 24 – Химический состав и объемная доля различных фаз в кованом сплаве CoCrFeNiAlCu после испытаний на растяжение при различных температурах и скоростях деформации.

Число	Фаза	Химический состав, ат.%						Объемная доля, %
		Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	
T = 800°C; $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$ c^{-1}; недеформированная область								
1	Cu-rich	10,6	2,1	3,3	3,8	7,6	72,6	17
2	Al-Ni	26,3	7,3	12,6	15,8	26,0	12,0	44
3	σ	2,7	49,5	23,7	18,1	4,7	1,4	5
4	Co-Cr-Fe	7,5	23,0	27,1	22,2	12,3	8,0	34
T = 800°C; $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$ c^{-1}; деформированная область								

1	Cu-rich	9,6	1,6	2,7	3,2	7,0	75,7	17
2	Al-Ni	29,2	5,5	11,8	16,9	28,4	8,1	41
3	σ	2,9	50,2	23,33	17,9	4,4	1,3	5
4	Co-Cr-Fe	6,8	23,5	28,7	22,5	12,0	6,5	37
T = 1000°C; ἑ = 10^{-2} c^{-1}; недеформированная область								
1	Cu-rich	12,2	2,0	3,9	4,4	10,4	67,1	17
2	Al-Ni	26,4	6,9	12,1	15,6	24,8	14,3	49
3	σ	2,5	49,6	24,3	17,8	4,5	1,3	3
4	Co-Cr-Fe	6,9	24,0	28,4	22,1	11,8	6,8	31
T = 1000°C; ἑ = 10^{-2} c^{-1}; деформированная область								
1	Cu-rich	14,7	2,2	4,0	4,0	10,2	64,8	15
2	Al-Ni	29,8	6,40	11,2	19,1	24,6	13,0	43
3	Cr	2,9	71,8	10,0	6,1	4,3	5,0	2
4	Co-Cr-Fe	8,0	24,6	27,0	22,0	12,2	6,2	40

Выделения обогащены медью. Они были выявлены в головке и шейке образцов после растяжение. После испытания при более высоких температурах выделений не обнаружено. Следует отметить, что формирование после отжига при температуре 950°C подобных мелких, медных выделений в других фазах сообщалось ранее для сплава $FeCoNiCrCu_{0.5}$ [110]. Поскольку содержание меди в исследуемых сплавах выше, можно предположить, что медные выделения появляются при более низких температурах. После растяжения объемные доли Cu-rich, Al-Ni и Co-Cr-Fe фаз в головках образца остается почти неизменным. В шейках образца после испытания при 1000°C, объемная доля Al-Ni фазы понижается от 49% до 43%, а объемная доля Co-Cr-Fe- фазы увеличивается от 31 до 40%, соответственно. Объемная доля Cu-rich фазы практически не изменилась и была ~ 15% -17%. После испытания на растяжение при температуре 1000°C σ - фаза не была обнаружена в деформированной части образцов. Вместо этого было обнаружено присутствие Cr-rich фаза, содержащая около ~72% Cr. Стоит отметить, что σ- фаза сохраняется в недеформированной части этих образцов, хотя его объемная доля несколько снизилась до 3-5%. Эта фаза также присутствовала после испытания при более низких температурах, например, при 800°C. (Рисунок 48б; Таблица 24).

Испытания на растяжение привели к развитию пористости внутри деформированной части образца (Рисунок 49, Таблица 25).



а б

Рисунок 49 – Пористость кованого сплава CoCrFeNiAlCu после испытаний на растяжение при температуре (а) T=800°C и $\dot{\varepsilon}=10^{-2}$ c^{-1}, (б) T=1000°C.

Объемная доля пор в испытанных образцах при 800°C и 900°C резко повышается с увеличением скорости деформации. Например, объемная доля пор составило 0,3% при 800°C, и $\dot{\varepsilon}=10^{-4}$ c^{-1}, тогда как при 800°C и $\dot{\varepsilon}=10^{-2}$ c^{-1} показало 9,7%. С другой стороны, объемная доля пор в испытанных образцах при 1000°C показала тенденцию к снижению с 13,1% до 5,8% при увеличении от 10^{-3} c^{-1} до 10^{-1} c^{-1}. Необходимо отметить, что при той же скорости деформации и температуры объемная доля пор возрастает с увеличением пластической деформации [111]. Таким образом, образцы, которые показали высокое удлинение (Таблица 22) могут иметь более высокую объемную долю пор. Для того, чтобы определить реальный эффект от температуры и скорости деформации на формирование пористости, была рассчитана средняя объемная доля на 1% удлинения, Fp, (Таблица 25). Видно, что скорость накопления пор минимальна, f_p = 9 × 10-4%/%, при деформации при 800°C, $\dot{\varepsilon}=10^{-4}$ c^{-1}. При 800°C, она быстро возрастает до f_p=0,16%/% с увеличением $\dot{\varepsilon}$ до 10^{-2} c^{-1}. При 900°C, f_p увеличивается от 2,3 × 10^{-3} до 3,3 × 10^{-2} с увеличением $\dot{\varepsilon}$ от 10^{-4} c^{-1} до 10^{-2} c^{-1}. При 1000°C, f_p уменьшается от

$1{,}5\times10^{-2}$ до $6{,}5\times10^{-3}$ с увеличением ἑ от 10^{-3} $с^{-1}$ до 10^{-2} $с^{-1}$, а при дальнейшем увеличении ἑ до 10^{-1} $с^{-1}$, f_p увеличивается до $9{,}7\times10^{-3}$

Таблица 25 – Объемная доля пор после испытаний на растяжение при различных температурах и скоростях деформации.

Т, °С	800			900			1000		
$\dot{\varepsilon}$, $с^{-1}$	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
Объемная доля пор,%	0,3	3,9	9,7	1,1	3,3	11,5	13,1	8,0	5,8
Объемная доля пор на один процент деформации, % × 10^{-3}	0,9	24,9	161,7	2,3	5,6	32,9	15,4	6,5	9,7

Таким образом, анализируя все данные полученные, деформационная обработка в виде всесторонней изотермической ковки сплава CoCrFeNiAlCu привела к формированию мелкозернистой многофазной структуры со средним размером зерен/частиц ~ 2,1 мкм. Это мелкозернистая структура, скорее всего, сформировалась за счет фрагментации, динамической рекристаллизации, сфероидизации и смешения сильно деформированных фаз. После горячей ковки наблюдается сильное изменение фазового состава. Во-первых, Cu-rich фаза, стала неупорядоченной и количество меди в этой фазе увеличилась с ~ 62 % до 72%, а объемная доля повысилась с ~12% до 17%. Отсутствие необходимого количества легирующих элементов может предотвратить упорядочение [112]. Во-вторых, ОЦК Cr-Fe фаза исчезает, упорядоченная фаза Co-Cr-Fe ($L1_2$) разупорядочивается и его объемная доля снижается с 45% до ~ 30%, а также появляется новая тетрагональная σ-фаза с объемной долей ~ 7%. В-третьих, упорядоченная Al-Ni (B2) фаза, становится основной фазой при объемной доле 46%. Обычно в сталях, σ – фаза формируется из феррита (ОЦК) фазы при Т ≤ 800-900°С [113], можно предположить, что аналогичный процесс произошел в исследуемом сплаве вовремя или после горячей ковки и σ – фаза образовалась из ОЦК Cr-Fe фазы. Следует отметить, что фазовые превращения в ВЭСах все еще остаются в

значительной степени неясными особенно те, которые связаны с деформационной обработкой. Эта тема требует дальнейшего, более детального исследования.

Измерения нанотвердости и модуля упругости показали, что фазы в кованом сплаве при комнатной температуре отличаются деформационными характеристиками. Нанотвердость самой мягкой фазы (Cu – rich) более чем в 3 раза ниже по сравнению с одной из самых твердых фаз (σ- фазы). Следует отметить, что различное поведение механических свойств в зависимости от структурных составляющих упоминалось также для сплава $Al_{0.8}$CoCrCuFeNi Liu и соавт. [114]. Прочность материала обычно пропорциональна модулю сдвига [115], так что фаза с более высоким модулем упругости, как правило, сильнее. Поэтому как оказалось, при комнатной температуре, обогащенная медью фаза является одним из самых мягких, за которым следуют Co-Cr-Fe и Al-Ni фазы, тогда как σ– фаза является самой твердой фазой.

Однако относительные свойства фаз могут сильно зависеть от температуры, так как прочность фазы, имеющего более низкую температуру плавления падает быстрее с ростом температуры, чем прочность фазы с более высокой температурой плавления. Поэтому можно предположить, что Cu-rich фаза у которой температура плавления составляет около 1100°C [112], является самой мягкой фазой при 800–1000°C. ГЦК Co–Cr–Fe фаза имеет более высокую температуру плавления - 1400°C [116], но известно, что аустенитная высокохромистая нержавеющая сталь способна существенно размягчатся при T ≥ 800°C [117]. Таким образом, предполагается, что Co-Cr-Fe фаза вторая по мягкости фаза при 800–1000°C. Бинарная AlNi (B2) фаза плавится в интервале от 1400°C до 1638°C, в зависимости от стехиометрии и может сохранять свою высокую прочность до 1200°C [118]. Однако, температура плавления и термостабильность, присутствующей в сплаве CoCrFeNiAlCu сильно легированной другими элементами фазы Al-Ni, не известны, и, следовательно, можно только предположить, что жаропрочность этой фазы выше, чем у Cu-rich и Co-Cr-Fe фаз. σ-фаза неустойчива при T ≥ 800-900°C [113], поэтому при

температурах испытания на растяжение вклада в прочность от этой фазы не ожидается.

В многофазных структурах, как правило, состоящих из фаз с различными механическими свойствами, тяжело поддерживать совместную деформацию между частицами разных фаз во время испытания на растяжение. Поддержание совместной деформации необходимо для предотвращения образования пустот и трещин на границах, что способствует получению высокой пластичности. Неожиданно оказалось, что деформируемый сплав CoCrFeNiAlCu с мелкозернистой, многофазной структурой показывает очень высокие значения удлинения до разрушения и сверхпластической поведения (Рисунок 45; Таблица 22). Параметр скоростной чувствительности деформации m=1/n в диапазоне ≈ 0,37-0,56, что согласуется с m=0,5, и обычно это связано с мелкозернистой сверхпластичностью, когда основным механизмом деформации является зернограничное проскальзывание (ЗГП) [111]. Для многофазных структур, состоящих из смеси мелких частиц разных фаз, термин ЗГП также используется для описания скольжения по межфазным границам. При этом на кривых напряжение-деформация наблюдается довольно необычно для сверхпластичности поведение, а именно после высоких пиковых напряжений следует стадия разупрочнения, при котором напряжение течения уменьшается от 3 до 8 раз в зависимости от условий нагрузки (Рисунок 45). В действительности, пиковое напряжение и деформационное разупрочнение, как правило, не должны наблюдаться во время сверхпластической деформации, так как они приводят к образованию шейки и локализации деформации, что способствует быстрому разрушению [119, 111, 120]. Удивительно то, что значительное снижение напряжения течения, проходящее в ходе аккомодации при ~ 200% от деформации растяжения, не приводят к заметному утонению образцов сплава CoCrFeNiAlCu. Вместо этого, сплав демонстрирует достаточно однородное пластическое течение и стадия разупрочнения постепенно переходит в установившуюся стадию течения (Рисунок 45).

Наличие пикового напряжения можно ожидать, если пластическая деформация сопровождается структурным и/или фазовым изменениями. Например, активация динамической рекристаллизации измельчает микроструктуру и может значительно уменьшить напряжение при пластической деформации [121]. Динамическая рекристаллизация может также служить источником для аккомодации ЗГП и повышать сверхпластичность [122]. Однако, во время высокотемпературной деформации сплава CoCrFeNiAlCu измельчение зерна не произошло (Таблица 23). Микроструктура кованого сплава была очень стабильной и измельчения или укрупнения зерен/частиц после отжига при 1000°C в течение ~25 часов (это состояние соответствует недеформированному участку испытанного образца при $\dot{\varepsilon} = 10^{-3}$ c^{-1}) не наблюдалось. Отсутствие роста и измельчения зерен во время испытания на растяжение при высокой температуре может быть связано со сложностью микроструктуры сплава. Очевидно, что массоперенос за счет диффузии является обязательным условием для роста частиц различных фаз. Однако микроструктура сплава представляет собой сложную смесь из фаз различного состава и свойств, что затрудняет массоперенос [123].

Есть несколько свидетельств того, что во время испытаний на растяжение произошли фазовые превращения. Это (I) заметные изменения в химическом составе Cu-rich фазы, (II) образование мелких выделений, обогащенных Cu внутри Al-Ni фазы, (III) уменьшение объемной доли Al-Ni фазы с 46% до 41% и 43 %, (IV) увеличение объемной доли Co-Cr-Fe фазы от 30% до 37% и 40 %, и (V) исчезновение σ – фазы и формирование Cr – rich фазы. К сожалению, фазовая диаграмма для изучаемого сплава CoCrFeNiAlCu еще не разработана и, следовательно, неизвестно какие фазы присутствуют при температурах испытания. Тот факт, что средний размер зерен/частиц фаз не меняется после испытания можно предположить, что фазовые превращения происходят в каждой отдельной частице, и они не требуют значительных изменений состава. Например, трансформация упорядоченной B2 Al-Ni фазы в неупорядоченную ОЦК фазу твердого раствора при температуре выше 850°C недавно сообщалось

для ВЭСа $CoCrFeNiAl_{0.5}Cu$ [19]. Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм подобных высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiAlx [65] и $CoCrFeNiAl_{0.5}Cu$ [19] предсказывает, что труднодеформируемая и хрупкая σ – фаза термодинамически неустойчива при $T \geq 800°C$. Сравнивая химический состав фаз до и после высокотемпературной деформации (Таблица 7; Таблица 24) можно предположить, что σ – фаза распадается на более мягкую и пластичную Cr-rich и Co-Cr-Fe фазы.

Из-за низкой диффузии в ВЭСах [123] превращения в высокотемпературных фазах, представленных при комнатной температуре и находящихся в состоянии термодинамического равновесия при температурах испытания на растяжение, могут быть очень сильно замедлены. Пластическая деформация, однако, может ускорить это превращение путем создания дефектов решетки, таких как дислокаций и избыточных вакансий. Вполне вероятно, что критическая пластическая деформация, необходимая для активации фазовых превращений, соответствует пиковому напряжению на деформационных кривых. Быстрое снижение напряжения течения после пикового напряжения является, таким образом, преобразованием твердых низкотемпературных фаз в более мягкие высокотемпературные фазы. Однако чтобы избежать локализации деформации этот процесс должен происходить одновременно во всей рабочей части образца при испытании на растяжение.

Кроме того, существующие источники разупрочнения сплава, фазовые превращения, происходящие во время испытаний на растяжение, могут эффективно аккомодировать ЗГП [111]. Эти преобразования контролируются диффузией в кристаллической решетке легирующих элементов и поэтому энергия активации пластического течения должна соответствовать энергии активации диффузии фаз аккомодированной в ЗГП. Термоактивационный анализ сверхпластической деформации ВЭСа CoCrFeNiAlCu показывает различные энергии активации на разных стадиях пластического течения. В частности, во время пластического течения (ε =0,2%), $Q_{0.2}$ = 236±15 кДж/моль; при приближении к пиковому напряжению, $Q_{в.}$ = 262±19 кДж/моль, а на стадии

установившегося течения $Q_{н.т.}$ = 394±21 кДж/моль. Эти экспериментальные значения энергий активации можно сравнить с энергией активации самодиффузии Cu (211 кДж/моль) [62], диффузии Co в чистой Cu (231 кДж/моль) [124], энергия активации самодиффузии Fe в γ-Fe и нержавеющих сталях (от 270 до 312 кДж/моль) [125, 126], энергия активации самодиффузии и ползучести Ni (284 ± 12 кДж/моль) [127, 128], энергия активации самодиффузии Cr (339 ± 12 кДж/моль) [129], и энергия активации ползучести на основе никелевых сплавов (390-500) кДж/моль [128, 130]. Используя эти сравнения с учетом того, что скорость распространения в высокоэнтропийных сплавах медленнее, чем в чистых металлах [123], можно предположить, что сверхпластическая деформация ВЭСа CoCrFeNiAlCu реализуется через аккомодацию ЗГП следующими активационными процессами: (а) в начале деформации – за счет пластической деформации в Cu-rich фазы, (б) в непосредственной близости от пикового напряжения и на стадии разупрочнения – за счет Fe и/или Ni превращений зависящих от диффузии и пластической деформации Co-Cr-Fe и/или Al-Ni фаз, и (в) во время установившейся стадии течения – за счет пластической деформации равновесных высокотемпературных фаз, которая контролируется сложным взаимодействием растворенных атомов с дислокациями.

Действительно, при температурах испытаний Cu-rich фаза является мягкой фазой среди других фаз. В кованом материале она присутствует в виде слоев между частицами других фаз и, следовательно, разумно предположить, что пластическая деформация на ранних стадиях локализована внутри Cu-rich фазы, что облегчает скольжение соседних частиц фаз. К сожалению, не все границы раздела покрыты Cu-rich фазой и непрерывная деформация создает трудности в скольжении между фазами, что приводит к увеличению прочности. Сфероидизация слоев Cu-rich фаз дополнительно способствует деформации между несовместимыми соседними частицами фаз. В конце концов, начинают деформироваться другие фазы, запуская фазовые превращения внутри каждой частицы, и в результате это приводит к уменьшению напряжения течения при пластической деформации (стадия разупрочнения). Как только фазовые

превращения завершаются, на стадии установившегося течения ЗГП аккомодирует за счет пластической деформации внутри равновесных высокотемпературных фаз. Показатель n на данном этапе равен 2,7. Это значение лежит между n=2, типичной для ЗГП и n=3, типичной для дислокационного скольжения, контролируемого сложным взаимодействием растворенных атомов с дислокациями [111, 131]. В сильно легированных материалах последний процесс часто требует повышенную энергию активации [131]. Факт, что энергия активации сверхпластического течения ВЭСа CoCrFeNiAlCu действительно близка высокому значению $Q_{н.т.}$ = 394±21 кДж/моль, достигаемая на установившейся стадии течения, подтверждает, что контролирующий механизм сверпластической деформации на данном этапе основан на взаимодействии дислокаций с растворенными атомами вещества.

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 и каждой из стадий соответствует своя энергия активации, что указывает на действие различных механизмов деформации.

Выводы по главе 5

Исходя из вышеописанных результатов, оптимальным режимом обработки сплава CoCrFeNiMn является холодная прокатка со степенью деформации не менее 80%, в результате которой формируется микроструктура, состоящая из двойников и фрагментов толщиной 60-300 нм. Исследование механических свойств сплава CoCrFeNiMn после обработки показало, что предел текучести и предел прочности повысились по сравнению с гомогенизированным состоянием с $\sigma_{0.2}$ = 140 МПа и $\sigma_в$ = 443 МПа до $\sigma_{0.2}$ = 1120 МПа и $\sigma_в$ = 1175 МПа, а относительное удлинение уменьшилось с 68% до 14%

Исследование сплава CoCrFeNiAlCu показало, что наиболее оптимальным режимом ДТО, является гомогенизация при 960°C в течение 50 часов и последующая всесторонняя изотермическая ковка при 950°C в трех ортогональных направлениях на общую степень деформации 1000%. В результате измельчения структуры сплава CoCrFeNiAlCu удалось получить микроструктуру со средним размером зерен/частиц 2,1 мкм. При исследовании механических свойств на растяжение кованого сплава наблюдался хрупко-вязкий переход в интервале 600-700°C, т. е. при более низких температурах чем для литого сплава. В кованом сплаве обнаружено необычное сверхпластическое поведение во время деформации на растяжение при температурах от 800°C до 1000°C и при скоростях деформации от 10^{-4} до 10^{-1} c^{-1}.

Сверхпластическое поведение сопровождалось резким упрочнением на начальной стадии деформации, затем выраженной стадией разупрочнения и при дальнейшей деформации установившейся стадией течения. Несмотря на стадию разупрочнения, в ходе которого напряжение пластического течения уменьшалось от 3 до 8 раз в зависимости от температуры и скорости деформации, никакой заметной локализации деформации не наблюдалось и суммарное удлинение при T=1000°C и $\dot{\varepsilon} = 10^{-2}$ c^{-1} составило 1240%. Расчеты термоактивационных параметров показали, что параметры n, Q имели разные значения на различных стадиях пластической деформации. При этом заметных изменений средних размеров зерен/частиц после сверхпластической деформации не выявлено. Тем не менее показано, что в ходе деформации имеет место изменение объемных долей фаз, их химического состава, исчезновение σ–фазы и изменение морфологии Cr-Fe фазы, что, вероятно, связано с фазовыми превращениями, происходящими во время испытания на растяжение. В результате было установлено, что основным механизмом сверхпластической деформации сплава CoCrFeNiAlCu является зернограничное проскальзывание (ЗГП). На разных стадиях течения аккомодация ЗГП происходит разными аккомодационными механизмами: (I) на ранних стадиях ЗГП аккомодируется термически активированной деформацией мягкой Cu-rich фазой, (II) превращением низкотемпературных фаз в высокотемпературные

равновесные на стадии разупрочнения, и (III) на установившейся стадии течения дислокационным скольжением в равновесных высокотемпературных фазах, которое контролируется сложным взаимодействием растворенных атомов с дислокациями.

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 σ-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 (δr) 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, $\sigma_в$ = 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 σ – фазы. Сплавы показывают некоторую пластичность только при сжатии, зависящую от доли σ – 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 700-800ºС 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°С, 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 σ – 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°С и скорости деформации 10^{-2} $с^{-1}$ 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.

В качестве **перспектив дальнейшей** разработки темы диссертации можно сформулировать следующие направления исследований высокоэнтропийных сплавов:

– моделирование диаграмм состояния многокомпонентных систем;

– критерии развития методов оценки формирования того или иного типа структуры сплавов с учетом особенностей электронного строения элементов;

– поиск рациональных композиций сплавов исключающих использование дорогостоящих элементов;

– развитие методов ТМО сплавов со сложной многофазной структурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical Properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys // Intermetallics, 2011, 11, 698-706.

5. Chou H.-P., Chang Y.-Sh., Chen S.-K., Yeh J.-W. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys // Materials Science and Engineering B, 2009, 163, 184-189.

6. Manzoni A., Daoud H., Volkl R., Glatzel U., Wanderka N. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy // Ultramicroscopy, 2013, 132, 212-215.

7. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effect of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // Acta Materialia, 2013, 61, 2628-2638.

8. Kuznetsov V.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Senkov O.N. Tensile properties of an AlCrCuFeNiCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions // Material Science and Engineering A, 2012, 533, 107-118.

9. Kuznetsov V.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., Senkov O.N. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloy // Material Science Forum, 2013, 735, 146-151.

10. Yeh, J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys // JOM, 2013. – V. 65.

11. Громаков Н.С., Бойчук В.А., Овчинников В.В. Основные закономерности химических процессов: Учебное пособие, Казань: КГАСУ, 2005.- 62 с.

12. Новиков И.И., Золоторевский В.С., Портной В.К., Белов Н.А., Ливанов Д.В., Медведев С.В., Аксенов А.А., Евсеев Ю.В. Металловедение. Учебник. В 2 томах Т.I. Колл. авторов / Под общей редакцией В.С. Золоторевского – М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – 496с.

13. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения – М.: Бином, Лаборатория знаний, 2009, 400 с.

14. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия: Учебник для вузов -4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987 г. 688 с.

15. Swalin R.A. Thermodynamics of solids, 2nd edn. Eds.: E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl, Wiley, NY, 1991, 21.

16. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-Entropy Alloys / Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2014, 218.

17. Miracle, D.B. Miller J. D. Senkov O. N., Woodward C., Uchic M. D., Tiley J. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications // Entropy, 2013, 16.

18. Tsai M-H, Tsai K.Y, Tsai C. W, Lee C, Juan C. C, Yeh J.W. Criterion for sigma phase formation in Cr-and V-containing high-entropy alloys // Mater Res Lett. 2013, 1, 207–212

19. Tsai, K.Y., Tsai M. H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in CoCrFeMnNi high entropy alloys // Acta Materialia, 2013, 61.

20. de Boer, F. R. Boom R.,. Mattens W. C. M, Miedema A.R., Niessen A. K. Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys (Cohesion and Structure) // North Holland Physics Publishing, Amsterdam. 1988.

21. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodwart C.F. Microstructure and room temperature mechanical properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // Intermetallics, 2011, 509, 6043-6048.

22. 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.

23. Fang, S., Xiao X. S., Xia L., Li W. H., Dong Y. D. Relationship between the widths of supercooled liquid region and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses // J. Non-cryst. Solid, 2003, 321, 120.

24. Takeuchi A., Inoue A. Quantitative evaluation on critical cooling rate for metallic glasses // Mater. Sci. Eng. A, 2001, 304–306, 446–451.

25. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. Materials Chemistry and Physics, 2012,132, 233-238.

26. Hume-Rothery W. The Structure of Metals and Alloys. 1st ed. Institute of Metals, London, UK, 1936.

27. Gali A., George E.P., Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys // Intermetallics, 2013, 39, 74-78.

28. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering A, 2004, 375–377, 213–218

29. 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/Melting_points_of_the_elements_(data_page);
http://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_properties_of_the_elements_(data_page).

30. Mizutani, U. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases // Taylor and Francis Group, Boca Raton. 2011.

31. Mann J. B., Meek T. L., Allen L. C. Configuration Energies of the Main Group Elements // JACS, 2000, 122, 2780-2783.

32. Guo, S. Ng C., Lu J., Liu C. T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys., 2011, 109.

33. Miracle D.B., Senkov O.N. Topological criterion for metallic glass formation // Material Science and Engineering A, 2003, 347, 50-58.

34. Senkov O.N., Miracle D.B. A topological model for metallic glass formation // Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 317, 34-39.

35. Poletti, M. G. Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // Acta Materialia, 2014, 75, 297-306.

36. Guo Sh., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution or amorphous phase // Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21, 433-446.

37. Pettifor, D.G. Theory of energy bands and related properties of 4 d transition metals: s and d contributions to the equation of state // Phys. Rev. Lett., 1979, 42, 846-850.

38. Tsai, M.H., Tsai, K.Y., Tsai, C.W., Lee, C., Juan, C.C., Yeh, J.W. Criterion for sigma phase formation in Cr- and V- containing high-entropy alloys // Mater. Res. Lett. 2013, 1, 207-212.

39. Jiang L., Lu Y., Dong Y., Wang T., Cao Z., Li T. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy CoCrFeNiTi0.5 alloy casting ingot // Intermetallics. 2014, 37-43.

40. Shun T.-T., Chang L.-Y., Shiu M.-H. Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMox alloys // Materials Characterization. 2012, 63-67.

41. Takeuchi A. Chen N., Wada T., Yokoyama Y., Kato H., Inoue A., Yeh J.W. $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter // Intermetallics, 2011, 19, 1546-1554.

42. 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.

43. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C., Miracle D.B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis // Acta Materialia, 2013, 61, 1545–1557.

44. Hsu Y.-J. Chiang W.-C., Wu J.-K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCux high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution // Materials Chemistry and Physics 2005, 92, 112–117

45. Kunce, I., Polanski, M., Bystrzycki, J. Structure and hydrogen storage properties of a high-entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // Int. J.Hydrogen Energy 2013, 38, 12180-12189.

46. Cheng, J.B., Liang, X.B., Xu, B.S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviours of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings // Surf. Coat. Technol. 2014, 240, 184-190.

47. Cheng K.-H. Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)Nx coatings by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films 2011, 519, 3185–3190.

48. Ma L.Q., Wang L.M., Zhang T., Inoue A., Bulk glass formation of Ti−Zr−Hf−Cu−M (M=Fe, Co, Ni) alloys // Materials Transactions, 2002, 43: 277−280.

49. Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K., Huang Y.S., Cheng H.C., On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // Mater. Lett. 2007, 61, 1–5.

50. Tong C.J., Chen M.R., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Lin S.J., Chang S.Y. Mechanical Performance of the AlxCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements // Metall. Trans. A, 2005, 36A, 1263–1271.

51. Qiu X.-W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // Journal of Alloys and Compounds, 2013, 555, 246-249.

52. Ивченко М. В., Пушин В. Г., Уксусников А. Н., Wanderka N., Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных эквиатомных сплавов AlCrFeCoNiCu // Физика металлов и металловедение, 2013, том 114, № 6, с. 561–568.

53. Li S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z.. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy // Materials Science and Engineering A. 2008, 498, 482–486

54. Chen H.Y., Tsai C.W., Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Yang C.C., Chen S.K. Effect of the substitution of Co by Mn in Al–Cr–Cu–Fe–Co–Ni high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. Mater. 2006, 31, 685–698.

55. Hu Z., Zhan Y., Zhang G., She J., Li C. Effect of rare earth Y addition on the microstructure and mechanical properties of high entropy AlCoCrCuNiTi alloys // Materials and Design 2010, 31, 1599–1602.

56. Stanford N, Barnett MR. The origin of ‘‘rare earth” texture development in extruded Mg-based alloys and its effect on tensile ductility // Mater Sci Eng 2008; 496A, 399–408.

57. Dai Q.L., Luo C.B., Xu X.P., Wang Y.C. Effects of rare earth and sintering temperature on the transverse rupture strength of Fe-based diamond composites // J Mater. Process Tech 2002; 129, 427–430.

58. Xiao W.M., Shi Y.W., Xu G.C., Ren R., Guo F., Xia Z.D., Lei Y.P. Effect of rare earth on mechanical creep–fatigue property of SnAgCu solder joint // J Alloys Compd. 2009, 472, 198–202.

59. Wang, W.R., Wang, W.L., Yeh, J.W. Phases, microstructure and mechanical properties of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures // J. Alloys Compd. 2014, 589, 143 - 152.

60. Zhang F., Zhang C., Chen S.L., Zhu J., Cao W.S., Kattner U.R. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations // CALPHAD, 2014, 45, 1–10

61. Laurent-Brocq M., Akhatova A., Perrière L., Chebini S., Sauvage X., Leroya E. Champion Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy // Acta Materialia 2015, 88, 355–365.

62. Zhang C., Zhang F., Chen S.L., Cao W. S. Computational thermodynamics aided high-entropy alloy design // JOM 2012, 64, 839-845.

63. Hsu C-Y., Juan C-C., Chen S-T., Sheu T-S., Yeh J-W., Chen S-K. Phase Diagrams of High-Entropy Alloy System Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni // JOM. 2013, 65 №12, 1829-1839.

64. 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.

65. Ng C., Guo S., Luan J., Shi S., Liu C.T. Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $Al_{0,5}$CoCrCuFeNi high entropy alloy // Intermetallics 2012, 31, 165-172.

66. Jones N.G., Frezza A., Stone H.J. Phase equilibria of an Al0.5CrFeCoNiCu High Entropy Alloy // Materials Science & Engineering A 2014, 615, 214–221.

67. Shun T.-T., Du Y.-C. Age hardening of the $Al_{0.3}CoCrFeNiC_{0.1}$ high entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds 2009, 478, 269–272.

68. Kao Y.-F., Chen T.-J., Chen S.-K., Yeh J.-W. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed AlxCoCrFeNi ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds 2009, 488, 57–64.

69. Tsai C.-W., Chen Y.-L., Tsai M.-H., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al0,5CoCrCuFeNi // Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486, 427–435.

70. Tsai C.-W., Tsai M.-H., Yeh J.-W., Yang C.-C. Effect of temperature on mechanical properties of Al0.5CoCrCuFeNi wrought alloy // Journal of Alloys and Compounds, 2010, 490, 160–165.

71. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Acta Materialia, 2013, 61, 5743-5755.

72. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E. H., George E P., Ritchie R. O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // 345, 6201, 1153-1158.

73. Mills W. J. Fracture toughness of type 304 and 316 stainless steels and their welds // Int. Mater. Rev. 1997, 42, 45–82.

74. Strife J.R., Passoja D.E. The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Cryogenic Fracture Properties in 5Ni and 9Ni Steel // Metall. Trans. A, 1980, 11, 1341–1350.

75. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Meisenkothen F., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy // J Mater Sci 2012, 47, 4062–4074.

76. 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.

77. Tang W.-Y., Yeh J.-W. Effect of Aluminum Content on Plasma-Nitrided Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloys // Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40, 1479-1486.

78. Ren B., Liu Z.X., Li D.M., Shi L., Cai B., Wang M.X., Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system // Journal of Alloys and Compounds 2010, 493, 148–153.

79. Senkov O.N., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system // Materials Science and Engineering: A, 2013, 565, 51–62.

80. Liu L., Zhu J.B., Zhang C., Li J.C., Jiang Q. Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn_x high entropy alloys // Materials Science and Engineering: A, 2012, 548, 64–68.

81. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии: Учебное пособие // Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009, 209 с.

82. Murty B.S., Ranganathan S., Novel materials synthesis via mechanical alloying // Int. Mater. Rev. 1998, 43, 101–141.

83. Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V. The science and technology of mechanical alloying // Materials Science and Engineering A, 2001, 304–306, 151–158.

84. Varalakshmi S., Rao G. A., Kamaraj M., Murty B. S. Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying, J Mater Sci. 2010, 45, 5158–5163.

85. Praveen S., Murty B.S., Kottada R.S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys, Materials Science and Engineering: A, 2012, 534, 83–89.

86. Chen Y.-L., Hu Y.-H., Tsai C.-W., Hsieh C.-A., Kao S.-W., Yeh J.-W., Chin T.-S., Chen S.-K. Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu–Ni–Al–Co–Cr–

Fe–Ti–Mo during mechanical alloying // Journal of Alloys and Compounds 2009, 477, 696–705.

87. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying // Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41 №10, 2703-2709.

88. Qiu X.-W., Liu C.-G., Microstructure and properties of $Al_2CrFeCoCuTiNi_x$ high-entropy alloys prepared by laser cladding // Journal of Alloys and Compounds 553 (2013) 216–220.

89. Qiu X.-W., Zhang Y.-P., He L., Liu C.-G., Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds 2013, 549, 195–199.

90. Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K and Shun T T. Wear resistance and high temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl0.5Fe alloy with boron addition [J]. Metall Mater Trans A, 2004, 35: 1465-1469.

91. Musil J.. Physical and Mechanical Properties of Hard Nanocomposite Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering,

92. Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии: Учебное пособие / Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Маликов Л.В., Турбин П.В. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009, 209 с.

93. Chang H.W., Huang P.K., Yeh J.W., Davison A., Tsau C.H., Yang C.C., Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3360–3366.

94. Braica, V., Vladescu, A., Balaceanu, M., Luculescu, C.R., Braic, M.,. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surf. Coat. Technol., 2011, 211 №25, 117–121.

95. Braica V., Balaceanua M., Braica M., Vladescua A., Panserib S., Russob A., Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C

coatings for biomedical applications // Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2012, 10, 197–205.

96. Tsai D.C., Huang Y.L., Lin S.R., Liang S.C., Shieu F.S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. 2010, 257, 1361–1367.

97. Shou-Yi Chang, Shao-Yi Lin, Yi-Chung Huang, Chia-Liang Wu, Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)N_x multi-component coatings // Surface & Coatings Technology, 2010, 204, 3307–3314.

98. Huang P.-K., Yeh J.-W. Inhibition of grain coarsening up to 1000°C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings // Scripta Materialia 2010, 62, 105–108.

99. Tsai M.-H., Wang C.-W., Lai C.-H., Yeh J.-W., Gan J.-Y. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)50N50 nitride film as diffusion barrier in copper metallization // Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 052109.

100. Tsai, M.H., Wang, C.W., Tsai, C.W., Shen, W.J., Yeh, J.W., Gan, J.W., et al. Thermalstability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization // J. Electrochem. Soc. 2011, 158, 1161-1165.

101. Yeh, J.W., Recent progress in high-entropy alloys // Ann. Chim. Sci. Mat. 2006, 31, 633–648.

102. Chen M.-R., Lin S.-J., Yeh J.-W., Chen S.-K., Huang Y.-S., Chuang M.-H., Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness and wear resistance of Al0.5CoCrCuFeNi high-entropy alloy // Metall. Mater. Trans. A 2006, 37A, 1363–1369.

103. Guo S., Lui C.T. Phase selection rules for complex multi-component alloys with equiatomic or close-to-equiatomic compositions // Chinese Journal of Nature, 2013, 35(2), 85-96.

104. Новиков И. И., Теория термической обработки металлов // Учебник для вузов, 4-е издание: Металлургия, 1986, 480 с.

105. Martins M., Casteletti L.C. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel // Mater Charact, 2009, 60, 792-795.

106. ASM Handbook, vol. 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. ASM International, USA, 1992.

107. Hall E.O., Algie S.H., The Sigma Phase // International Materials Review, 1966, 11(1), 61-88.

108. 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, 502 295–299.

109. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей // Екатеринбург, РИО УрО РАН, 2013. 720с.

110. Effenberg G., Landolt–Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology // New Series IV/11A2 Stuttgart: MSIT Material Science International Team, 2005, 104–126.

111. Nieh T.G., Wadsworth J., Sherby O.D. Superplasticity in Metals and Ceramics // Cambridge Solid State Science Series Cambridge, MA: Cambridge University Press, 1997.

112. Lin C-M, Tsai H-L. Effect of annealing treatment on microstructure and properties of high-entropy FeCoNiCrCu0.5 alloy // Mater Chem Phys 2011, 128, 50-56.

113. Hsieh Ch.-Ch., Wu W., Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase. Precipitation in Stainless Steels // ISRN Metallurgy Article ID732491, 2012.

114. Liu Z., Guo S., Liu X., Ye J., Yang Y., Wang X.-L., Yang L., An K., Liu C.T., Micromechanical characterization of casting-induced inhomogeneity in an Al0.8CoCrCuFeNi high-entropy alloy // Scr. Mater. 2011, 64, 868-871.

115. Jonas J.J., Sellars C.M., Tegart W.J.Mc.G. Strength and structure under hot-working conditions // Met Rev. 1969, 14, 1-24.

116. Effenberg G., Landolt–Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology // New Series IV/11D2 (Stuttgart: MSIT Material Science International Team, 2005, 1–36.

117. The Stainless Steel information Center, High Temperature Properties, http://www.ssina.com/composition/temperature, Accessed 17 Aug 2013.

118. Darolia R., NiAl alloys for high-temperature structural applications // JOM 1991, 43, 44-49.

119. Dieter G.E., Mechanical Metallurgy, 3rd ed. // New York, NY:McGraw-Hill, Inc., 1986.

120. Kaibyshev O.A., Superplasticity of Alloys // Intermetallides and Ceramics Berlin: Springer, 1992.

121. McQueen H.J., Jonas J.J. Treatise on Materials Science and Technology, 6, ed. R.J. Arsenault // New York, NY: Academic Press, 1975, 393–493.

122. Imayev R.M., Kaibyshev O.A., Salishchev G.A., Mechanical Behavior of Fine Grained TiAl Intermetallic Compound -I. Superplasticity // Acta Metall. 1992, 40, 581-587.

123. Ren W., Guo J., Li G., Wu J., Creep Characteristic of NiAl-9Mo Eutectic Alloy // Mater. Trans. 2004, 42, 1731-1737.

124. Butrymowicz D.B., Manning J.R., Read M.E. Diffusion in copper and copper alloys Part I, // J. Phys. Chem. Ref. Data 1973, 2, 643-655.

125. Sakamoto M., J. Phys. Soc. Jpn. 1958, 13, 845.

126. Vasilyev A.A., Sokolov S.F., Kolbasnikov N.G., Sokolov D.F. Effect of Alloying on the Self-Diffusion Activation Energy in gamma-Iron // Phys. Solid State 2011, 53, 2194.

127. Frost H.J., Ashby M.F., Fundamental Aspects of Structural Alloy Design // New York, NY: Plenum Press, 1977.

128. Meagher S., Borch R.S., Groza J., Mukherjee A.K., Green II H.W. Activation parameters of high-temperature creep in polycrystalline nickel at ambient and high pressures // Acta Metall. Mater. 1992, 40, 159-166.

129. Chaudhuri A. // Met. Sci. 1969, 3, 159.

130. Campbell J.L., Schulte C.W., Positron trapping and self-diffusion activation energies in chromium // J. Appl. Phys. 1979, 19, 149-152.

131. Kassner M.E., Pe´rez-Prado M.T., Fundamentals of Creep in Metals and Alloys // Amsterdam: Elsevier, 2004.