

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ИВЧЕНКО Михаил Владимирович

**СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ЭКВИАТОМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ AlCrFeCoNiCu**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор,
Пушин Владимир Григорьевич

Екатеринбург - 2015

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1 Синтез, структура, фазовый состав и свойства многокомпонентных (близких к эквиатомным) сплавов.....	14
1.2 Особенности эквиатомных высокоэнтропийных сплавов на основе системы AlCrFeCoNiCu.....	20
1.3 Термодинамика высокоэнтропийных металлических систем.....	40
1.4 Методы быстрой закалки и их влияние на фазовый состав и микроструктуру синтезируемых материалов.....	45
1.4.1 Методы быстрой закалки.....	45
1.4.2 Методы разлива на охлаждающую поверхность.....	47
1.4.3 Методы распыления.....	49
1.4.4 Методы закалки «по типу сварки».....	51
1.5 Методы интенсивной пластической деформации.....	51
1.6 Постановка задачи исследования.....	56
Глава 2. Материал и методики исследования.....	58
2.1. Материалы.....	58
2.2. Методы получения сплава.....	58
2.3. Методики подготовки образцов для микроструктурных исследований.....	59
2.4. Микроструктурные исследования.....	59
2.5. Методы измерения механических свойств.....	64
2.6. Методы измерения удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости.....	65
Глава 3. Особенности микроструктуры и свойств литых высокоэнтропийных эквиатомных сплавов AlCrFeCoNiCu.....	67
3.1 Фазовый состав и микроструктура междендритных областей литого сплава AlCrFeCoNiCu.....	68
3.2 Фазовый состав и микроструктура дендритов литого сплава AlCrFeCoNiCu.....	72
3.3 Особенности распада и свойств литого сплава AlCrFeCoNiCu при охлаждении до комнатной температуры.....	75
Краткие выводы по главе 3.....	80
Глава 4. Влияние сверхбыстрой закалки из расплава методом спиннингования на микроструктуру, фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu.....	81
4.1. Микроструктура сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом спиннинга.....	81
4.2. Фазовый и химический состав и свойства быстрозакаленных методом спиннинга сплавов AlCrFeCoNiCu.....	92
4.3. Особенности распада сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом спиннинга.....	94
Краткие выводы по главе 4.....	100
Глава 5. Влияние сверхбыстрой закалки из расплава методом сплэтинга на микроструктуру, фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu.....	101
5.1. Микроструктура сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом сплэтинга.....	101
5.2 Фазовый и химический состав и свойства сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом сплэтинга.....	111
5.3 Особенности распада сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом сплэтинга.....	115
Краткие выводы по главе 5.....	120
Глава 6. Влияние мегапластической деформации кручением под высоким давлением на микроструктуру и фазовый состав высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu.....	121

6.1 Фазовый состав БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД кручением.....	121
6.2 Локальный химический состав в сплаве после МПД (n=5 оборотов).....	125
6.3 Влияние отжига при 300 °С-2ч на локальный химический состав сплава после МПД (n=5 оборотов).....	128
Краткие выводы по главе 6.....	139
Глава 7. Особенности физических свойств и их связь со структурой высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного сверхбыстрой закалкой из расплава методом спиннингования.....	140
7.1 Магнитные свойства БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu.....	140
7.2 Электрические свойства БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu.....	145
7.3 Оптические свойства БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu.....	151
Краткие выводы по главе 7.....	154
Основные выводы.....	155
Список литературы.....	157

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Одной из фундаментальных и практически ориентированных задач физики конденсированных состояний и физического металловедения является разработка физических основ создания новых металлических материалов и технологий их получения с комплексом необходимых физико-механических и эксплуатационных характеристик, конструкционных и функциональных. Как известно, механические свойства материалов существенно зависят от их химического состава и особенностей кристаллоструктурного состояния, таких как структурный тип, размеры зерен, виды их границ, сорт, количество и распределение по размерам и объему включений избыточных фаз, плотность и дизайн дислокационной субструктуры и т.п. В последние два-три десятилетия было установлено, что значительное улучшение физико-механических свойств металлических материалов может быть обеспечено за счет ультрамелкозернистой структуры (субмикро- и нанокристаллической и нанофазной). Были разработаны различные способы ее формирования, в том числе основанные на термических (включая быструю закалку из расплава) и термомеханических внешних воздействиях, применении различных сочетаний больших деформаций и отжигов. Они позволяют конструировать, используя механо- и термоиндуцирующие процессы, оптимальные структурные состояния и, управлять теми или иными свойствами таких материалов в широких пределах.

Вместе с тем, ключевым фактором создания материалов остается выбор их химического состава. Несмотря на весьма длительный период развития металловедения как одного из наиболее важных направлений практической, а затем и научной деятельности человека, основой большинства существующих и, особенно, применяемых неорганических материалов является один и реже два или три металла. Среди них всего два-три десятка наиболее используемых металлов, таких как, железо, алюминий, медь, никель, титан, олово, свинец, цинк, магний, ниобий, цирконий, бериллий, а также благородные, тугоплавкие и другие металлы.

В 20 веке вследствие быстро нарастающих потребностей развивающейся промышленности в различных конструкционных и функциональных материалах непрерывно создавались новые технологии, и на их основе разрабатывались новые легированные стали и сплавы. Постепенно увеличивалось как число легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов. Некоторые марки сталей и сплавов, прежде всего, нержавеющей, жаропрочных, высокопрочных, уже содержали 4-5 контролируемых легирующих элементов массой до 30-40 %, высокопрочные алюминиевые сплавы – 3-4 элемента по массе до 10-15 %, латуни и бронзы – до 40 и 15 %, соответственно. В интерметаллидах, составляющих широкий класс атомноупорядоченных соединений на основе металлических элементов, напротив, использовались 2-3 материалообразующих металла, но в большой концентрации: 25-75 % в

соединениях типа A_3B , до 50 % в соединениях типа AB или A_2BC . Упорядоченные по различным типам ($A15$, $B2$, $C15$, $D0_3$, $L1_0$, $L1_2$, $L2_1$ и т.д.), часто не обладая хорошими конструкционными и технологическими характеристиками, интерметаллиды имели особые функциональные свойства: сверхпроводимость (Nb_3Sn , V_3Ga), магнетизм (соединения на основе Fe , Ni , Co), жаростойкость ($NiAl$, $CoAl$, $CoNiAl$), жаропрочность (Ni_3Al , Ti_3Al , $TiAl$), эффекты памяти формы, термически, деформационно или магнитно - управляемые ($TiNi$, Ni_2MnGa и др.).

Следующий новый важный этап, направленный, прежде всего, на улучшение комплекса конструкционных, функциональных и технологических параметров сплавов и интерметаллидов, был связан с микро - и макролегированием (третьими, четвертыми, пятыми, шестыми химическими элементами), разработкой новых современных упрочняющих и пластифицирующих технологий как синтеза, так и последующей обработки поли- и монокристаллов, модификации и иерархирования их микро-, субмикро- и нанокристаллических структурных состояний. В самом конце 20 века появились первые работы по созданию и комплексному исследованию новых, так называемых высокоэнтропийных полиметаллических сплавов, включающих от 5-6 основных элементов, каждый в большой концентрации, например, от 5 до 35 % по патенту J.W. Yeh (США № US 2012/0159914A1). В качестве первых кандидатов в такие материалы были выбраны сплавы систем $AlCoCrCuFeNi$, $CoCrCuFeNiTi$, $CuNiAlCoCrFeSi$ и другие. Данные материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, обладают уникальными и необычными свойствами, присущими, например, металлокерамикам: высокой твердостью и стойкостью по отношению к температурному разупрочнению, дисперсионным твердением, положительным температурным коэффициентом упрочнения и высоким уровнем прочностных характеристик при повышенных температурах, привлекательной износостойкостью, коррозионной стойкостью и рядом других характеристик.

В предшествующих началу наших исследований работах многокомпонентные высокоэнтропийные эквиатомные или близкие к эквиатомным сплавы были изучены явно недостаточно. Было проведено, в основном, изучение фазового состава, микроструктурных и морфологических особенностей некоторых различных по химическому составу литых высокоэнтропийных сплавов. Для этого использовали прежде всего методы сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового структурного анализа (РФСА) и рентгеновской спектроскопии, а также измерения некоторых физико-механических свойств. Отсутствует единое мнение о природе, структуре, механизмах и последовательности структурно-фазовых превращений как в литых сплавах, так и тем более при их термической и термомеханической обработке.

Среди высокоэнтропийных многокомпонентных металлических материалов наиболее исследованным является модельный эквиатомный литой сплав системы AlCoCrCuFeNi, который продемонстрировал все основные преимущества сплавов такого класса, а именно, фазовый состав на основе простых типов структур ОЦК и ГЦК, высокую твердость и стойкость по отношению к разупрочнению, дисперсионное твердение, высокий уровень прочностных и пластических характеристик, износостойкость, коррозионную стойкость и ряд других свойств. Однако, к моменту постановки наших исследований не было проведено комплексных физических исследований особенностей тонкой структуры (как в субмикро-, так и в наномасштабе), фазового состава и фазовых превращений, физико-механических свойств данных высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов даже в исходном литом состоянии. Нет сведений о термокинетических характеристиках сплавов и влиянии термической и термомеханической обработки на фазовый состав и микроструктуру сплавов. Отсутствуют экспериментальные данные о структуре и свойствах данных сплавов после быстрой закалки из расплава и его дальнейшей термообработки, а также после большой пластической деформации.

В соответствии с изложенным, проведение комплексного сравнительного исследования сплава системы AlCoCrCuFeNi в исходном литом состоянии, после быстрой закалки из расплава и отжига, а также после большой или мегапластической деформации, используя современные физические методы: аналитическую электронную микроскопию, просвечивающую (ПЭМ) и растровую (РЭМ), атомную томографию, является новой важной и актуальной задачей.

Цель работы и задачи исследования

Цель работы - получить данные о структуре, химическом и фазовом составе, установить закономерности структурно-фазовых превращений и формирования физических свойств литых, быстрозакаленных из расплава и подвергнутых мегапластической деформации высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава AlCrFeCoNiCu на основе комплексного исследования, используя высокоинформативные структурные дифракционные методы высокого разрешения ПЭМ, РЭМ, рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС), томографию высокого локального химического атомнопространственного разрешения (3D-AP), методы РФСА и изучения физических свойств (механических, электрических, магнитных, оптических).

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Уточнить фазовый и локальный химический состав, особенности структуры и фазовых превращений в литом, закаленном со скоростью 10 К/с высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu.
2. Определить фазовый и локальный химический состав, особенности структурно-фазовых превращений и физических свойств эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu,

быстрозакаленного из расплава спиннингованием со скоростью 10^5 К/с и подвергнутого последующей термической обработке.

3. Установить фазовый и локальный химический состав, особенности структурно-фазовых превращений и свойств эквиаомного сплава AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленного из расплава сплэтингом со скоростью 10^6 К/с и затем подвергнутого термической обработке.

4. Выяснить влияние мегапластической деформации и термической обработки на структуру, фазовый состав, фазовые превращения и свойства эквиаомного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного спиннингованием.

5. Выявить последовательность фазовых превращений, их термокинетические характеристики и структурные факторы, обеспечивающие особые физико-механические свойства высокоэнтропийного эквиаомного сплава AlCrFeCoNiCu, а также построить диаграмму его изотермического распада

Научная новизна работы

1. Установлено, что в дендритной структуре литого (охлажденного со скоростью 10 К/с) высокоэнтропийного эквиаомного сплава AlCrFeCoNiCu происходит распад пересыщенных твердых растворов с появлением четырех различных фаз в дендритах и двух фаз в междендритных, обогащенных медью, областях.

Показано, что все образующиеся по классическому механизму зародышеобразования и роста фазы являются шестикомпонентными твердыми растворами, как атомнонеупорядоченными (типа A2 и A1), так и атомноупорядоченными (типа B2 и L1₂). Вместе с тем они обогащены различными химическими элементами, имеют наноразмерную равноосную или пластинчатую морфологию, однородно и периодически распределены между собой и по объему сплава, сохраняя размерно-ориентационную и когерентную связь.

2. Обнаружено, что затвердевание в условиях быстрого охлаждения струи расплава по методу спиннингования ($V_{\text{зак}} \approx 10^5$ К/с) приводит к преимущественному формированию в сплаве однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) ОЦК-структуры без дендритов (средний размер зерен составил 670 нм вместо 50-100 мкм в исходном литом сплаве). Однако, при этом не удалось сохранить исходный пересыщенный твердый раствор и в сплаве помимо матричной (A2) было зафиксировано образование еще двух фаз на основе B2-Al-Ni-Co и A2-Cr-Fe-Co. После изотермического изохронного отжига при 300 и 500 °С (2 ч) фазовый состав в сплаве сохраняется, а при отжиге 650 °С (2 ч) выделяется еще одна ГЦК (L1₂)-фаза, обогащенная медью (до 42 ат.%). Все фазы также имеют наноразмеры и выраженную пространственную нанопериодичность, являются шестикомпонентными.

3. При затвердевании в условиях сверхбыстрого капельно-взрывного охлаждения расплава по методу сплэтинга ($V_{\text{зак}} \approx 10^6$ К/с) в сплаве впервые удалось получить пересыщенный

твердый раствор с УМЗ ОЦК-структурой без дендритов (средний размер зерен составил 560 нм), но с нанодоменным (размером ~ 2 нм) дальним порядком по типу В2-сверхструктуры. В процессе отжига при 550 °С в сплаве происходит распад пересыщенного твердого раствора с последовательным выделением шестикомпонентных нанофаз вначале (после 2 ч выдержки) на основе системы В2-Cu-Ni-Co-Al, а затем на основе А2-Cr-Fe-Co при увеличении времени от 2 до 5 ч. Повышение температуры отжига до 600 °С (2ч) приводит к выделению атомноупорядоченных наночастиц шестикомпонентной фазы типа В2-Ni-Al-Co. Все фазы отличает выраженная наномодуляция и однородное пространственное расположение между собой.

4. Мегапластическая деформация кручением под высоким давлением 6 ГПа (на 2 и 5 оборотов) обеспечивает в БЗР-сплаве AlCrFeCoNiCu радикальное (вплоть до наноразмерного) механоиндуцированное измельчение зеренной структуры и растворение всех фазовых составляющих. При этом в сплаве при практически полном растворении имевшихся избыточных фаз происходит механоиндуцированное ОЦК→ГЦК превращение. Последующий отжиг восстанавливает основное структурно-фазовое состояние, сопровождаемое по данным РФСА обратным ГЦК→ОЦК превращением, при сохранении нанокристалличности структуры сплава.

5. Методами атомной томографии (3D-AP) и локальной рентгеновской ЭДС при выполнении ПЭМ в пределах всех наблюдаемых в сплаве AlCrFeCoNiCu нанофаз во всех исследованных состояниях (после закалки, БЗР, МПД и отжигов) обнаружены периодические (в единицы нанометров) концентрационные модуляции в виде локальных наносегрегаций различных композиций всех химических элементов, прежде всего Cr и Cu, сплава. Они сопряжены с выявляемыми нанофазами и демонстрируют нетривиальную сложную природу и структурно-фазовую и химическую организацию изученных высокоэнтропийных сплавов, которая и может быть интерпретирована как результат реализации ранних стадий спинодального механизма распада.

Практическая значимость работы

1. Впервые установлены закономерности структуро- и фазообразования в широкой температурной области в зависимости от скорости закалки, степени мегапластической деформации и режимов термообработки эквиатомных сплавов AlCrFeCoNiCu. Определены последовательность и основные механизмы диффузионно- и деформационно-контролируемых структурно-фазовых превращений в исследованных высокоэнтропийных многокомпонентных сплавах. Впервые построена диаграмма их изотермического распада. Полученные данные могут быть использованы на практике для получения данных сплавов в высокопрочном, жаропрочном и коррозионностойком состоянии, режимов их термической и термомеханической обработки.

2. Показано, что исследованные сплавы отличаются достаточно высокими механическими свойствами: уже в исходном литом состоянии они характеризуются микротвердостью 5.3 ГПа. БЗР-сплавы, полученные методом спиннинга, в исходном состоянии и после отжига имеют высокую микротвердость в пределах (6.3-7.8 ГПа). Твердость БЗР-сплава, полученного методом сплэтинга, составляет 4.5 ГПа, а после отжига при 550 °С заметно (в 1.5 – 2 раза) возрастает твердость и модуль упругости, что сопровождается существенным (в 7 раз) снижением ползучести БЗР-сплава. Микротвердость сплава после МПД достигает 12 ГПа.

3. Результаты диссертационной работы, в том числе данные об особенностях структуры, фазовых превращений и физико-механических свойств высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu используются в Институте материаловедения и металлургии Уральского федерального университета им. Первого президента России Б.Н. Ельцина при чтении лекций и подготовке аспирантов по ряду дисциплин и специальностей, а также в Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН и в Институте им. Гельмгольца (Берлин, Германия), где они были получены.

Методологические основы исследования

Методологической основой исследования послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния, металловедения, термической и термомеханической обработки сплавов, основные положения теории структурных и фазовых превращений, принципов и роли комплексного легирования, теории прочности и пластичности. Для достижения поставленной в работе цели были использованы наиболее современные и информативные методы физических исследований: аналитическая просвечивающая и растровая электронная микроскопия высокого разрешения, томография высокого локального химического атомного пространственного разрешения (3D-AP), а также методы дифракции электронов и рентгеновских лучей, измерения механических, магнитных, электрических, оптических свойств.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

1. В литых эквиатомных сплавах AlCrFeCoNiCu при скорости охлаждения 10 К/с вследствие диффузионно-контролируемых процессов структуро- и фазообразования по механизму зародышеобразования и роста образуется развитая многофазная структура, отличающаяся тем, что все фазы являются наноразмерными шестикомпонентными с разной степенью химического обогащения, неупорядоченными (A2 и A1) и атомноупорядоченными (по типу B2 и L1₂), и равномерно распределены по объему сплава.

2. Впервые исследованные сплавы, закаленные из расплава со скоростью 10⁵ и 10⁶ К/с по двум разным методам (спиннингования или сплэтинга), удалось зафиксировать, соответственно, в состоянии неполного распада или даже предотвратить распад практически полностью. В таком

случае распад был реализован при изотермических отжигах и были определены образующиеся структурно-фазовые состояния, тип и химические составы наноразмерных шестикомпонентных фаз, а также последовательности их выделения при отжигах. На основании полученных данных впервые построена диаграмма изотермического распада сплавов.

3. Уникальной особенностью сплавов, изученных после всех видов внешних воздействий, является наличие в их структуре периодических концентрационных наномодуляций и локальных наносегрегаций различных композиций, которые распределены внутри образующихся фаз.

4. Высокие показатели твердости и модуля упругости высокоэнтропийных эквиатомных сплавов достигаются за счет формирования многофазной нанокристаллической структуры, размерно и морфологически однородной и периодически пространственно- и химически распределенной между собой и по объему сплавов в условиях сохранения их размерно-ориентационных соотношений и когерентных интерфейсов, при условии большой объемной доли выделившихся фаз.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов, аргументированность заключений и выводов диссертации обеспечена использованием комплекса современных взаимодополняющих апробированных и сертифицированных методов исследований и испытаний материалов: структурных исследований (рентгеновской дифрактометрии, аналитической просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и оптической атомной зондовой томографии), измерений механических и физических свойств, применением математических способов обработки экспериментальных данных и определения погрешностей измерений. Результаты исследований, приведенные в данной работе, согласуются с полученными ранее и опубликованными экспериментальными результатами и расчетными данными.

Личный вклад автора

Вошедшие в диссертацию результаты получены Ивченко М.В. под научным руководством и при участии профессора, д.ф.-м.н. Пушина В.Г. в ИФМ УрО РАН, а также при участии доктора Вандерка Н. в Институте имени Гельмгольца, г. Берлин, Германия, где были выполнены работы по синтезу ряда образцов, исследования быстрозакаленных (БЗР) сплавов, полученных методом сплэтинга, методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенодифрактометрического анализа, атомной томографии и измерения механических свойств. Мегапластическая деформация (МПД) кручением под высоким давлением проведена при участии с к.ф.-м.н. Пилюгина В.П. Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач работы, выполнил измерения механических свойств и структурные исследования методами рентгенографии в лаборатории цветных сплавов, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии в отделе электронной микроскопии Центра коллективного

пользования (ЦКП) ИФМ УрО РАН. Физические свойства были исследованы совместно с д.ф.-м.н., г.н.с. Коуровым Н.И. в лаборатории низких температур, с к.ф.м.н., с.н.с. Князевым Ю.В. в лаборатории оптики металлов, с к.ф.м.н., вед.н.с. Королевым А.В. в отделе магнитных измерений ЦКП ИФМ УрО РАН.

Апробация работы

Основные результаты, выводы и положения диссертации были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XIII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар молодых ученых металлургов (Екатеринбург, Россия: УрФУ, 2012); Международная конференция «XX Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные памяти профессора В.А. Лихачева» (Санкт-Петербург, Россия, 2012); Научная конференция «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2012» (Уфа, Россия, 2012); VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, Россия, 2012); XIII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов-ДСМСМС-2014» (Екатеринбург, Россия, 2014); 55-ая международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, Украина, 2014); III Международная научная школа для молодежи «Материаловедение и металлофизики легких сплавов» (Екатеринбург, Россия, 2014); XIX Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, Россия, 2015).

Связь работы с научными программами и темами

Работа выполнялась в рамках государственного задания по теме “Структура” (2010-2013 г.г. № госрегистрации 01201064335, 2014-2016 г.г. № госрегистрации 01201463331) при поддержке грантов Президиума РАН (№ 12-П-2-1060), Программы фундаментальных интеграционных исследований УрО РАН (№ 12-И-2-2031), междисциплинарного проекта УрО РАН (№ 12-М-235-2063), РФФИ (№ 14-02-31753.), РФФИ-Урал (№ 13-03-96012).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 1 – “Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления”, пункту 2 – “Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы” и пункту 3 – “Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них

и их фазовые диаграммы состояния” паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, а также 8 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций. Основные публикации приведены в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 167 страниц, включая 87 рисунков, 40 таблиц, 13 формул и список цитируемой литературы из 141 наименований.

Первая глава представлен краткий обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию высокоэнтропийных сплавов. Рассмотрены особенности микроструктуры, фазового состава и свойств данных сплавов различных химических составов. В частности, представлены работы по исследованию высокоэнтропийных сплавов системы AlCrFeCoNiCu, влиянию варьирования концентраций химических элементов, входящих в их состав. Дан обзор работ, посвященных известным обработкам данных сплавов, таких какковка и механическое дробление в шаровой мельнице. Описаны уникальные механические и коррозионные свойства высокоэнтропийных сплавов в литом состоянии, а также в виде покрытий. В конце главы сформулирована цель исследования.

Во второй главе описаны материалы исследования, методы их получения, режимы термообработки, методы механических и физических испытаний, а также методы и методики структурного анализа.

Третья глава посвящена изучению фазового и локального химического состава, особенностей структуры и фазовых превращений в литом, закаленном со скоростью 10 К/с высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования фазового и локального химического состава, особенностей структурно-фазовых превращений и физических свойств эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленного из расплава (БЗР) спиннингованием со скоростью 10^5 К/с и подвергнутого последующей термической обработке

Пятая глава посвящена исследованию фазового и локального химического состава, особенностей структурно-фазовых превращений и свойств эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленного из расплава (БЗР) сплэтингом со скоростью 10^6 К/с и затем подвергнутого термической обработке. Выявлена последовательность фазовых превращений, их термокинетические характеристики и структурные факторы, обеспечивающие особые физико-

механические свойства высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, а также построена диаграмма его изотермического распада.

В шестой главе определено влияние мегапластической деформации и термической обработки на структуру, фазовый состав, фазовые превращения и свойства эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного спиннингованием.

В седьмой главе впервые проведены комплексные исследования магнитных, электрических и оптических свойств высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного быстрой закалкой из расплава спиннингованием со скоростью охлаждения (10^5 – 10^6) К/с, в широком интервале магнитных полей ($H \leq 90$ кОе) и температур ($2 < T < 1000$) К.

Главы 3 - 7 заканчиваются краткими выводами. В конце работы приведены общие выводы и список цитируемой литературы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез, структура, фазовый состав и свойства многокомпонентных (близких к эквиатомным) сплавов

В 20 веке благодаря быстро нарастающим потребностям развивающейся промышленности в различных конструкционных и функциональных металлических материалах непрерывно создавались новые технологии и на их основе разрабатывались новые легированные стали и сплавы. Постепенно увеличивались как число основных легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов. Некоторые марки применяемых сталей и сплавов, прежде всего, нержавеющей, жаропрочных, высокопрочных, уже содержали 4-5 контролируемых основных легирующих элементов массой до 30-40 %, высокопрочные алюминиевые сплавы – 3-4 элемента по массе до 10-15 %, латуни и бронзы – до 40 и 15 %, соответственно [1-26]. В интерметаллидах, составляющих широкий класс атомноупорядоченных соединений исходных металлических элементов, напротив, использовалось 2-3 основных материалобразующих металла, но в большой концентрации: 25-75 % в соединениях типа A_3B , до 50 % в соединениях типа AB или A_2BC . Упорядоченные по различным типам ($A15$, $B2$, $C15$, $D0_3$, $L1_0$, $L1_2$, $L2_1$ и т.д.), часто не обладая хорошими конструкционными и технологическими характеристиками, интерметаллиды имели особые функциональные свойства: сверхпроводимость (Nb_3Sn , V_3Ga), магнетизм (соединения Fe , Ni , Co), жаростойкость ($NiAl$, $CoAl$, $CoNiAl$), жаропрочность (Ni_3Al , Ti_3Al , $TiAl$), эффекты памяти формы, термически, деформационно или магнитно - управляемые ($TiNi$, Ni_2MnGa и др.) [15, 20-25].

Существенное улучшение комплекса конструкционных, функциональных и технологических параметров сплавов и интерметаллидов было связано с дополнительным микро- и макролегированием (третьими, четвертыми, пятыми, шестыми элементами), разработкой специальных упрочняющих и пластифицирующих технологий как синтеза, так и последующей обработки поли- и монокристаллов, модификации их микро- и субмикроструктур [1-26]. В начале 21 века появились работы по созданию и комплексному исследованию новых так называемых высокоэнтропийных полиметаллических сплавов, включающих 5-6 и более основных элементов [27-95].

В первом американском патенте [27] тайванского ученого, проф. J.-W. Yeh были защищены ключевые принципы и способы многокомпонентного легирования, близкого эквиатомному, высокоэнтропийных многоэлементных сплавов основными химическими элементами (включающими от 5 до 11 практически все металлы периодической системы в концентрации от 5 до 30 мол. %) и неосновными элементами (содержанием менее 3.5 мол. %). В качестве первых кандидатов в такие материалы были выбраны сплавы систем $Al-Ti-V-Fe-Ni-Zr$,

Mo-Ti-V-Fe-Ni-Zr, Cu-Ti-V-Fe-Ni-Zr-3%B, Cu-Ti-V-Fe-Ni-Zr-Co, Mo-Ti-V-Fe-Ni-Zr-Co, Cu-Ti-V-Fe-Ni-Zr-Co-Cr, Al-Ti-V-Fe-Ni-Zr-Co-Cr и др. (табл. 1.1, 1.2) [27].

Из приведенных в табл. 1.1, 1.2 данных твердости видно, что все сплавы отличались высокими значениями твердости HV, которые практически совпадали для исходного литого состояния и после высокотемпературной термообработки 1000 °С, 12 ч с охлаждением с печью. В ряде работ были синтезированы и исследованы сплавы других систем Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu [28, 30, 31, 34-38], Al-Si-Cr-Fe-Co-Ni-Cu [32, 35], Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-Zr (табл. 1.3) [28], пятикомпонентные Fe-Cr-Mn-Ni-Co, шестикомпонентные сплавы на этой основе, дополнительно легированные Nb, Ge, Cu, Ti или V, а также даже 16- и 20-компонентные [29].

Таблица 1.1. Значения твердости (по Виккерсу) в литых высокоэнтропийных эквиатомных сплавах в исходном состоянии, а также после отжига при 1000 °С в течение 12 часов [27]

Сплавы (эквимольярного состава, за исключением бора (3%))	Твердость исходных литых сплавов, HV	Твердость сплавов после отжига, HV
AlTiVFeNiZr	800	790
MoTiVFeNiZr	740	760
CuTiVFeNiZr,B(3%)	620	620
AlTiVFeNiZr,B(3%)	780	790
CuTiVFeNiZrCo	630	620
AlTiVFeNiZrCo	790	800
MoTiVFeNiZrCo	790	790
CuTiVFeNiZrCo,B(3%)	670	690
AlTiVFeNiZrCo,B(3%)	780	790
CuTiVFeNiZrCoCr	680	680
AlTiVFeNiZrCoCr	780	890

Таблица 1.2. Значения твердости (по Виккерсу) в высокоэнтропийных эквиатомных сплавах в исходном состоянии, а также после отжига при 1000 °С в течение 12 часов [27]

Сплавы (эквимольярного состава, за исключением бора (3%))	Твердость исходных литых сплавов, HV	Твердость сплавов после отжига, HV
MoTiVFeNiZrCoCr	850	850
CuTiVFeNiZrCoCr,B(3%)	720	720
AlTiVFeNiZrCoCr,B(3%)	840	870
CuTiVFeNiZrCoCrPd	670	630
AlTiVFeNiZrCoCrPd	780	800
MoTiVFeNiZrCoCrPd	830	820
CuTiVFeNiZrCoCrPd,B(3%)	700	630
AlTiVFeNiZrCoCrPd,B(3%)	840	840

Предполагалось, что вследствие эффекта высокой энтропии смешения и замедления диффузии атомов в таких многокомпонентных металлических материалах и в жидком, и в

твердофазном состоянии будут формироваться многокомпонентные растворы, а тенденция к атомному упорядочению, распаду или сегрегации химических элементов будет понижена [27, 28, 30, 31]. В результате будут обеспечены условия для образования твердорастворных фаз и наноструктур в процессе затвердевания [30, 31].

В работах [31-44] было изучено влияние отклонения от стехиометрии и наличия тех или иных химических элементов на структуру и свойства данных сплавов: варьирование Al [31, 34, 35] или последовательное эквиатомное добавление элементов в ряду Cu-Ni, Cu-Ni-Al, ..., Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si [35], добавление Si [32], Fe, Au или Ag в основу AlCrCoNiCu [36], варьирование Ti в системе $Ti_xCrFeCoNiCu$ [37], варьирование в пределах от 0 до 3 мол. % поочередно всех элементов в системе AlCrFeCoNiCu [38] или добавление к ней Mn, Ti или V [41, 44]. В работах [42, 43, 49] как и в [27] была исследована возможность синтеза многокомпонентных сплавов и осажденных пленок на их основе с участием тугоплавких металлов, в частности Mo. Пяти- и шестикомпонентные сплавы AlCrFeCoNi(Cu) при варьировании Al (в пределах 0-2 ат. %) и при добавлении углерода изучали в работах [45-48, 50-53]. Сплав AlCrFeNiCuZn был исследован в работе [79], а сверхлегкий ГЦК-сплав LiMgAlScTi – в [80].

Оказалось, что данные литые материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, имели уникальные и необычные свойства, присущие, например, металлокерамикам: высокую твердость и стойкость по отношению к разупрочнению при высоких температурах, дисперсионное твердение, положительный температурный коэффициент упрочнения и высокий уровень прочностных характеристик при повышенных температурах, привлекательную износостойкость, коррозионную стойкость и ряд других свойств [27-94]. При этом они по данным растровой электронной микроскопии отличались специфической дендритной многофазной микроструктурой [28-41, 50].

Стоит еще раз обратить внимание на то, что даже при высоких температурах сплавы не утрачивали свои достаточно высокие механические свойства, значительно превышающие свойства традиционных широко применяемых сплавов и в основном состояли из простых ОЦК и ГЦК фаз. После отжига сплавы сохраняли высокую твердость, коррозионную стойкость, стойкость к окислению и ряд других свойств [27, 28]. Сравнительные данные о значениях твердости (HV) высокоэнтропийных эквиатомных и традиционных сплавов (на примере типичных высокопрочных нержавеющей сталей и сплавов никеля, кобальта или титана) в исходном состоянии и после отжига приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3. Значения твердости (по Виккерсу) в высокоэнтروпийных эквиатомных и традиционных сплавах в исходном состоянии, а также после отжига при 1000 °С в течение 12 часов [28]

Сплавы	Твердость исходных литых сплавов, HV	Твердость сплавов после отжига, HV
CuTiVFeNiZr	590	600
AlTiVFeNiZr	800	790
MoTiVFeNiZr	740	760
CuTiVFeNiZrCo	630	620
AlTiVFeNiZrCo	790	800
MoTiVFeNiZrCo	790	790
CuTiVFeNiZrCoCr	680	680
AlTiVFeNiZrCoCr	780	890
MoTiVFeNiZrCoCr	850	850
316 Нержавеющая сталь	189	155
17-4 PH Нержавеющая сталь	410	362
Хастеллой С (на основе Ni-Mo-Fe)	236	280
Стеллит 6 (на основе Co-Cr)	413	494
Ti-6Al-4V	412	341

Выполненный в украинских работах [89-93] анализ фазовых и структурных состояний и механического поведения полученных высокоэнтропийных литых металлических сплавов (табл. 1.4) показал эффективность использования термодинамического энтропийного подхода к конструированию многокомпонентных сплавов, обладающих термической стабильностью до 1000 °С, высокими характеристиками прочности в интервале температур 20-1000 °С, низкой высокотемпературной ползучестью. Факторами, которые определяли высокие прочностные характеристики сплавов конкретных составов, явились наличие одной или двух фаз на основе твердых растворов замещения с ОЦК или в сочетании с гексагональными кристаллическими решетками, высокая дисперсность, разветвленность и равномерность распределения дендритных кристаллов, а также содержание некоторого количества высокодисперсной второй фазы в междендритном объеме. В свою очередь, влияние этих факторов было обусловлено конкретным качественным и количественным химическим и фазовым составом сплавов в совокупности с высокоскоростным охлаждением из жидкого состояния [91].

В [93] методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, микроиндентирования, а также одноосного сжатия в интервале температур 20-1000 °С был изучен многокомпонентный титановый сплав, полученный охлаждением расплава со скоростью ~ 800-900 °С/с (температура плавления составляет 1320 °С).

Таблица 1.4. Шихтовые составы изученных сплавов (в масс. %) и расчетные значения энтропии смешения S [90]

Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	Sn	Re	S, Дж* моль ^{1*} К ⁻¹
	2	35				30	5	8	5	15							13.3
		20	20							20	20	20					13.4
		17	17		15		17			17							14.9
15		17	17	17						17	17						14.9
		17	17	17						17	17		17	15			14.9
		25	10			10	10			25	10	10					15.3
14		14	14				14	14		16		14					16.2
11		11							12	11	11	11	11	11	11		18.3
10		10	10	10						10	10	10	10	10		10	19.1

Сплав, полученный на основе β -титанового твердого раствора замещения с ОЦК-кристаллической решеткой и названный ТК35 (табл. 1.5), имел мелкозернистую дендритную структуру (1-5-10 мкм) и высокодисперсные частицы интерметаллидных фаз. ТК35 обладал высокими механическими свойствами (твердость $H=9.5-10.5$ ГПа, модуль Юнга $E=110-130$ ГПа, внеконтактная упругая деформация $\varepsilon_{es}=2.5\%$ и соответствующее ей напряжение $\sigma_{es}=3$ ГПа), высокой термической стабильностью (после отжигов $400-900^\circ\text{C}$ в течение 10-120 мин механические свойства остаются на уровне исходного состояния), и может рассматриваться в качестве жаропрочного, так как при повышенных температурах (до 800°C) практически не проявлялась ползучесть.

Таблица 1.5. Химический состав шихты многокомпонентного β -титанового сплава [93]

	Ti	Zr	Co	Ni	Cu	Ga	Si
Расчет шихты, масс. %	34.9	15.0	30.1	5.0	7.9	5.0	2.2

Пример технологии и свойства нового класса сверхтвердых покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов были представлены в работе [93], в которой как материал для напыления использовались высокоэнтропийные сплавы. В результате были синтезированы катоды для вакуумно-дугового распыления из высокоэнтропийных сплавов, содержащих более четырех нитридообразующих элементов ($\text{Ti}_{20}\text{-V}_{20}\text{-Zr}_{20}\text{-Nb}_{20}\text{-Hf}_{20}$), и исследованы свойства покрытий, полученных методом вакуумно-дугового напыления. Оказалось, что для высокоэнтропийных ОЦК-покрытий указанных составов, изготовленных напылением в вакууме, были характерны высокие значения твердости ($8,0\text{—}9,0$ ГПа) и термостабильность в области температур до 1000°C (табл. 1.6) [54, 55, 63, 92, 93, 98].

Таблица 1.6. Характеристики высокоэнтропийного сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf в зависимости от состояния [93]

Состояние	Тип решетки	Параметр решетки, нм	Твердость, Н, ГПа	Модуль упругости, Е, ГПа	Соотношение Н/Е
Исходное	ОЦК	0.3389	4.2	90	0.047
Покрытие	ОЦК	0.3264	8.1	106	0.077
Нитридное покрытие	ГЦК	0.4462	66.0	612	0.138

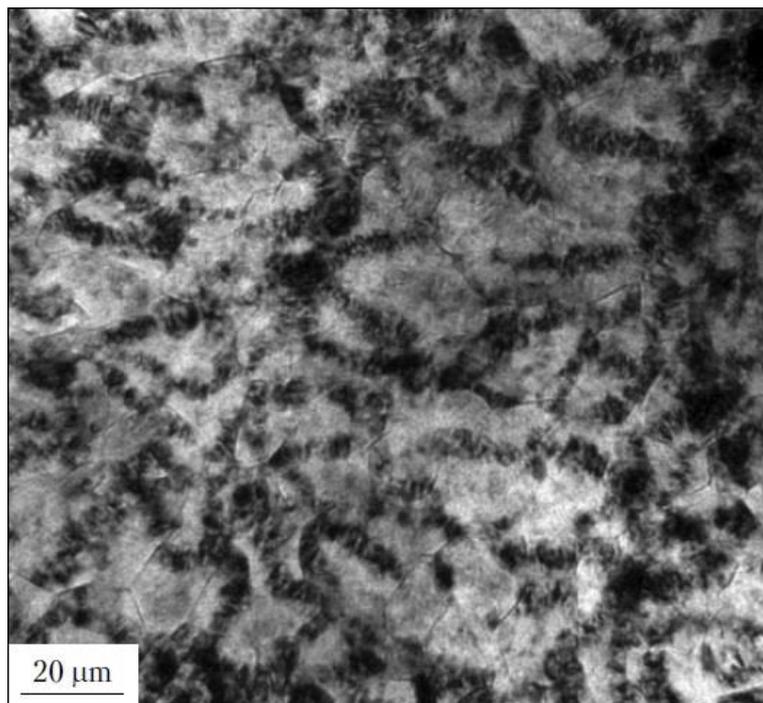


Рисунок 1.1. Электромикроскопическое изображение нитридного высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti—V—Zr—Nb—Hf после отжига 1100 °С, 3ч [93].

Высокоэнтропийные однофазные нитридные ГЦК-покрытия на основе пяти нитридообразующих элементов ($Ti_{20}-V_{20}-Zr_{20}-Nb_{20}-Hf_{20}$) характеризовались еще более высокими значениями твердости (50-60 ГПа) и модуля упругости (более 600 ГПа) (табл. 1.6, 1.7). Следует отметить, что высокотемпературный отжиг при 1100 °С в течение 3 часов почти не повлиял на физико-механические характеристики покрытий. На формирование типа решетки нитридных покрытий наибольшее влияние оказывает теплота образования и преобладание нитридов с одним типом кристаллической решетки. Установлено, что высокоэнтропийные однофазные нитридные покрытия являются достаточно термостабильными до температур отжига 1100 °С [93]. Типичный пример микроструктуры покрытия иллюстрирует рис. 1.1 [93].

Таблица 1.7. Расчетные данные физико-механических характеристик алмаза и нитридного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf [93]

Материал	Глубина внедр. индентора, h, мкм	Твердость, Н, ГПа	Контактный модуль упр., E_r , ГПа	Модуль упругости, E, ГПа	Предел упругости, $\sigma_{уп}$, ГПа
Алмаз	0.542	98.5	547	1004	55.23
(Ti-V-Zr-Nb-Hf)N	0.579	64	417	628	34.16

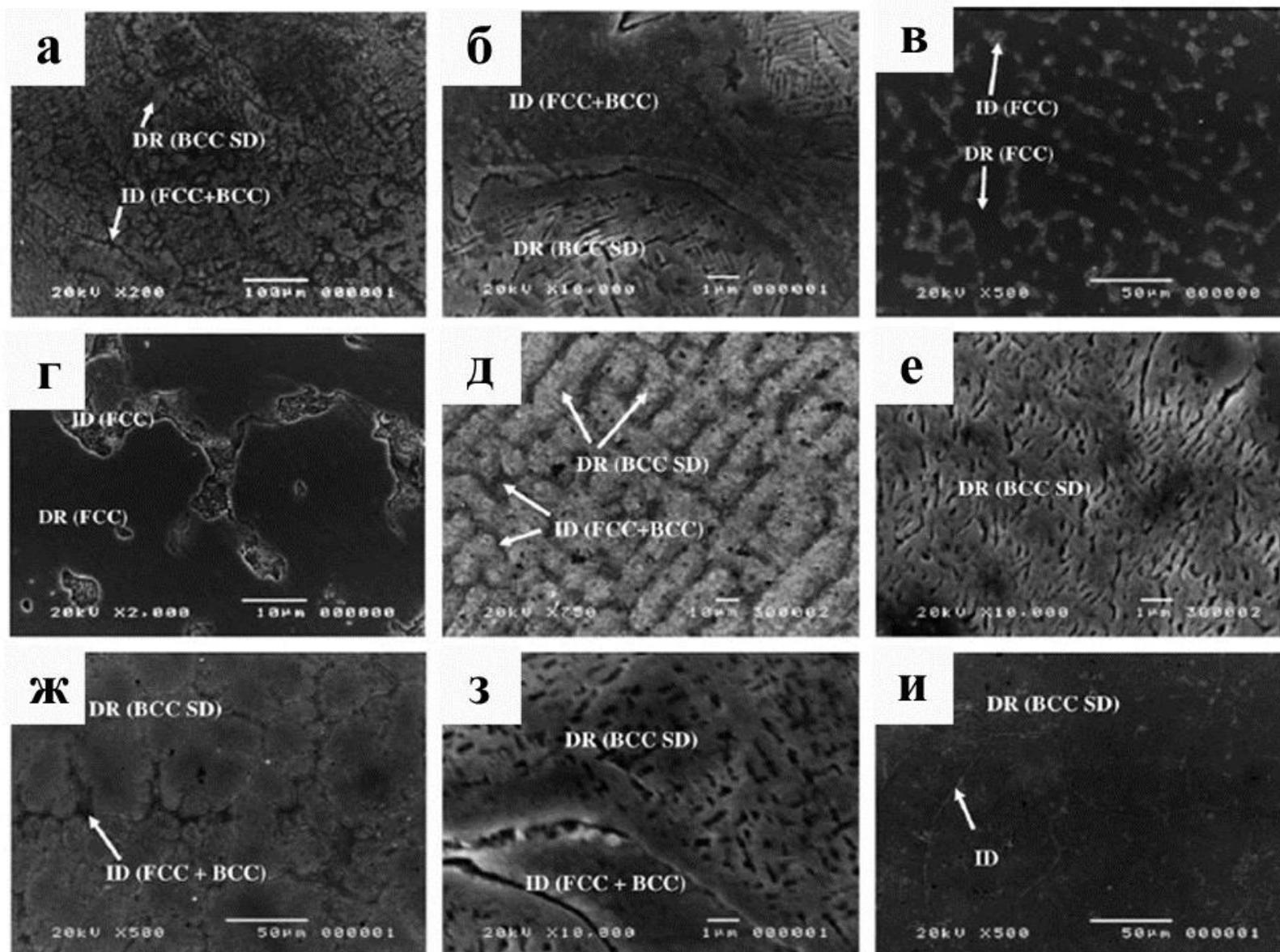
1.2 Особенности эквиатомных высокоэнтропийных сплавов на основе системы AlCrFeCoNiCu

Как уже отмечалось, большое количество работ было направлено на изучение структуры, фазового состава, механических и физических свойств различных литых многокомпонентных эквиатомных сплавов, по большей части системы AlCrFeCoNiCu, а также сравнение этих сплавов с традиционными и поиск их применений. Во многих исследованиях литых высокоэнтропийных сплавов изучали влияние химического состава, главным образом при добавлении к исходным литым высокоэнтропийным эквиатомным сплавам систем AlCrFeNiCu или AlCrFeCoNiCu различных химических элементов, на поведение структуры и механических свойств.

Так, на основании результатов работ [30, 35, 38], выполненных в основном методами рентгеноструктурного фазового анализа (РФСА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ), можно утверждать, что варьирование состава вблизи исходного эквиатомного высокоэнтропийного, в частности, изменяя содержание Al в пределах $x = 0 \div 3$ или поочередно всех других, воздействует на фазовый и химический состав сплава и процесс роста дендритов, как показано в таблице 1.8 и на рисунке 1.2 [38]. Причем авторы полагали, что и дендриты, и междендритные области испытывали распад, который особенно выражен в сплавах при большом содержании Al ≥ 1 . При этом предполагалось наличие спинодального распада в дендритах, а в междендритных областях - эвтектической реакции с образованием смеси фаз ГЦК и ОЦК. Интересно, что основанием для этого послужило только наблюдения методом СЭМ перлитоподобных, модулированных пластинчатых микроструктур, например, на рис 1.2 и рентгеновские данные о двухфазности (ГЦК+ОЦК) [38].

Таблица 1.8. Химический состав литых высокоэнтропийных сплавов в дендритной и междендритной областях в атомных процентах [38]

Сплав		Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
AlCoCrCuFeNi	Номинальный	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
	Дендрит	5	20	25	7	21	12
	Междендрит	14	9	7	50	8	12
Al _{0.5} CoCrCuFeNi	Номинальный	9.0	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1
	Дендрит	7	22	19	10	24	18
	Междендрит	13	14	11	28	14	19
AlCo _{0.5} CrCuFeNi	Номинальный	18.1	9.0	18.1	18.1	18.1	18.1
	Дендрит	20	10	23	12	17	18
	Междендрит	11	5	6	48	14	16
AlCoCr _{0.5} CuFeNi	Номинальный	18.1	18.1	9.0	18.1	18.1	18.1
	Дендрит	26	17	9	12	17	19
	Междендрит	21	11	6	35	11	16
AlCoCrCu _{0.5} FeNi	Номинальный	18.1	18.1	18.1	9.0	18.1	18.1
	Дендрит	17	18	19	8	18	20
AlCoCrCuFe _{0.5} Ni	Номинальный	18.1	18.1	18.1	18.1	9.0	18.1
	Дендрит	24	16	16	14	9	21
	Междендрит	14	19	15	27	7	18
AlCoCrCuFeNi _{0.5}	Номинальный	18.1	18.1	18.1	18.1	18.1	9.0
	Дендрит	20	20	21	8	21	10
	Междендрит	16	16	17	30	13	8



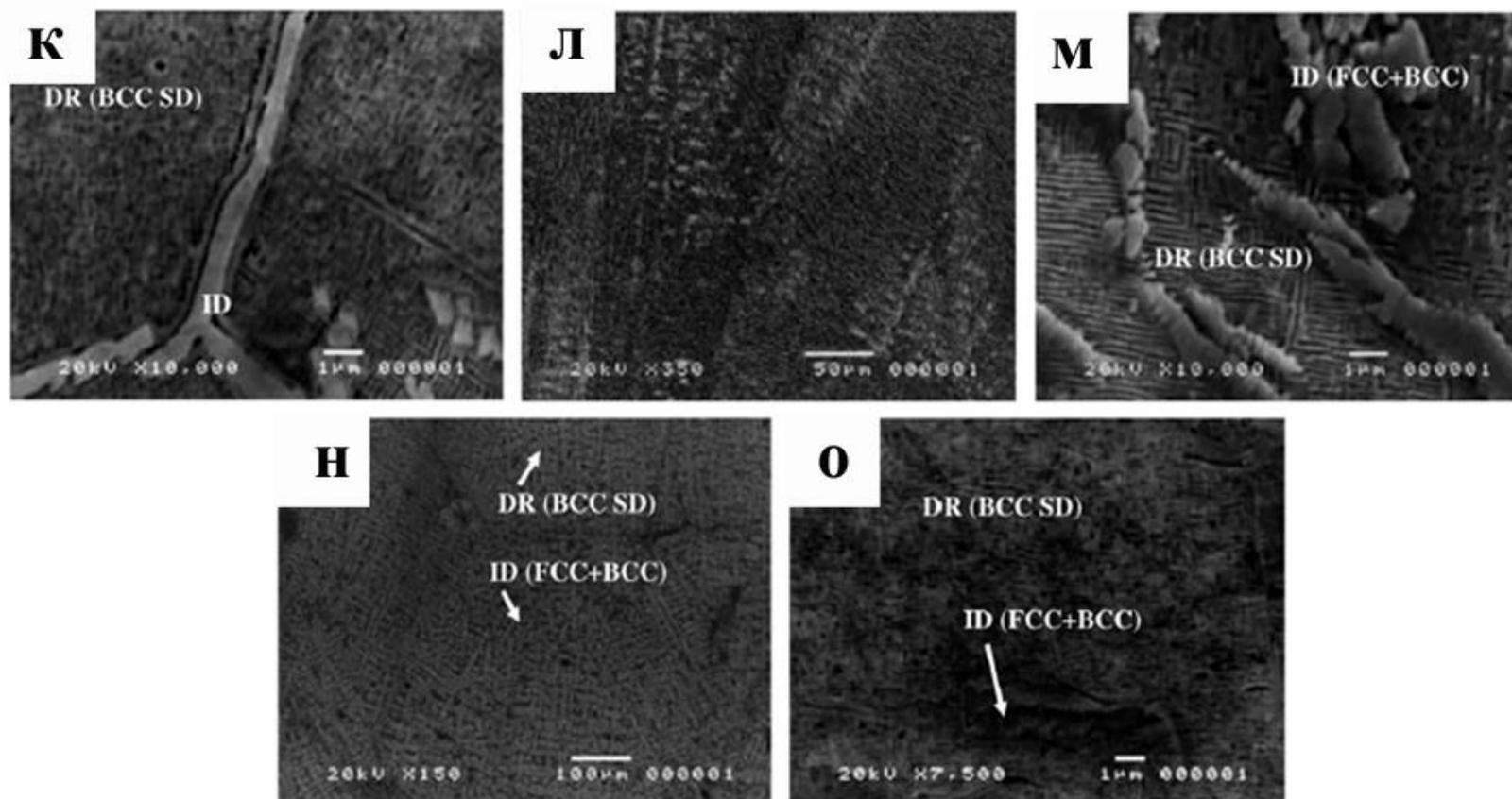


Рисунок 1.2. Электронномикроскопические изображения, полученные методом РЭМ, литых высокоэнтропийных сплавов AlCoCrCuFeNi (а, б), $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ (в, г), $\text{AlCo}_{0.5}\text{CrCuFeNi}$ (д, е), $\text{AlCoCr}_{0.5}\text{CuFeNi}$ (ж, з), $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}$ (и, к), $\text{AlCoCrCuFe}_{0.5}\text{Ni}$ (л, м), $\text{AlCoCrCuFeNi}_{0.5}$ (н, о). Структура типа дендритной (DR) и междендритной (ID). SD-спинодальный распад [38].

Важно обратить внимание и на то, что в междендритных областях определялось отчетливо преобладание меди (рис 1.2, табл. 1.8). Это может быть обусловлено величиной энергии связи меди с другими элементами в сплаве. Так как энтальпия смешения для соединения меди с такими элементами, как кобальт, хром, железо и никель равна, соответственно, 6, 12, 13 и 4 кДж / моль, это привело к тому, что медь сегрегировалась, оттесняясь из растущих дендритных областей, обогащенных этими элементами. Но в таком случае, с понижением количества меди в сплаве должна уменьшаться доля междендритных областей [38].

В [38] были определены фазовый состав и твердость данных сплавов (табл. 1.9). Оказалось, что твердость сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ значительно меньше, чем у других сплавов. Это может быть связано с тем, что в данном материале значительно больше ГЦК-фазы, тогда как в других преобладала ОЦК-фаза. Наибольшее значение твердости наблюдалось в сплаве $AlCoCrCu_{0.5}FeNi$, где наименьшее количество меди. Это объяснялось уменьшением доли междендритных областей и увеличением количества дендритов ОЦК-фазы [38].

Таблица 1.9. Сравнительная таблица микроструктуры, параметров решетки и значений твердости (по Виккерсу) литых высокоэнтروпийных сплавов [38]

Сплавы	Микроструктура	ГЦК пост. решетки (Å)	ОЦК пост. решетки (Å)	Твердость (HV)
$AlCoCrCuFeNi$	ГЦК+ОЦК	3.60	2.87	420
$Al_{0.5}CoCrCuFeNi$	ГЦК	3.59	-	208
$AlCo_{0.5}CrCuFeNi$	ГЦК+ОЦК	3.62	2.87	473
$AlCoCr_{0.5}CuFeNi$	ГЦК+ОЦК	3.61	2.87	367
$AlCoCrCu_{0.5}FeNi$	ОЦК	-	2.87	458
$AlCoCrCuFe_{0.5}Ni$	ГЦК+ОЦК	3.61	2.87	418
$AlCoCrCuFeNi_{0.5}$	ГЦК+ОЦК	3.63	2.87	423

В [51] исследовали микроструктуру и свойства высокоэнтропийных сплавов $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$ с различным содержанием Ti_x ($x = 0-2.0$) и установили некоторые интересные факты. Например, при малом содержании Ti сплавы имели в основном фазу ГЦК-твердого раствора, однако, уже при содержании титана $x=0.4$ появились две ОЦК фазы β_1 и β_2 , а затем при $x=1.4$ β_1 фаза стала упорядоченной. По мере того, как содержание Ti в сплаве увеличивалось, нановыделения, обогащенные медью, сегрегировались в междендритной области (рис. 1.3). Химический (методом рентгеновского ЭДС) и рентгенодифрактометрический анализ показали, что фазы $CoCr$ и Ti_2Ni образовались в дендритной области при $x=0.8-1.2$ и $x=1.2-2.0$, соответственно.

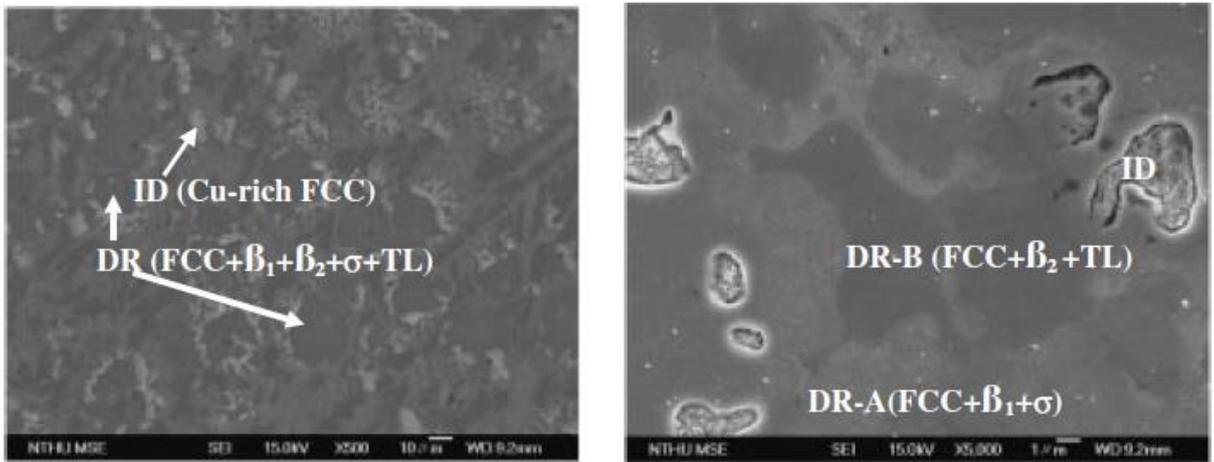


Рисунок 1.3. Микроструктура высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$, полученная методом РЭМ, с содержанием титана в сплаве $x=1.2$. TL-фаза Ti_2Ni , σ -фаза $CoCr$, DR-дендритная область, ID-междендритная область [51].

Значения твердости высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$ возрастали с увеличением содержания Ti и количества фаз ОЦК, Ti_2Ni и $CoCr$ в дендритной области сплава (рис. 1.4). Также были проведены измерения износостойкости сплава, которые показали, что при низком содержании Ti износостойкость осталась на том же уровне, как и у исходного сплава ($Al_{0.5}CoCrCuFeNi$) без содержания Ti , однако, при $x=0.6-1.0$ значения величины износостойкости увеличились и достигли своего максимума при $x=1.0$. Таким образом, наилучшее сочетание твердости и износостойкости в сплавах $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$ было получено при содержании Ti в сплаве $x=0.8-1.2$, то есть при образовании σ -фазы $CoCr$ [51].

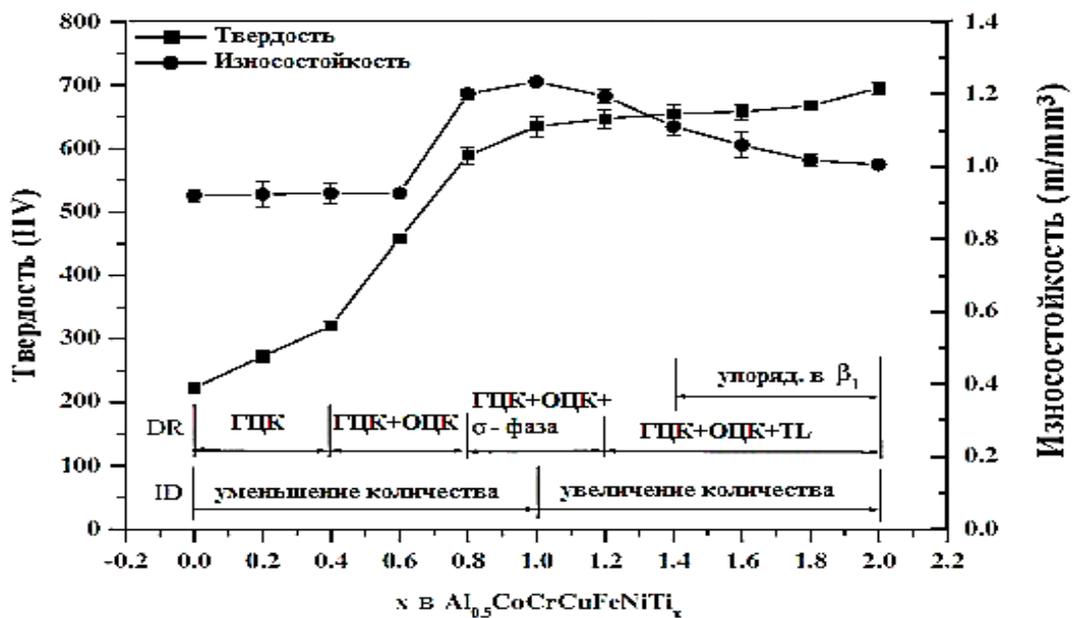


Рисунок 1.4. Зависимость твердости (по Виккерсу) и износостойкости от содержания Ti в высокоэнтропийном сплаве $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$. TL-фаза Ti_2Ni , σ -фаза $CoCr$, DR-дендритная область, ID-междендритная область [51].

Аналогичные эксперименты с варьированием содержания другого элемента V в высокоэнтропийном сплаве $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ были изложены в статье [34]. При небольшом добавлении ванадия $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$ сплавы имели простую фазу ГЦК-твёрдого раствора. По мере увеличения содержания ванадия до $x=0.4$ в результате предполагаемого спиновального распада появлялась ОЦК-фаза в дендритной области. С увеличением содержания V от $x=0.4$ до 1 объёмная доля ОЦК фазы увеличивалась. Когда содержание ванадия в сплаве достигало $x=1$, дендритная ГЦК структура полностью заменяется на ОЦК-дендритную. Затем, при увеличении $x=1.2$ до 2 в процессе спиновального распада формировалась игольчатая фаза σ (рис. 1.5) [34].

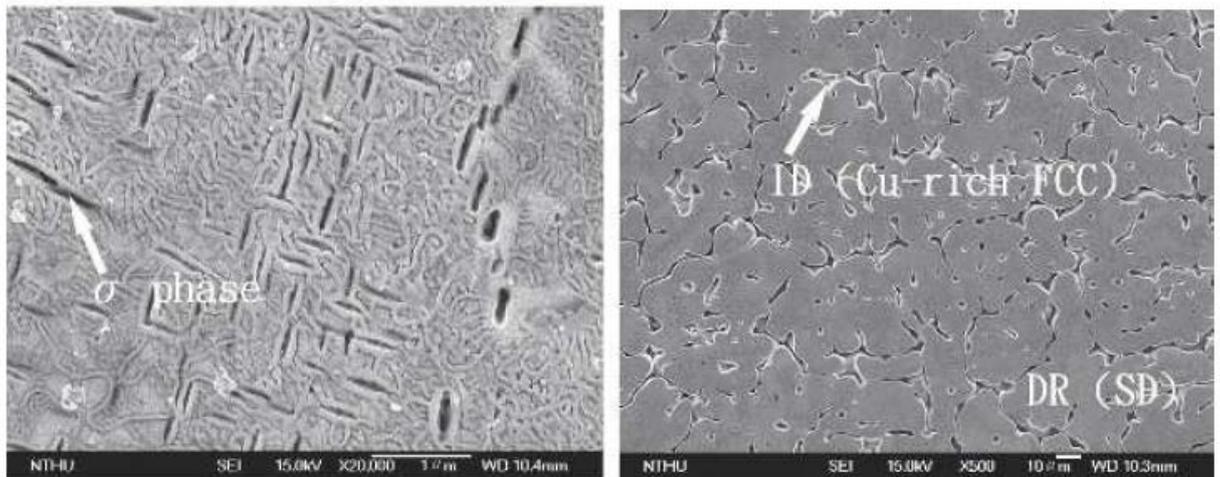


Рисунок 1.5. Микроструктура, полученная методом РЭМ, высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$ с содержанием V в сплаве $x=1.0$. SD-спиновальный распад, σ - игольчатая фаза, обогащенная V, DR-дендритная область, ID-междендритная область [34].

Значения твердости и износостойкости сплавов изменялись с эволюцией микроструктуры (рис. 1.6). Твердость увеличивалась с ростом содержания V в сплаве с 0.4 до 1, и при $x=1$ были достигнуты максимальные значения величины (~ 640 HV). Износостойкость выросла примерно на 20 % с увеличением V от 0.6 до 1.2, однако, выше $x=1.2$ начала уменьшаться. Исходя из результатов проделанных исследований, было установлено, что оптимальное количество ванадия в сплаве должно варьироваться от $x=1.0$ до 1.2 [34].

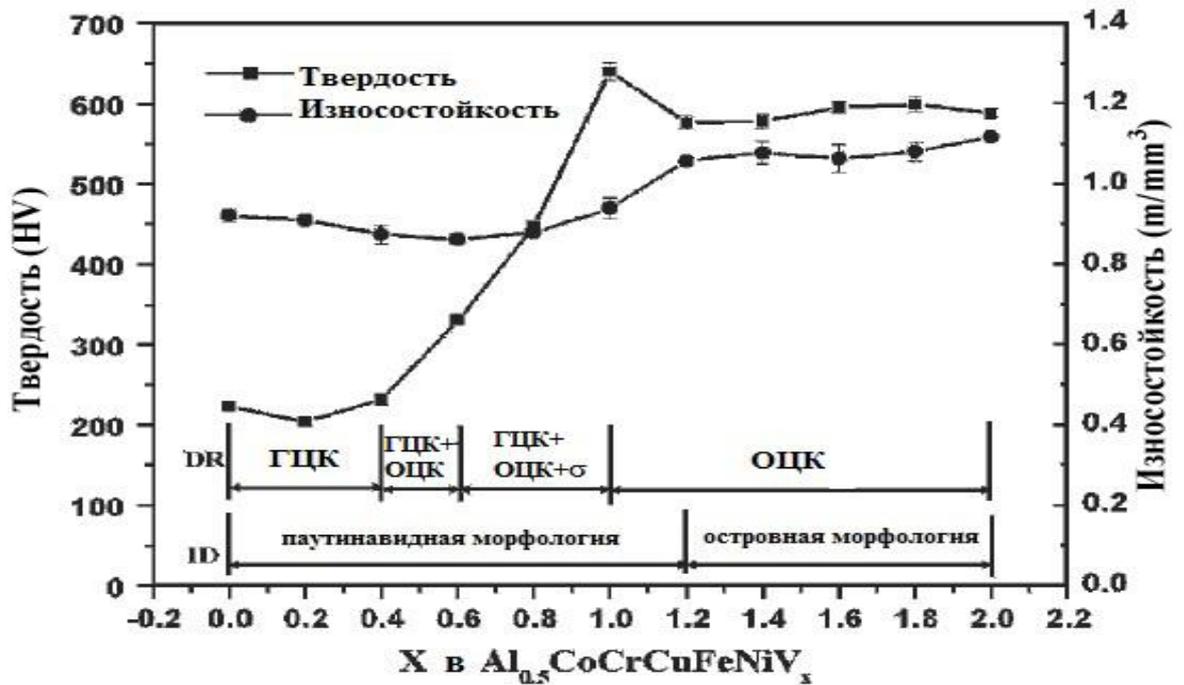


Рисунок 1.6. Зависимость твердости (по Виккерсу) и износостойкости от содержания V(ванадия) в высокоэнтропийном сплаве $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$. DR-дендритная область, ID-междендритная область, σ -игольчатая фаза, обогащенная ванадием [34].

В [31] были исследованы особенности структуры и свойств литого высокоэнтропийного сплава $Al_xCoCrCuFeNi$ в зависимости от содержания Al в сплаве ($x=0 \div 3$). Основным результатом этого исследования - за счет роста количества Al происходит увеличение в сплаве доли упрочняющей ОЦК-фазы и уменьшения доли пластинчатой ГЦК-фазы. При этом образуются выделения нанофаз и резко увеличивается твердость сплава со 223 до 567 HV (рис. 1.7).

Большинство высокоэнтропийных сплавов демонстрируют высокие прочностные свойства до 800 °C, в том числе сплав $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$, который имеет положительный коэффициент прочности, повышенную пластичность и способность деформационно упрочняться [31]. Износостойкость этих сплавов практически оставалась на одном уровне, не смотря на варьирование количества Al (рис. 1.7). Основываясь на этих данных, был сделан вывод, что высокоэнтропийные сплавы можно отнести к весьма перспективным для инструментального и высокотемпературного промышленного применения [31].

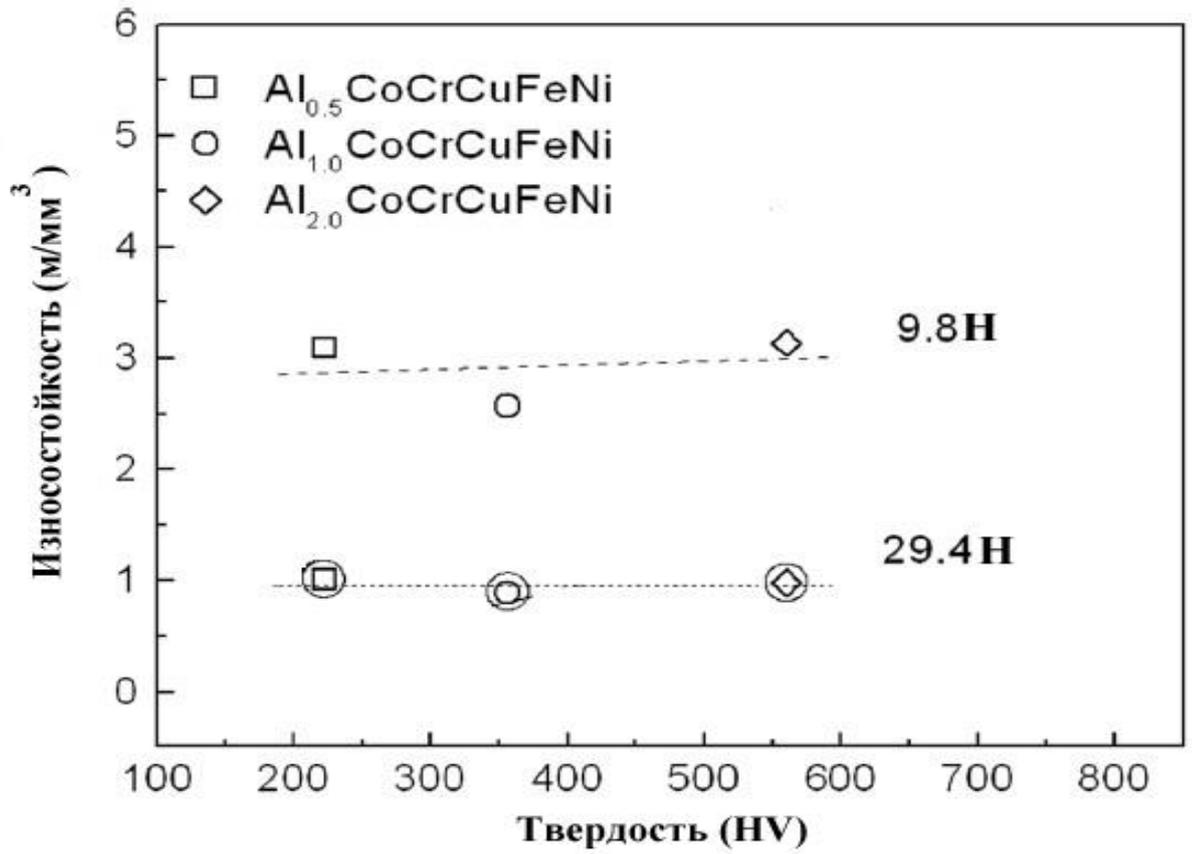


Рисунок 1.7. Зависимость значений твердости и износостойкости от содержания Al в высокоэнтропийном эквиатомном сплаве $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ при нагрузках 9,8 и 29,4 Н [31].

На рис. 1.8 приведены данные рентгенодифракционного анализа литых сплавов системы $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ с различным содержанием алюминия [28, 34].

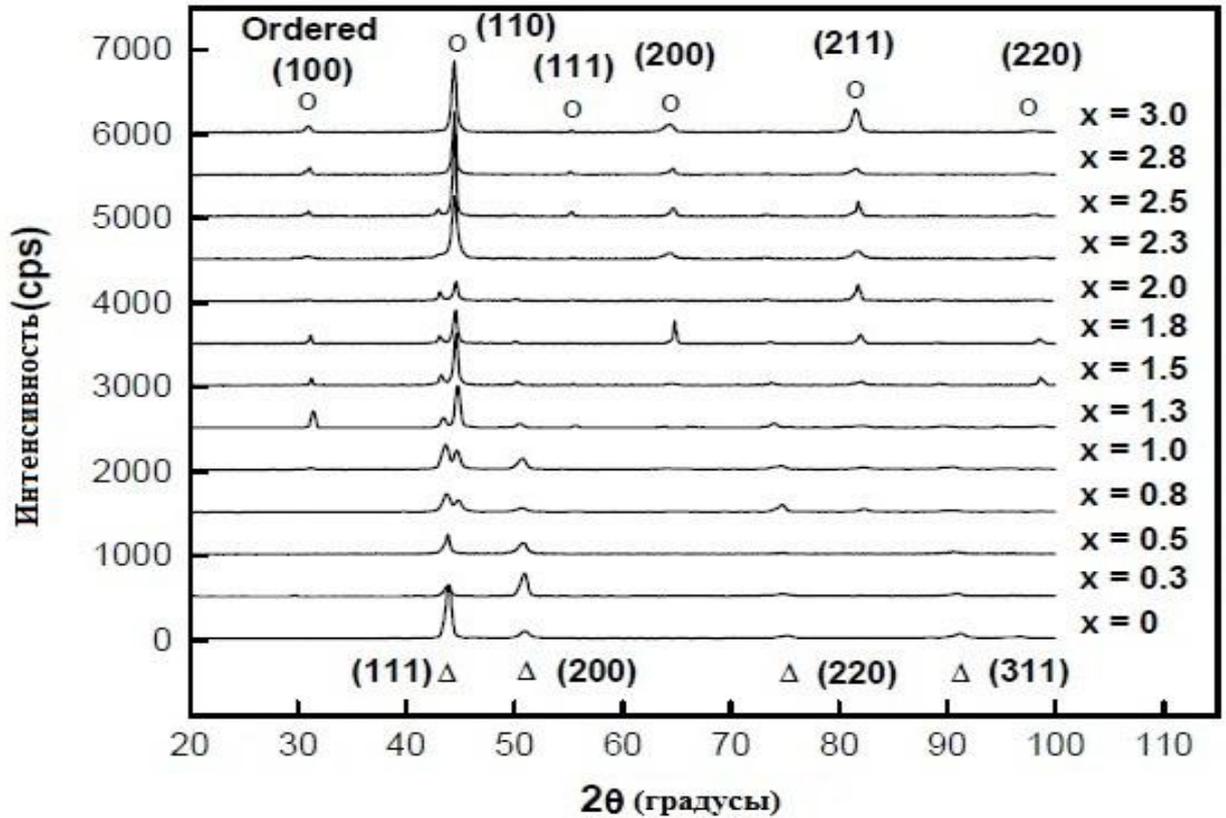


Рисунок 1.8. Рентгенодифракционный анализ литого сплава(as-cast) $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ с различным содержанием алюминия (x -содержание компонента в сплаве) [28].

Как и в предыдущих работах, рентгеновская дифрактометрия была применена как метод идентификации и определения параметров кристаллических фаз в порошковых и твердых образцах, качественного изучения структуры и размера кристаллитов, однородности твердых материалов и тонких пленок. Было установлено, что основными фазами в сплавах являются ОЦК и ГЦК. Когда содержание алюминия превысит 0.8, возрастет объемная доля ОЦК A2 и B2 фаз, а спинодальный распад будет происходить приблизительно при 600 °C (рис. 1.9) [30]. В [30] была построена единственная примерная фазовая диаграмма высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ с различным содержанием алюминия, на которой изображены различные фазовые поля, и в том числе область предполагаемого спинодального распада (рис. 1.9).

Как известно, под спинодальным распадом понимается начальная стадия фазового перехода аналогично зонной стадии в лабильной системе (находящейся вне области термодинамически устойчивых состояний), что происходит в случае достаточно быстрого фазового перехода [30]. Спинодальный распад, постепенно прогрессирующий по глубине расслоения, происходит однородно по всему объему вещества, и в этом заключается его отличие от механизма локализованного по объему процесса зародышеобразования (нуклеации) и последующего роста фаз, метастабильных или стабильных [30]. Вместе с тем, важно отметить, что для однозначных выводов о его реализации необходимо использование структурных и

спектральных методов высокого разрешения. Вряд ли к таким можно отнести использованные в данной и ряде других работ методы РЭМ, и это сомнение относится именно к выводу о спиновальном механизме распада и построенной спинодали на рис. 1.9.

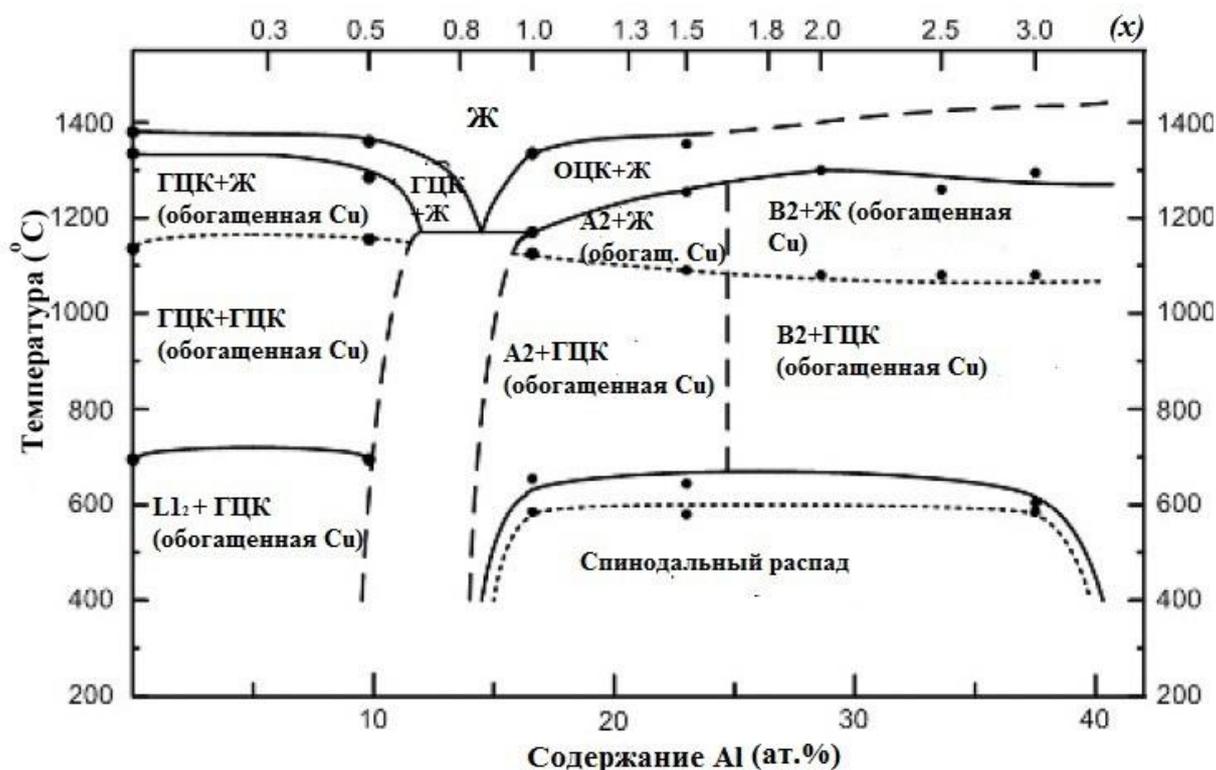


Рисунок 1.9. Фазовая диаграмма $Al_xCoCrCuFeNi$ с различным содержанием алюминия (x -содержание компонента в сплаве) [30].

В работе [41] исследовали влияние добавки Mn в эквимолярном соотношении с другими элементами в высокоэнтропийном сплаве системы $AlCrFeCoNiCu$. Как выяснилось, добавка Mn может изменить микроструктуру и свойства высокоэнтропийных сплавов. Сплав $AlCrFeCoNiCuMn$ имел такую же микроструктуру, как $AlCrFeCoNiCu$, за исключением удлинённых выделений, обогащенных Cr (рис. 1.10).

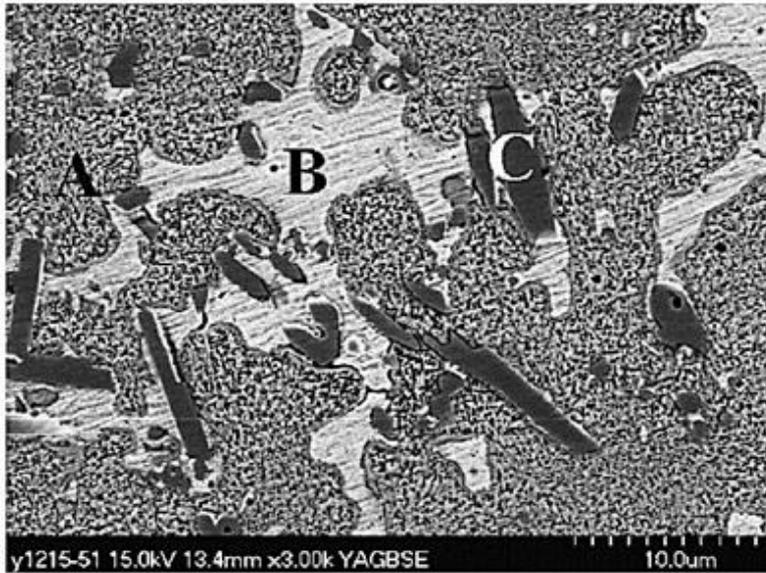


Рисунок 1.10. Микроструктура, полученная методом РЭМ, высокоэнтروпийного сплава AlCoCrCuFeNiMn; А-пластинчатые выделения, В-выделения, обогащенные Cu, С-удлиненные выделения, обогащенные Cr [41].

Что касается роли марганца в механических свойствах высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCoCrCuFeNiMn, то поскольку он провоцирует появление в структуре грубых выделений, обогащенных Cr, уменьшаются прочность и предел текучести на сжатие сплава по сравнению с данными свойствами исходного высокоэнтропийного сплава системы AlCoCrCuFeNi (рис. 1.11) [41]. При этом можно отметить, что из рисунка 1.11 следует заключение и о снижении пластичности данных сплавов, легированных марганцем, ванадием или титаном (см. рис. 1.11).

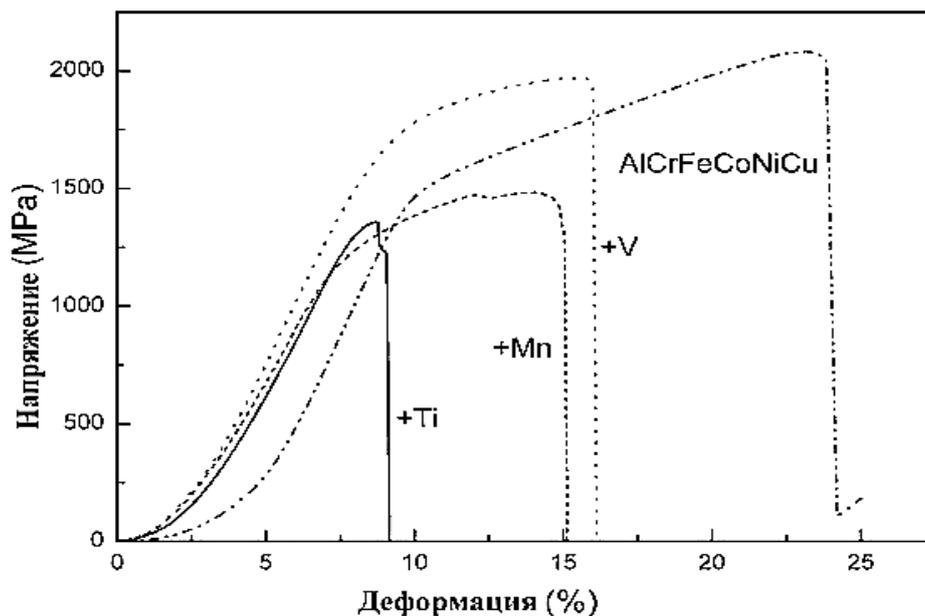


Рисунок 1.11. Кривые зависимости напряжения от деформации высокоэнтропийных сплавов при сжатии [41].

В [36] изучали влияние на высокоэнтروпийный сплав AlCoCrCuNi железа, серебра и золота, вводимых в эквимольном соотношении с другими элементами исходного сплава. При добавлении железа кристаллическая структура и микроструктура сплава AlCoCrCuFeNi практически не изменились относительно исходной AlCoCrCuNi. Химический состав дендритной и междендритной областей сплава AlCoCrCuFeNi также остался прежним, за исключением небольшого увеличения количества меди в междендритной области (табл. 1.10). Это объяснялось отрицательной величиной энтальпии смешения между Fe и Al, Ni, Co, Cr и положительной с Cu. Таким образом, железо попало полноценно в дендритную область, а медь, напротив, сегрегировалась в междендритной области.

Таблица 1.10. Химический состав высокоэнтропийных сплавов AlCoCrCuNi, AlCoCrCuFeNi [36]

Сплавы	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
AlCoCrCuNi						
Номинальный	20	20	20	20	-	20
Дендрит	21	21	25	11	-	22
Междендрит	13	8	6	58	-	15
AlCoCrCuFeNi						
Номинальный	17	17	17	17	17	17
Дендрит	17	17	21	11	18	16
Междендрит	12	5	3	63	5	12

При добавлении серебра в исходный сплав (AlCoCrCuNi) слиток разделился на два отдельных слоя серебристого и золотистого цвета. Химический анализ полученного сплава показал, что золотистый слой содержал преимущественно серебро с небольшим количеством меди, а серебристый слой помимо значительного дефицита серебра имел многокомпонентный состав других элементов сплава, и этот слой затвердел в верхней части слитка, так как обладал более низкой плотностью и высокой температурой плавления. Обращая внимание на образование двух слоев, авторы отмечают, что это главным образом связано с высокой положительной энтальпией смешения между Ag и другими элементами и, в конечном счете, привело к высоким значениям твердости в верхнем серебристом слое (~451 HV) и очень низким значениям твердости в золотистом слое (~104 HV) [36].

Что касается добавления Au в исходный литой высокоэнтропийный сплав (AlCoCrCuNi), микроструктура сплава имела, главным образом, две фазы: ГЦК и фазу AuCu, а его твердость значительно уменьшилась относительно твердости исходного высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuNi: 276 вместо 419 HV (табл. 1.11).

Таблица 1.11. Значения твердости высокоэнтропийных сплавов AlCoCrCuNi, AlCoCrCuFeNi, AgAlCoCrCuNi и AlAuCoCrCuNi [36]

Сплавы	Микроструктура	Твердость, HV
AlCoCrCuNi	Обогащенная Cu ГЦК+SP ОЦК	419±6
AlCoCrCuFeNi	Обогащенная Cu ГЦК+SP ОЦК	416±19
«Au»-слой AgAlCoCrCuNi	Ag+Обогащенная Cu ГЦК	104±3
«Ag»-слой AgAlCoCrCuNi	ОЦК+Ag+Обогащенная Cu ГЦК	451±9
AlAuCoCrCuNi	ГЦК+AuCu	276±8

Золото хорошо смешивалось со всеми элементами исходного сплава благодаря энтальпии смешения, в том числе и медью, подавляя сегрегации меди в междендритной области. Таким образом, золото действует в качестве катализатора для смешивания меди с другими элементами в сплаве. Однако, из-за высокой положительной энтальпии смешения Au с Co, Cr и Ni (19, 27 и 15 кДж/моль соответственно) уменьшается прочность связи и формируется менее прочная ГЦК-фаза, что является причиной снижения твердости сплава, содержащего Au. Поэтому был сделан вывод, что для достижения эффективного смешивания шести элементов при создании высокоэнтропийных сплавов положительное значение энтальпии смешения не должно превышать 10 кДж / моль [36].

Рассматривая результаты исследования, выполненного в работе [37], приведем рис. 1.12, на котором изображены рентгенограммы бинарного сплава Cu-Ni и вплоть до семиэлементных эквимольных сплавов, показывающие изменение их фазового состава и микроструктуры. Эти шесть легированных сплавов были изготовлены дуговой плавкой при добавлении по одному элементу в порядке возрастания Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si. Основными в них также являлись ОЦК и ГЦК фазы. Кроме того, видно, что все максимумы интенсивности уменьшались, когда число химических элементов в сплаве увеличивалось, демонстрируя, тем самым увеличение уровня искажений решётки и уменьшение упорядоченности структуры [37].

Известно, что число экспериментально обнаруживаемых фаз в высокоэнтропийных сплавах значительно меньше, чем максимальное количество фаз, определяемых по правилу фаз Гиббса. Так, таблица 1.12 описывает 44 возможных бинарных промежуточных фаз. Очевидно, существует много мультикомпонентных фаз, сформированных из выбранных элементов сплава. Однако, все такие фазы на самом деле ингибированные (замедляющие реакцию), а ОЦК и ГЦК фазы - основные фазы, обнаруженные посредством рентгеновской дифракции [35, 96-98].

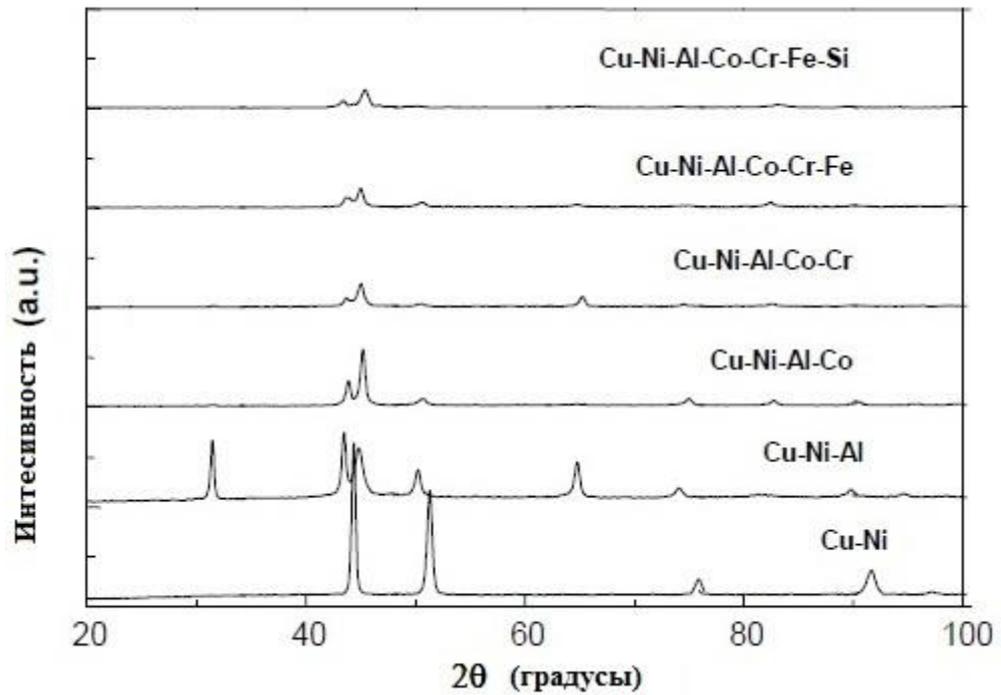


Рисунок 1.12. Рентгенограммы бинарного и поли элементных эквимольярных высокоэнтропийных сплавов [37].

Таблица 1.12. Возможные бинарные промежуточные фазы в эквимольярном сплаве AlCoCrCuFeNi [35]

	Co	Ni	Cr	Al	Fe
Cu	$\underline{\epsilon}$	-	-	$\theta, \eta_1, \eta_2, \zeta_1, \zeta_2, \epsilon_1, \epsilon_2, \delta, \gamma, \beta, Al_3Cu_2$	-
	Co	-	σ, α, ϵ	$CoAl, Co_2Al_5, CoAl_3, Co_4Al_{13}, Co_2Al_9$	-
		Ni	$Ni_2Cr, \underline{\sigma}$	$Ni_3Al, Ni_5Al_3, NiAl, Ni_2Al_3, NiAl_3$	$Ni_3Fe, NiFe, NiFe_3$
			Cr	$Cr_2Al, Cr_5Al_8, Cr_4Al_9, CrAl_4, Cr_2Al_{11}, CrAl_7$	σ
				Al	$Al_3Fe, Al_5Fe_2, Al_2Fe, AlFe, AlFe_3, Al_2Fe_9, Al_6Fe$

Правило фаз Гиббса записывается следующим образом:

$$j + v = k + n \quad (1.1)$$

где j — число фаз (например, агрегатных состояний вещества); v — число степеней свободы, то есть независимых параметров (температура, давление, концентрация компонентов), которые полностью определяют состояние системы при равновесии и которые можно менять без изменения числа и природы фаз; k — число компонентов системы — число входящих в систему индивидуальных веществ за вычетом числа химических уравнений, связывающих эти вещества, иначе говоря, это минимальное количество веществ, из которых можно приготовить каждую

фазу системы; n — число переменных, характеризующих влияние внешних условий на равновесие системы [96].

Важно также отметить, что в высокоэнтропийных сплавах не только повышена тенденция к формированию простых (ГЦК, ОЦК, ГПУ) твердорастворных мультикомпонентных фаз, но и наблюдается формирование наноразмерных фаз. Рисунок 1.13 демонстрирует микроструктуру литого эквимолярного сплава AlCoCrCuFeNi [35]. На электронномикроскопических снимках, особенно темнопольном, видно большое количество нановыделений внутри зерен матрицы. В действительности нанофазы наблюдались в матрице высокоэнтропийных литых сплавов, если использовались соответствующие методы высокого разрешения и, прежде всего, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

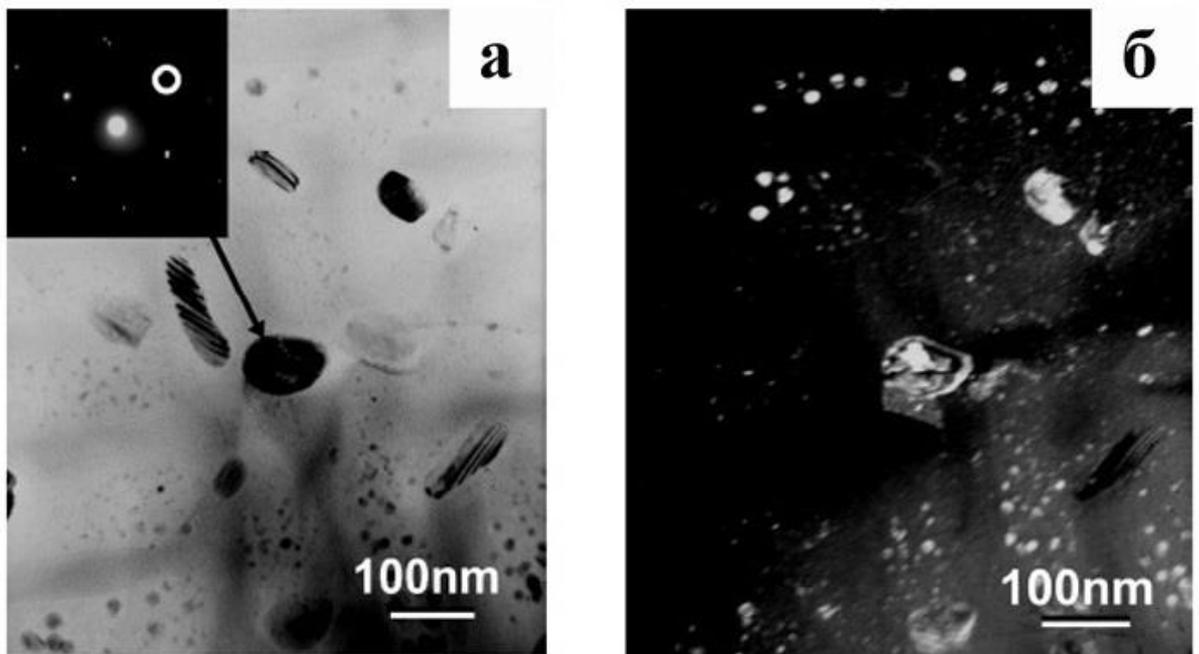


Рисунок 1.13. Микроструктуры литого сплава AlCoCrCuFeNi , (а) в светлом поле, (б) в темном поле [35].

Образование наноразмерных выделений может быть связано с замедлением кинетики распада. В процессе диффузионно-контролируемых превращений в пересыщенной матрице путем зародышеобразования и роста формируются новые фазы, требующие совместной диффузии различных атомов. Можно полагать, что в высокоэнтропийных сплавах распад пересыщенных многокомпонентных растворов элементов замещения будет происходить, во-первых, в условиях образования очень большого количества зародышей, а во-вторых, в условиях их сильной конкуренции к последующему росту или, говоря иначе, заторможенной кинетики, что в итоге приведет к образованию многоэлементных нанофаз.

На рис. 1.14 показана последовательность образования фаз в процессе охлаждения сплава системы $Al_xCoCrCuFeNi$ с различным содержанием алюминия, предложенная в [35]. Предполагается, что их жидкая фаза с низким содержанием алюминия затвердевает, образуя дендритную и междендритную твердорастворные фазы и затем наноструктуры, а жидкая фаза с высоким содержанием алюминия затвердевает, образуя дендритную и междендритную твердорастворные фазы, которые затем испытывают спиновальный распад с образованием субмикронных модулированных структур и, позже, наноструктур [35].



Рисунок 1.14. Схема последовательности фазообразования во время охлаждения $Al_xCoCrCuFeNi$ сплавов с различным содержанием алюминия [35].

В [73], на примере литого высокоэнтропийного эквиатомного сплава $AlCoCrFeNi$ были проведены уникальные исследования химического состава на наноуровне. Было установлено локальное распределение атомов химических элементов с атомно-пространственным разрешением, используя трехмерный атомный томограф Cameca atom probe (3D-AP) (рис. 1.15) и внутри ОЦК-матрицы выявлен целый ряд разных кластеров, содержащих различные элементы. Таким образом, нанофазы демонстрируют свою весьма сложную и нетривиальную природу даже в литых высокоэнтропийных сплавах.

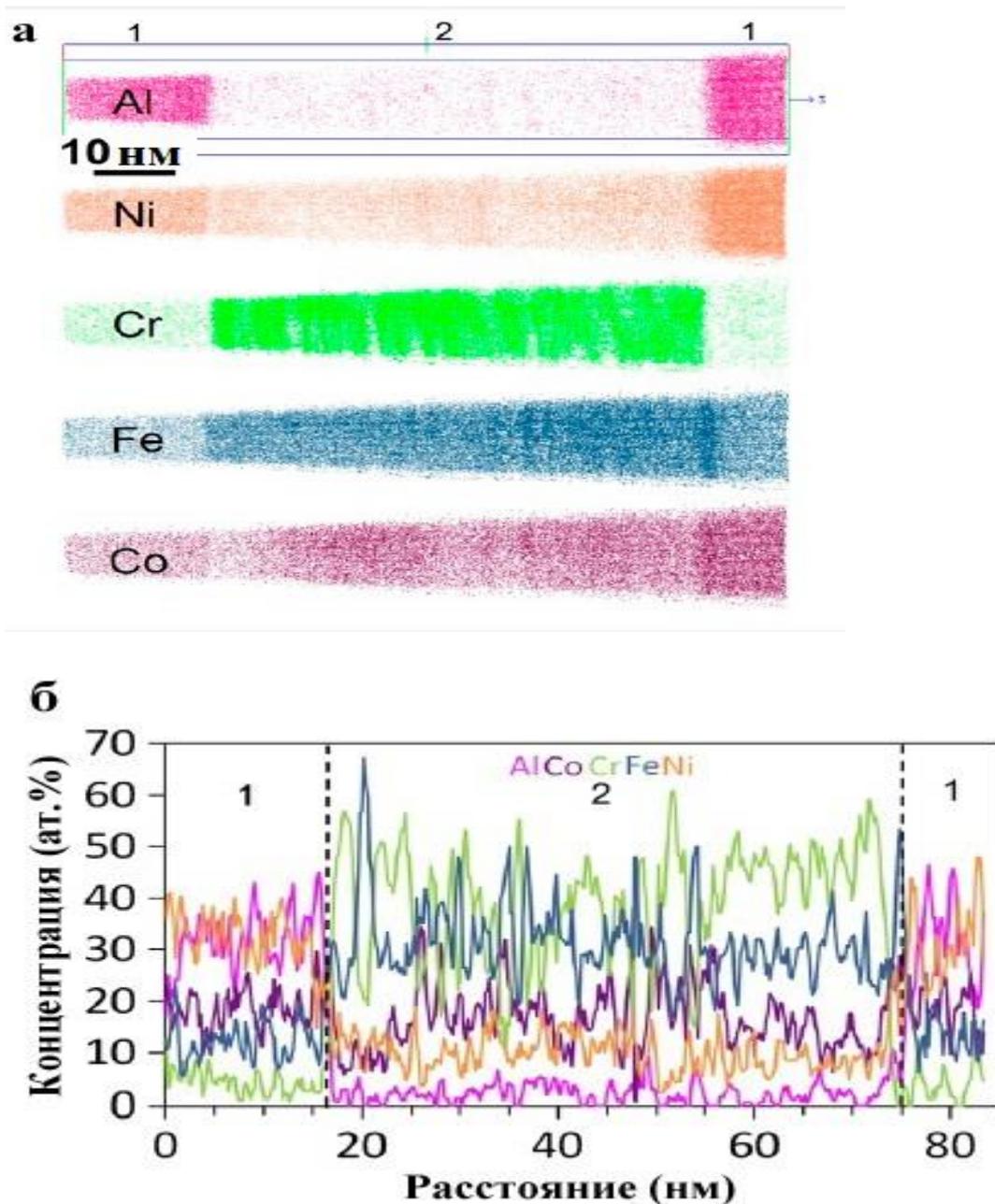


Рисунок 1.15. Концентрационные 3D-распределения всех элементов в литом высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCoCrFeNi. (а) в объёме $13 \times 13 \times 83$ нм³, (б) вдоль цилиндра радиусом 1 нм, помещенного в средней оси, исследуемого объема (а) [73].

В [59, 61, 62] измерялись магнитные свойства высокоэнтропийных сплавов. Были изучены магнитные свойства исходного литого сплава после отжига при 600 °С в течение двух часов и после сверхбыстрой закалки из расплава (по методу сплэтинга). В [61] была получена зависимость магнитных свойств сплава AlCoCrCuFeNi от распада фазы на основе Cr-Fe-Co в процессе отжига на ферромагнитные области, обогащенные Fe-Co, и антиферромагнитные, обогащенные Cr, вследствие чего намагниченность сплава существенно понижается. Этот вывод подтвердили в [59], где также наблюдалось существенное снижение намагниченности сплава

после отжига по сравнению с исходным литым многокомпонентным сплавом AlCoCrCuFeNi (рис. 1.16).

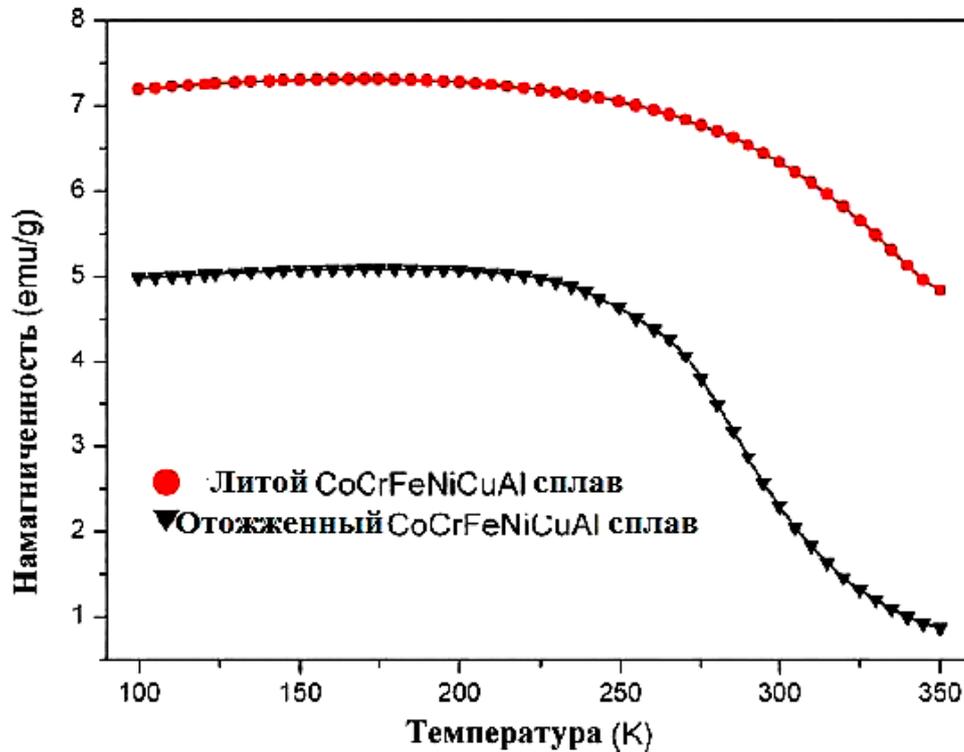


Рисунок 1.16. Кривые намагниченности исходного литого и отожжённого при 600 °С многокомпонентных сплавов системы AlCoCrCuFeNi [59].

Коррозионная стойкость многокомпонентных сплавов обсуждалась в [33], где было изучено поведение высокоэнтропийных сплавов системы FeCoNiCrCu_x в 3.5% растворе хлорида натрия. Главной причиной развития коррозии в этих сплавах была медь. При повышении количества меди в сплаве коррозионная стойкость существенно падала, тогда как при отсутствии Cu этот сплав (FeCoNiCr) по коррозионной стойкости находился на уровне нержавеющей стали [33].

Еще стоит обратить внимание на работу [94], в которой было изучено влияние микроструктуры на механические свойства при растяжении высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi. Заготовки из слитка сплава подвергали всесторонней (abc) изотермической горячей деформации прессованием. В данной работе было сделано несколько интересных выводов. Аbc-деформация значительно измельчает дендритную структуру литого сплава AlCoCrCuFeNi, приводя к образованию мелкой дуплексной равноосной структуры со средним размером зерен/частиц ~ 1.5 мкм (рис. 1.17).

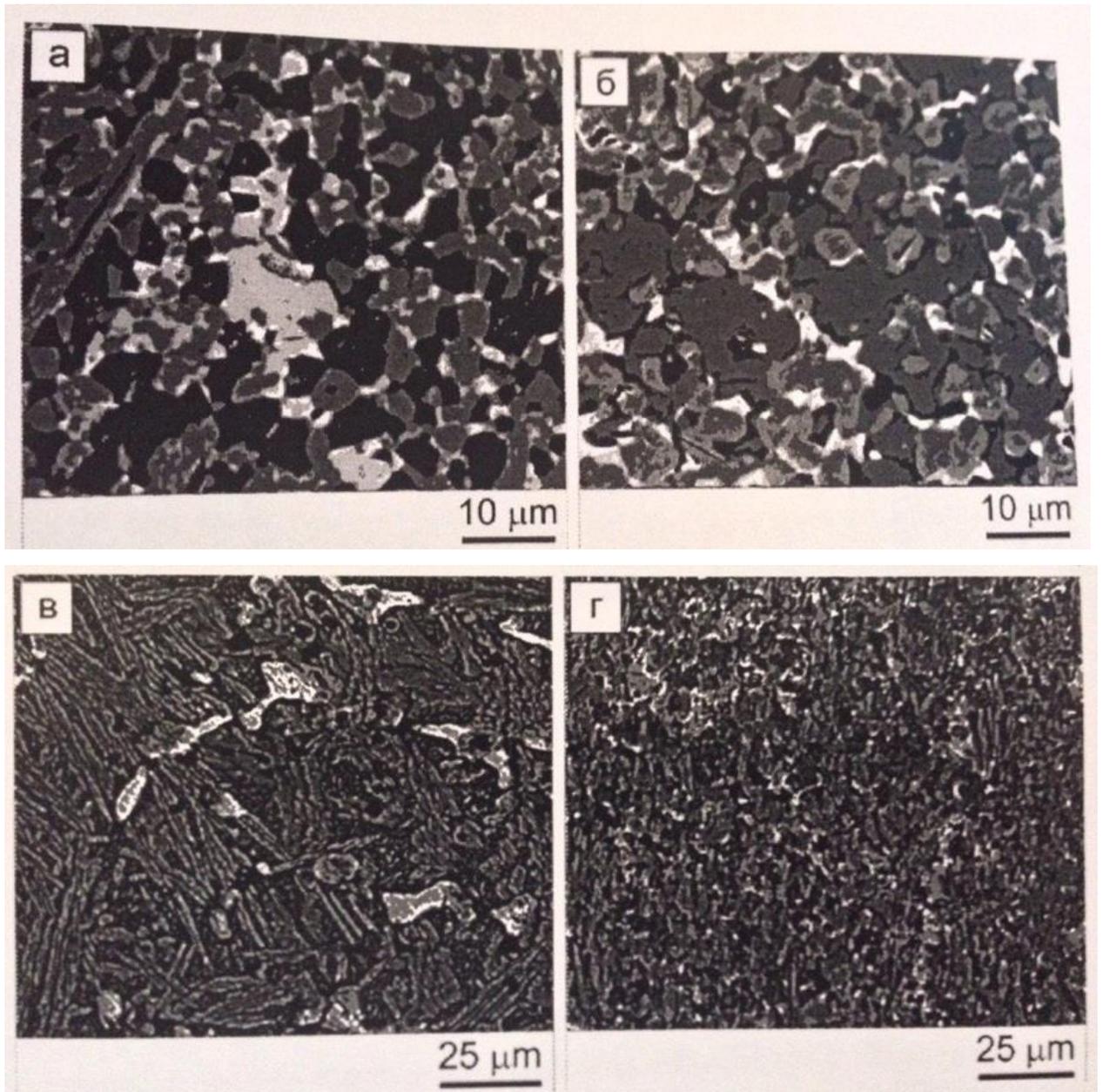


Рисунок 1.17. Микроструктура кованого и литого сплава AlCoCrCuFeNi после растяжения при температуре 1000 °С: (а, в) недеформированная (головка образца) и (б, г) деформированная (шейка) области [94].

С этой обработкой было связано и снижение температуры хрупко-вязкого перехода от интервала 700-800 °С в литом состоянии до 600-700 °С после авс-деформации. При комнатной температуре деформированный сплав прочнее и пластичнее литого: предел прочности в литом состоянии составлял 790 МПа, а после авс-прессования 1170 МПа. При температурах выше хрупко-вязкого перехода происходило значительное падение напряжения течения. Предел прочности литого сплава уменьшался от 350 МПа при 700 °С до 180 МПа при 800 °С и до 44 МПа при 1000 °С. Уменьшение предела прочности деформированного сплава происходило еще быстрее: предел прочности уменьшался с 350 МПа при 600 °С до 91 МПа при 700 °С и до 14 МПа при 1000 °С. Уменьшение прочности сопровождалось заметным увеличением пластичности. В

интервале температур 800-1000 °С деформированный сплав демонстрировал сверхпластическое поведение. Относительное удлинение превысило 400% и при температуре 1000 °С составляло 860 % [94].

В [95] была установлена взаимосвязь между средней электронной концентрацией сплава ρ и типом кристаллической решетки образующегося твердого раствора: при $\rho < 4.25$ эл/ат формируется ГПУ решетка, в интервале от 4.25 до 7.2 эл/ат – ОЦК решетка, и при $\rho > 8.2$ эл/ат – ГЦК. В сплавах с электронной концентрацией от 7.2 до 8.2 эл/ат. образовалась смесь ОЦК и ГЦК твердых растворов. На самом деле приведенные концентрационные границы могут смещаться в зависимости от скорости кристаллизации сплавов, и, поэтому, у разных авторов на разных сплавах результаты могут не совпадать [95]. Сделан вывод, что именно двухфазные сплавы из области совместной кристаллизации ОЦК и ГЦК решеток являются наиболее интересными с точки зрения практического использования, так как представляют собой естественный композит, в котором разветвленные ОЦК дендриты являются упрочняющей фазой, а междендритный ГЦК твердый раствор – пластичной матрицей. Полагают, что изменяя среднюю электронную концентрацию расплава в интервале сосуществования двух фаз, можно в широких пределах регулировать их объемное соотношение, а, значит, и прочностные и пластические свойства материала. Границей устойчивости ОЦК решетки для сплава AlCoCrCuFeNi и выбранной скорости кристаллизации являлась электронная концентрация $\rho=7.55$ эл/ат. При этом ОЦК и ГЦК фазы сосуществовали в широком интервале электронных концентраций сплавов от 7.5 до 8.7 эл/ат. Протяженность интервала определялась концентрацией атомов меди и других элементов с высокой электронной концентрацией в первичных дендритах ОЦК фазы.

1.3 Термодинамика высокоэнтروпийных металлических систем

Термодинамический потенциал Гиббса — это термодинамический потенциал следующего вида:

$$G = U + PV - TS, \quad (1.2)$$

где U — внутренняя энергия, P — давление, V — объем, T — абсолютная температура, S — энтропия.

В физико-химических процессах одновременно действуют два противоположных фактора — энтропийный ($T\Delta S$) и энтальпийный (ΔH). Суммарный эффект этих противоположных факторов в процессах, протекающих при постоянном давлении и температуре, определяет изменение термодинамического потенциала Гиббса (G) [96-100]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.3)$$

Термодинамическая энтропия S , часто просто именуемая энтропия (энтропия смешения), в химии и термодинамике является функцией состояния термодинамической системы [99].

Энтропия является одним из основных факторов, определяющих состояние равновесия. В случае образования растворов, гомогенных смесей, жидких расплавов из исходных компонентов в уравнение свободной энергии входит энтропия смешения ΔS_{mix} . Необратимые физико-химические процессы всегда идут с возрастанием энтропии и характеризуют переход от неустойчивого состояния к устойчивому, иными словами из нестабильного состояния в стабильное. Переход системы в стабильное состояние - состояние минимума энергии, всегда сопровождается выделением, либо поглощением энергии, обычно в виде тепла. Смешение является таким же самопроизвольным процессом, т. е. процессом, ведущим к понижению энергии системы.

Энтальпию образования смеси H данного состава называют энтальпией смешения, стандартной энтальпией образования [101]. Под теплотой образования понимают тепловой эффект реакции образования одного моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях [102]. Энтальпия образования обозначается ΔH_f° . Здесь индекс f означает formation (образование), а перечеркнутый кружок, напоминающий диск Плимсоля — то, что величина относится к стандартному состоянию вещества. В литературе часто встречается другое обозначение стандартной энтальпии — $\Delta H_{298.15}^0$, где 0 указывает на равенство давления одной атмосфере (или, несколько более точно, на стандартные условия), а 298.15 — температура. Иногда индекс 0 используют для величин, относящихся к чистому веществу, оговаривая, что обозначать им стандартные термодинамические величины можно только тогда, когда в качестве стандартного состояния выбрано именно чистое вещество. Стандартным также может быть принято, например, состояние вещества в предельно разбавленном растворе. «Диск Плимсоля» в таком случае означает собственно стандартное состояние вещества, независимо от его выбора [102].

Энтальпия смешения простых веществ принимается равной нулю, причем нулевое значение энтальпии образования относится к агрегатному состоянию, устойчивому при $T = 298 \text{ K}$. Энтальпии образования простых веществ при стандартных условиях являются их основными энергетическими характеристиками.

Энтропия смешения является основным фактором, приводящим фазовые составляющие большинства высокоэнтропийных сплавов к простым формам. Это объясняется вторым законом термодинамики для систем в изотермических и изобарических процессах. Равновесие достигается, когда G достигает своего минимального уровня.

В работе [52] была рассчитана величина термодинамического потенциала Гиббса для высокоэнтропийных сплавов и дана сравнительная таблица значений с интерметаллическими соединениями. Как видно из таблицы 1.13, потенциал Гиббса многокомпонентных систем оказывается значительно ниже у высокоэнтропийных сплавов, например, такого, как

AlCrFeNiCu, чем у интерметаллидов. В соответствии с этим обстоятельством становится понятным почему в высокоэнтропийных сплавах в первую очередь идет формирование простых фаз, таких как ОЦК и ГЦК или ГПУ, и только потом формируются интерметаллические фазы с более сложным типом кристаллической структуры [52].

Таблица 1.13. Значения термодинамического потенциала Гиббса для интерметаллидов и высокоэнтропийного сплава AlCrFeNiCu [52]

Интерметаллиды	$\Delta G^l/(\text{кДж/моль})$	Интерметаллиды	$\Delta G^l/(\text{кДж/моль})$
Al ₃ Fe	-8.07	Ni ₂ Cr	-5.9
Al ₅ Fe ₂	-8.89	Ni ₃ Al	-17.4
Al ₂ Fe	-9.66	Ni ₂ Al ₃	-21.4
AlFe	-11.1	Ni ₅ Al ₃	-21.4
AlFe ₃	-8.6	NiAl	-22.5
Al ₂ Fe ₉	-6.89	NiAl ₃	-16.5
Al ₆ Fe	-5.21	Ni ₃ Fe	-1.16
Cr ₂ Al	-9.01	NiFe	-1.55
Cr ₅ Al ₈	-9.2	NiFe ₃	-1.16
Cr ₄ Al ₉	-8.19	CuAl	-0.04
CrAl ₄	-6.05	CuAl ₂	-0.03
Cr ₂ Al ₁₁	-4.9	Cu ₁₂ Al ₉	-0.04
CrAl ₇	-4.09	Cu ₃ Al ₂	-0.04
CrFe	-1.45	Cu ₉ Al ₄	-0.03
Высокоэнтропийный сплав AlCrFeNiCu			
$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{кДж/моль})$	T/K	$\Delta G/(\text{кДж/моль})$	
-4	1273	-21.04	
-4	1773	-27.73	
-4	2073	-31.75	

Рассматривая случай, когда сплав формируется из его составляющих элементов (рис. 1.18) в изобарических условиях, изменение ΔG_{mix} смешения от начального поэлементного состояния к состоянию после сплавления может быть выражено как:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}. \quad (1.4)$$

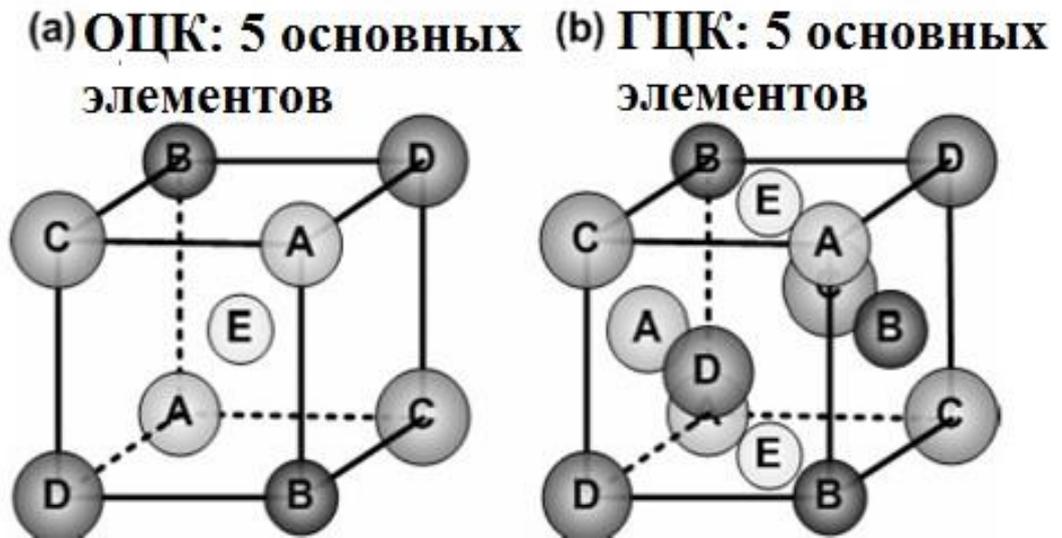


Рисунок 1.18. ОЦК и ГЦК кристаллические решетки высокоэнтروпийного сплава на основе 5 элементов [75].

Равновесное состояние - это состояние при минимуме свободной энергии. Следуя зависимости Больцмана между энтропией и сложностью системы, ΔS_{mix} по молям для формирования неупорядоченного эквимольного твердого раствора из n элементов может быть вычислено, как:

$$\Delta S_{mix} = R \ln(n) \quad (1.5)$$

Где R - газовая постоянная. На рисунке 1.19 показано увеличение энтропии смешения с увеличением количества элементов для эквимольных сплавов. Видно, что энтропия смешения для фаз твердого раствора увеличивается с малой величины для обычных сплавов до большой величины для высокоэнтропийных сплавов состава [35].

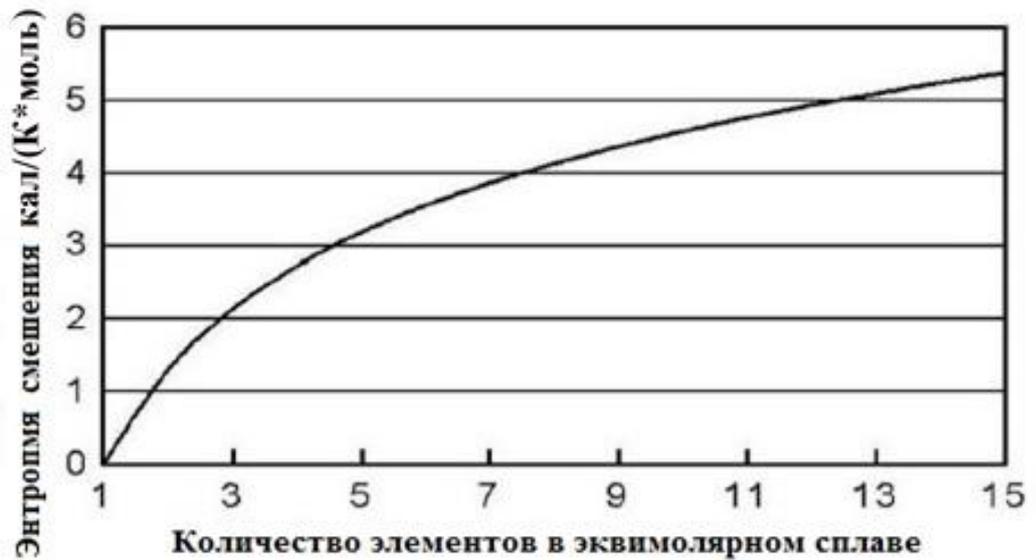


Рисунок 1.19. Приращение энтропии смешения к числу элементов в эквимольных сплавах в разупорядоченном состоянии [35].

Так как твердорастворное поликомпонентное состояние имеет высокую ΔS_{mix} , тогда как интерметаллидное соединение имеет малую ΔS_{mix} , твердорастворное состояние имеет тенденцию быть более стабильным, чем состояние атомноупорядоченного соединения, особенно при повышенных температурах из-за эффекта снижения ΔG_{mix} . С другой стороны, энтальпия смешения ΔH_{mix} многокомпонентных твердых растворов не существенно ниже в сравнении с такими же упорядоченными интерметаллидными соединениями, так как в данной модели преобладают преимущественно пары различных атомов. Это приводит к тому, что энтропия смешения способна к уменьшению ΔG_{mix} твердых растворов, исключая случаи, в которых превалирует сильная (ковалентная, ионная) связь атомов среди легированных элементов (например, реакция $Al + O$), что приводит к сильным соединениям фаз, таких как, оксиды, бориды, карбиды, нитриды и силициды, диспергированных в сплаве [35].

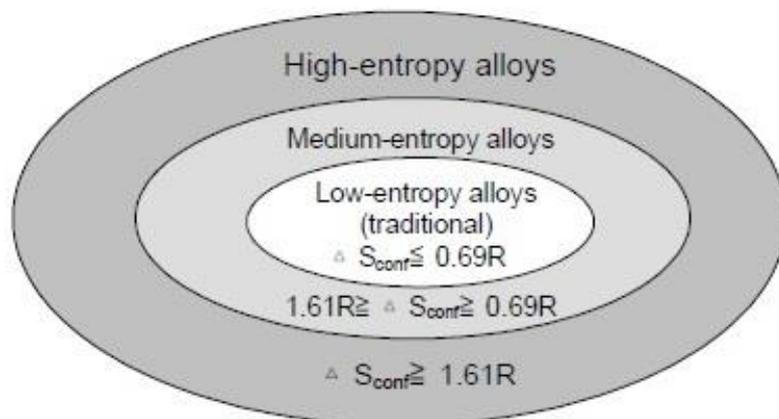


Рисунок 1.20. Разделение мира сплавов по энтропии смешения [35].

Основываясь на эффекте энтропии смешения, существует возможность разделить картину многообразия сплавов на три поля, как показано на рисунке 1.20. Низкоэнтропийные сплавы – это традиционные сплавы. Высокоэнтропийные сплавы - это сплавы по крайней мере с пятью основными элементами. Среднеэнтропийные сплавы - это сплавы с 2...4 основными элементами. Высокоэнтропийный эффект активации возникновения неупорядоченной твердой фазы по существу встречается в поле высокоэнтропийных сплавов и должен в меньшей степени присутствовать в среднеэнтропийных сплавах. Стабилизация простой твердорастворной фазы очень важна для микроструктуры и свойств, которые могут быть получены в этих материалах [35].

1.4 Методы быстрой закалки и их влияние на фазовый состав и микроструктуру синтезируемых материалов

1.4.1 Методы быстрой закалки

Методы быстрой закалки представляют собой один из эффективных способов создания материалов с сильно неравновесными химическим и фазовым составами, высокодисперсной кристаллической или аморфизированной структурой. Эти методы явились результатом неоднократных попыток зафиксировать высокотемпературное метастабильное состояние путем быстрой закалки массивного образца [103].

Быстрая закалка заключается в резком понижении температуры сплавов при полной или частичной фиксации их высокотемпературного состояния, а также в существенном увеличении дисперсности продуктов структурных и фазовых превращений. При обычной твердофазной закалке лимитирующим фактором является отсутствие во время охлаждения быстрого теплоотвода даже при достаточно хорошем поверхностном контакте с теплоприемником, каковым является материал с высокой теплопроводностью.

Достижение эффекта быстрой закалки возможно в определенных условиях при наличии хорошего контакта между материалом и подложкой, имеющей высокую теплопроводность и находящейся при низкой температуре. Кроме закалки в твердофазном состоянии исследователи попытались закалывать также и жидкие сплавы, и эти первые опыты положили начало новому методу закалки, имеющему в настоящее время промышленные масштабы и позволяющему получить различную по геометрии продукцию с высокой производительностью, меньшими энергетическими затратами и большими скоростями охлаждения (на стадии как жидкой, так и твердой фаз) [104].

Быстрая закалка из расплава (БЗР) в отличие от обыкновенной закалки значительно расширяет интервал составов, в котором удастся реализовать однофазное состояние. Высокая скорость охлаждения играет решающую роль, во-первых, в достижении переохлаждений,

необходимых для реализации больших отклонений от равновесия, во-вторых, в осуществлении быстрого затвердевания, необходимого, например, для измельчения дендритной структуры и, в-третьих, в подавлении процессов распада при прохождении во время охлаждения через твердофазную стадию. Основным условием достижения высокой скорости охлаждения при БЗР является быстрое формирование тонкого слоя или маленькой капли расплава и обеспечение при этом хорошего контакта с теплоприемником [105].

Скорости охлаждения, реализуемые при обычных процессах затвердевания, составляют $10^{-3} \dots 10^0$ К/с. Неравновесная мелкокристаллическая структура формируется в весьма широком спектре условий охлаждения: от скорости охлаждения $10 \dots 10^2$ К/с при обычном тонкостенном металлическом литье и вплоть до экстремальных режимов охлаждения $10^5 \dots 10^6$ К/с при БЗР.

При закалке в твердом состоянии задача сводится к пересечению границ фазовых состояний при охлаждении настолько быстро, чтобы переход в равновесное состояние не происходил совсем или происходил частично. При закалке расплава критическими границами на фазовой диаграмме являются линии ликвидуса и солидуса. Поскольку атомная диффузионная подвижность в расплаве намного выше, чем в твердом сплаве, скорость охлаждения, необходимая для существенного изменения процесса затвердевания расплава, должна значительно превышать ее значение, требуемое для подавления фазовых превращений в сплаве, находящемся в твердом состоянии. Вследствие этого обычные методы закалки из твердого состояния оказываются неэффективными для расплавов. Поэтому были разработаны специальные способы охлаждения расплава, основанные на теплообмене с твердой подложкой. В этом случае процесс кристаллизации в расплаве может быть существенно изменен, а при определенных условиях и полностью подавлен [106].

При охлаждении жидкость, прежде чем начать кристаллизоваться, должна переохладиться ниже равновесной температуры кристаллизации, поскольку существует энергетический барьер для образования зародыша кристаллической фазы. Однако скорость роста кристаллов в металлических расплавах высока, и если скорость отвода тепла в окружающую среду не очень большая, то происходит полное заполнение матрицы кристаллической фазой. Если же расплав охладить быстро, обеспечив эффективный теплоотвод, то влияние источников гетерогенного зарождения кристаллов значительно затруднится, и в случае дальнейшего увеличения скорости охлаждения переохлаждение еще больше возрастет, а склонность к кристаллизации снизится. Таким образом, температурный интервал, в котором может протекать процесс кристаллизации, становится существенно уже, что приводит к изменению формирующейся в процессе охлаждения структуры. Сначала измельчается мелкокристаллическая зеренная структура. А затем в зависимости от состава сплава повышается растворимость в твердом растворе и формируются метастабильные кристаллические фазы.

Наконец, если скорость охлаждения очень высока, кристаллизация полностью подавляется, материал затвердевает в аморфном состоянии [107].

Таким образом, сплавы, приготовленные методом быстрой закалки из расплава, отличаются характеристиками, не всегда достижимыми при традиционных способах разливки жидкого металла. К ним относятся значительное снижение размеров зерна, расширение области образования твердых растворов, возможное появление метастабильных фаз, аморфное состояние. Скорость охлаждения, реализуемая при быстром затвердевании, определяется в основном размерами образца и взаимодействием подложки с расплавом.

В последнее время методы БЗР классифицируются по способу формирования жидкого материала, находящегося в контакте с теплоприемником. Этот подход имеет преимущество, заключающееся в возможности разделения методов, в которых продукт образуется последовательно капля за каплей (методы распыления), и методов, в которых расплав доставляется к теплоприемнику непрерывно, однородно, без дробления (разливка на охлаждающую поверхность). К третьей категории методов относятся все процессы типа сварки, связанные с быстрым локализованным плавлением в объемном материале и последующим быстрым затвердеванием при сохранении постоянного контакта с теплоприемником (обычно это нерасплавленная часть этого же материала).

1.4.2 Методы разливки на охлаждающую поверхность

Методы БЗР, родственные традиционным методам литья, можно разделить на две категории: родственные литью под давлением – в этих методах расплав инжектируют в полость фиксированной формы и размера, либо проковывают его в тонкие сечения между молотом (или поршнем) и наковальней (или вторым поршнем), и методы, родственные литью полос и прутков – расплав либо экструдируется на охлаждающую поверхность, либо экстрагируется контактирующим с ним вращающимся диском или барабаном.

Литье под давлением. Для того, чтобы ввести расплав в полости малого прямоугольного или круглого сечения изложницы-холодильника, можно использовать вакуум, силу тяжести, а также сочетание давления с вакуумом. Такое инжектирование ограничено по глубине проникновения жидкого материала в полость из-за образования затвердевшей корки на входе, однако этот метод позволяет получать образцы заданной ширины. Здесь могут реализоваться скорости охлаждения 10^4 , 10^5 , 10^6 К/с, в зависимости от толщины образца.

Ограниченность проникновения расплава в полость, присущая методам литья в изложницу, стимулировала применение метода проковки расплава, позволяющего получать образцы большей площади с меньшим сечением (порядка 0.1 мм). К стандартным особенностям таких установок можно отнести левитационную плавку материала, расположенного над двумя

перемещающимися в горизонтальном направлении поршнями, конструкцию типа поршень-наковальня, синхронную подачу расплава и поршня в одну точку. В ряде конструкций для плавления применяют электронный пучок, электрическую дугу, лазер и даже нагрев с использованием солнечного тепла. Типичной формой образцов являются диски диаметром около 20 мм, толщиной 50...150 мкм. В случае модификаций, в которых расплав поступает в зазор между поршнями за счет ударной волны, удавалось снизить толщину фольги до 5...15 мкм. Измеренные скорости охлаждения в стандартных вариантах установок достигали 10^6 К/с. В образцах, полученных данными методами, образуются поверхностные надрывы в горячем состоянии из-за несовместимости требований, с одной стороны, хорошего контакта с поверхностью холодильника и, с другой стороны, необходимого сдвига вдоль поверхности раздела для снятия усадочных напряжений. Это делает образцы непригодными для определения механических характеристик при растяжении.

Методы получения тонких нитей и лент. Основным требованием при производстве тонкой ленты или волокна из расплава является необходимость фиксировать расплав в заданной форме вплоть до момента затвердевания. Это достигается путем протяжки расплава с оболочкой из вязкого оксидного стекла через соответствующий источник нагрева. В результате получается тонкое волокно, заключенное в капиллярную оболочку. При получении волокна диаметром от 50 до 2 мкм достигаются скорости охлаждения $10^4...10^5$ К/с. Другой вариант получения нити – образование на струе расплава при ее выходе из сопла под действием приложенного давления (экструзия) стабилизирующей поверхностной оболочки, предотвращающей разрушение струи капиллярными и прочими силами [107].

Спиннингование расплава. Этот метод заключается в экструдировании расплава под давлением через сопло на вращающийся холодильник. Разливка струи на поверхность дискового холодильника, вращающегося относительно вертикальной оси, позволяет получать непрерывные металлические нити толщиной 1...100 мкм с линейными скоростями вращения 15...300 м/с. Скорости охлаждения при этом составляют $10^5...10^6$ К/с. Вакуум или инертная среда способствуют образованию более однородных лент. Еще один вариант заключается в разливке струи расплава на цилиндрической поверхности диска или вала, вращающегося относительно горизонтальной оси (рисунок 1.21). Скорости охлаждения при этом составляют $10^6...10^7$ К/с. Толщина ленты, получаемой этим методом, составляет 10...40 мкм.

Прокатка расплава. Этот метод можно рассматривать как дальнейшее развитие метода инъекции в изложницу и метода двух поршней, а также как разновидность метода спиннингования расплава с применением пары вращающихся холодильников. Первые сообщения о двухвалковых установках, дающих короткие отрезки лент толщиной 10...100 мкм, закаленные из расплава со скоростью $10^5...10^7$ К/с, появились в 1970 году. Одним из

недостатков этих конструкций является возможность закалки на них лишь малых количеств материала. Получить непрерывную ленту с малыми толщинами методом закалки в валки трудно.

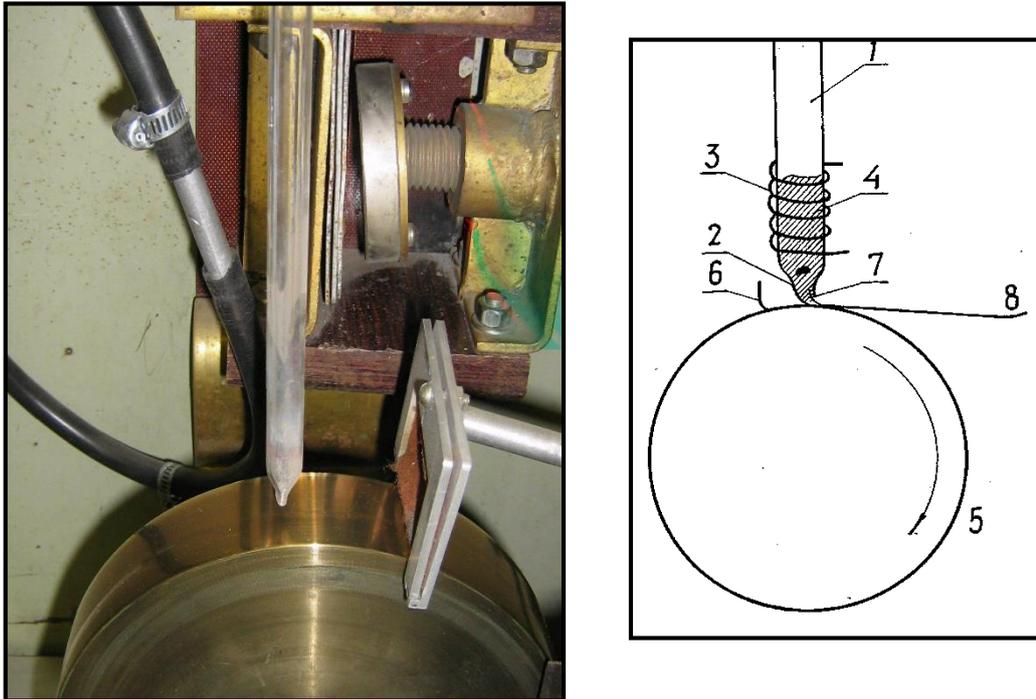


Рисунок 1.21. Схема БЗР методом спиннингования струи расплава на медный барабан. 1– кварцевая трубка, 2– сопло, 3– индуктор, 4– сплав, 5– барабан, 6– ветрозащитный экран, 7– струя расплава, 8– БЗР-лента.

1.4.3 Методы распыления

Методы распыления, применяющиеся для БЗР, различаются по механизму распыления и способу охлаждения образующихся капель. Дробление струи расплава осуществляется обычно при столкновении ее со струей газа или жидкости, или при ее столкновении с твердым теплоприемником. Как правило, скорость закалки возрастает с уменьшением характерного размера закаливаемых капель и увеличением коэффициента теплопередачи. Различают методы, в которых используется сила струи и центробежные силы [106].

Распыление струей и осаждение. Распыление происходит при столкновении струи газа или жидкости со струей расплава. В зависимости от температуры плавления материала, его распыляют через сопло в различных системах: в полностью замкнутой системе, когда расплав смешивается с газом, в полузамкнутой системе, когда распыляющая струя сталкивается с расплавом непосредственно в точке его выхода из сопла, и в открытой системе, когда столкновение распыляющей струи с расплавом происходит после прохождения некоторого расстояния в свободном полете. Распыление осуществляется с помощью расположенных V-образно или по конусу потоков распыляющей среды либо с помощью струй, расположенных по

кольцу, или же посредством струи, направленной нормально к потоку расплава. Применяют следующие среды: воздух, азот, инертные газы, углеводороды, воду, а также пар. При распылении водой или газом необходимы повышенные давления для получения необходимого среднего размера частиц. Скорости охлаждения варьируются от 400 К/с при распылении паром до 5×10^4 К/с при распылении воздухом.

Распыление по методу сплэттинга. Закалка методом выстреливания капли по методу сплэттинга позволяет достигнуть скорости охлаждения 10^6 К/с и выше. Повышение скорости закалки связано с заменой охлаждения излучением или газом на охлаждение теплопередачей твердой среде, а также расплющиванием каждой капли на охлаждающей поверхности. Порция (струя) жидкого сплава выстреливается на медную мишень. В устройстве, в котором используется взрывной заряд, при среднем размере капель от менее 1 до 13 мкм и скорости облака из капель 300 м/с скорость охлаждения на закалочной поверхности составляет $10^6 \dots 5 \times 10^8$ К/с. Такие устройства позволяют получать образцы в виде неоднородных чешуек с характерным диаметром не более нескольких сантиметров и толщиной, колеблющейся от менее 0.1 до нескольких десятков мкм в пределах одного образца. Эти устройства получили наибольшее распространение при БЗР малых количеств материала. Имеются модификации устройства, позволяющие закалывать несколько большие объемы материала. В этих конструкциях применяется распыление струи и, как правило, вращение или перемещение охлаждающей поверхности.

Ротационное распыление и осаждение. В основе этого метода лежит принцип сбрасывания капель расплава с поверхности быстро вращающегося распылителя – диска, тарелки, тигля или электрода. Расплав подается обычно на вращающийся относительно вертикальной оси распылитель через отверстие в днище тигля или из промежуточного ковша. Капли образуются либо непосредственно на периферийной части распылителя, либо (при более высоких скоростях подачи расплава) из образующейся жидкостной кромки. В некоторых модификациях капли образуются в результате разбрызгивания расплава через отверстие вращающейся емкости, либо (для получения более дисперсных капель) на лопастях вращающейся турбинки. При ротационном распылении может быть легко осуществлено разделение стадий образования капель и их закалки. Скорость охлаждения частиц, образованных разбрызгиванием через отверстия, может быть увеличена закалкой в воду. Скорости охлаждения, реализуемые этим методом, составляют 10^5 К/с.

1.4.4 Методы закалки «по типу сварки»

Известные методы сварки можно использовать для осуществления БЗР путем ограничения толщины расплавляемого и затем охлаждаемого слоя. Охлаждение и затвердевание

идут за счет отвода тепла в основной объем металла или металла-подложки. Ранее для этих целей применялся метод дуговой сварки с расходуемым электродом в инертной среде, использовался разряд конденсатора или импульсный лазер. Появление лазеров непрерывного действия большой мощности позволило осуществлять с помощью перемещающегося пучка непрерывную обработку целых поверхностей.

1.5 Методы интенсивной пластической деформации

В последние два десятилетия большое внимание специалистов, занимающихся разработкой и изучением новых материалов, вызывают нанокристаллические (или наноструктурные) материалы и технологии их получения. К нанокристаллическим материалам относят согласно принятой терминологии порошки и кристаллические материалы со средним размером кристаллитов-зерен менее 100 нм. Непосредственно примыкают к ним субмикрокристаллические материалы, размер зерен или порошка в которых менее 1 мкм (1000 нм). Их характерной особенностью является малый размер зерен-кристаллитов и, следовательно, большая протяженность поверхностей раздела (границ зерен). Такие материалы обладают уникальной структурой и свойствами, многие из которых представляют несомненный практический интерес.

Рассмотрим более подробно основные принципы технологий синтеза наноструктурных, НС (нанокристаллических, НК, и субмикрокристаллических, СМК) объемных материалов, базирующихся на создании исходных порошковых наноконпонентов с их последующей консолидацией или на прямых методах термического и механо-термического воздействия.

Эти два подхода, первый из которых назван "снизу-вверх" ("bottom-up approach"), а второй "сверху-вниз" ("top-down approach"), отличаются принципиально, в основном, по механическим свойствам создаваемых продуктов. Если первая группа способов пока годится лишь для создания порошковых и объемных функциональных, например, магнитных, но хрупких материалов, то вторая группа обеспечивает высокие конструкционные характеристики: не только улучшенные прочностные, но и удовлетворительные или хорошие пластические свойства [108].

Механическое дробление в мельницах. Основой методов механической обработки исходных твердых смесей (или шарового размол) является измельчение и пластическая деформация веществ, а также их перемешивание на атомарном уровне, когда активируется химическое взаимодействие и массоперенос твердых реагентов [108-111]. Механический размол – наиболее производительный способ получения большого количества нанокристаллических- и аморфных порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллидов, керамик, композитов. В результате механического истирания и механического сплавления может быть достигнуто высокое растворение (механическое легирование) в твердом состоянии даже таких

элементов, которые не имеют взаимной растворимости в равновесных условиях. Материалы с более высокой температурой плавления и, следовательно, с более высокой температурой начала процессов возврата структуры измельчаются сильнее. Любые приемы задержки процесса возврата в структуре (многофазные и многокомпонентные материалы, композиты и т.д.) также приводят к меньшему размеру зерна при шаровом размоле. Для размола и механохимического синтеза используют планетарные, шаровые, вибрационные мельницы (рис. 1.22). Средний размер получаемых порошков составляет от (5 - 10) до 200 нм. В последующем наноструктурный порошок также может подвергаться процессам компактирования и спекания по разным способам для получения объемных наноструктурных НК и СМК-материалов, в т.ч. используя жидкофазное спекание [112, 113].

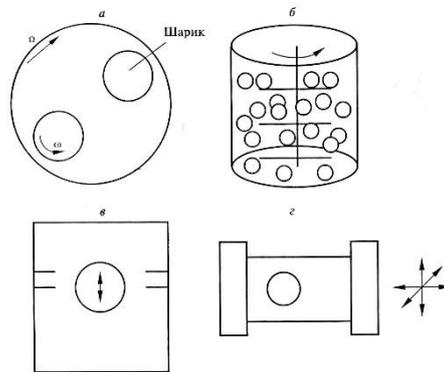


Рисунок 1.22. Типы машин для шарового размола; а – планетарного типа; б – аттриктор; в – одномерная вибрационная машина; г – трехмерная вибрационная машина [108].

Интенсивная пластическая деформация. К числу основных методов, обеспечивающих достижение в материалах больших накопленных деформаций с истинными степенями, равными 10 и более, без разрушения образцов, относятся кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование [108-111, 114]. При деформации кручением под высоким давлением полученные образцы имеют форму дисков, диаметром (10 - 20) мм и толщиной (0.2 – 1.5) мм, зажатых бойками с двух сторон (рис. 1.23(а)) [109]. Вращение одного из бойков за счет сил трения обеспечивает сдвиговую деформацию образца бойками под действием приложенного давления в несколько гигапаскалей. Поэтому, несмотря на большие степени деформации, образец не разрушается. Как показывают исследования [110], в ходе реализации данной схемы интенсивной пластической деформации не только на периферии дисков, но и в их центральной части после нескольких оборотов структура резко измельчается и становится практически однородной по радиусу образцов. Это подтверждает и сближение значений микротвердости в разных точках образцов. При расчете степени деформации часто используют формулу [109, 110]:

$$\varepsilon_{\text{экв}} \approx \frac{2\sqrt{3}\pi R n}{3t_k}, \quad (1.6)$$

или

$$\varepsilon \approx \ln(\varphi R / t_k) + \ln(t_0 / t_k), \quad (1.7)$$

где n и φ - число и угол оборотов, t_0 и t_k - толщина образца в исходном состоянии и в условиях сжатия, R - расстояние от оси вращения образца. Формула (1.6) не вполне корректна, поскольку она предсказывает линейную с R зависимость величины деформации от нуля (в центре образца) до максимума (на его краях), что, как уже отмечалось, экспериментально не выполняется. Однако, для качественной оценки деформации ее можно использовать, как собственно и число оборотов при кручении. Более точна, по-видимому, формула (1.7).

Очевидно, что кручение под давлением может быть применено не только для интенсивной деформации монолитных образцов, но и как метод высокоинтенсивной и контролируемой консолидации порошков в высокоплотные компакты (близкие к 100%) [115, 116]. Его можно использовать и при интенсивной деформационной обработке трудно деформируемых или хрупких материалов.

Очень эффективным способом интенсивной пластической деформации (ИПД) массивных образцов является равноканальное угловое прессование, которое обеспечивает многократную (повторную) деформацию сдвигом без изменения поперечного сечения образцов. В последнее десятилетие данные методы интенсивной пластической деформации в значительной мере были развиты и широко применены для получения структур с субмикронным и наномерным размером зерна [108-111]. В этих экспериментах заготовки, имеющие диаметр до 20 мм и более при длине (70 - 100) мм, многократно продавливаются прессом в специальной оснастке через канал постоянного сечения, поворачивающий под углом, близким 90°, или иным (рис. 1.23(б)) [109]. В трудно деформируемых материалах деформация осуществляется при повышенных температурах. Маршруты, число, геометрические и температурно-временные условия повторных проходов через канал могут варьироваться, что оказалось весьма важным для исследования и оптимизации процессов структурообразования, упрочнения, деформирования и диспергизации зеренной структуры материалов.

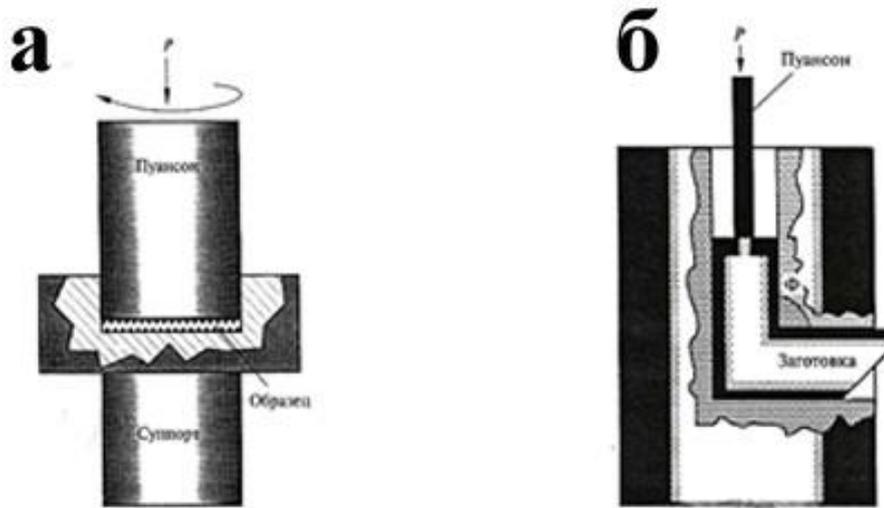


Рисунок 1.23 Схемы интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (ИПДК) (а) и деформации под высоким давлением ИПДК-прессованием (б) [109].

Для расчета степени деформации образца при равноканальном угловом прессовании за N проходов используют выражение [108-111]:

$$\varepsilon_N = \frac{N\sqrt{3}}{3} \left[2\operatorname{ctg} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) + \Psi \cdot \cos \operatorname{esc} \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2} \right) \right], \quad (1.8)$$

где Φ и Ψ - внутренний и внешний углы. В случае наиболее часто используемых углов $\Phi=90^\circ$ и $\Psi=20^\circ$ каждый проход соответствует степени деформации, примерно равной единице [108-111].

Еще одним достаточно перспективным деформационным способом формирования субмикро- и наноструктур в массивных образцах является всестороннее авс-прессование, когда операции деформации на сжатие повторяются многократно с последовательной сменой оси прилагаемого деформирующего усилия [110]. Это позволяет сохранить объемность, форму и размеры заготовки, обеспечив ее интенсивную горячую деформацию, которая обычно сопровождается динамическими процессами возврата, полигонизации и рекристаллизации, способствующими деформированию даже в достаточно хрупких материалах и при сравнительно небольших удельных нагрузках на инструмент.

Применение методов многократной прокатки или волочения в цикле с промежуточными отжигами также может в ряде случаев привести к существенному измельчению зерна вплоть до наномасштабов при однородной проработке микроструктуры, если постепенно, при следующих проходах снижать температуру деформации и отжига вплоть до условий "холодной" деформации ($(0.2 - 0.3) T_{пл}$).

В [117] методом механического дробления в шаровой мельнице были синтезированы порошки высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeNiCuAl. В результате помола в течение

более чем 42 часов был получен пересыщенный твердый раствор. После 60 часов дробления средний размер частиц порошка составлял 5 мкм, которые имели нано структуру с размером зерен менее, чем 50 нм (рис. 1.24). Также после 60 часовой механической обработки, полученный высокоэнтропийный порошок сплава имеет высокую деформацию решетки 1.32% и демонстрирует высокую химическую однородность.

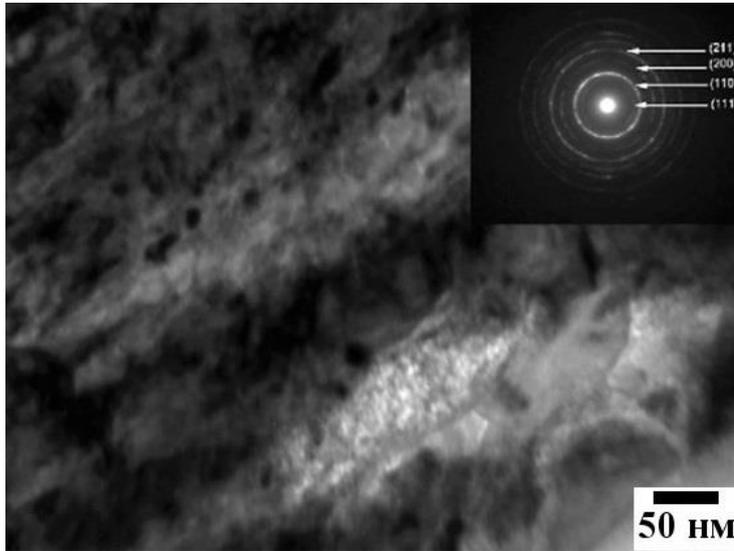


Рисунок 1.24. Микроструктура в светлом поле, полученная методом ТЭМ, с микроэлектронограммой на вставке высокоэнтропийного эквиатомного порошка CoCrFeNiCuAl после 60 ч. механического дробления в шаровой мельнице [117].

В результате отжига при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа структура твердого раствора переходит в ОЦК и ГЦК-фазы, а при дальнейшем отжиге до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется еще одна ГЦК-фаза (рис. 1.25). То есть можно заключить, что кристаллическая структура высокоэнтропийных порошков системы CoCrFeNiCuAl , полученная в процессе высокотемпературного отжига, совпадает со структурой данного сплава, полученного при обычной электродуговой плавке [117].

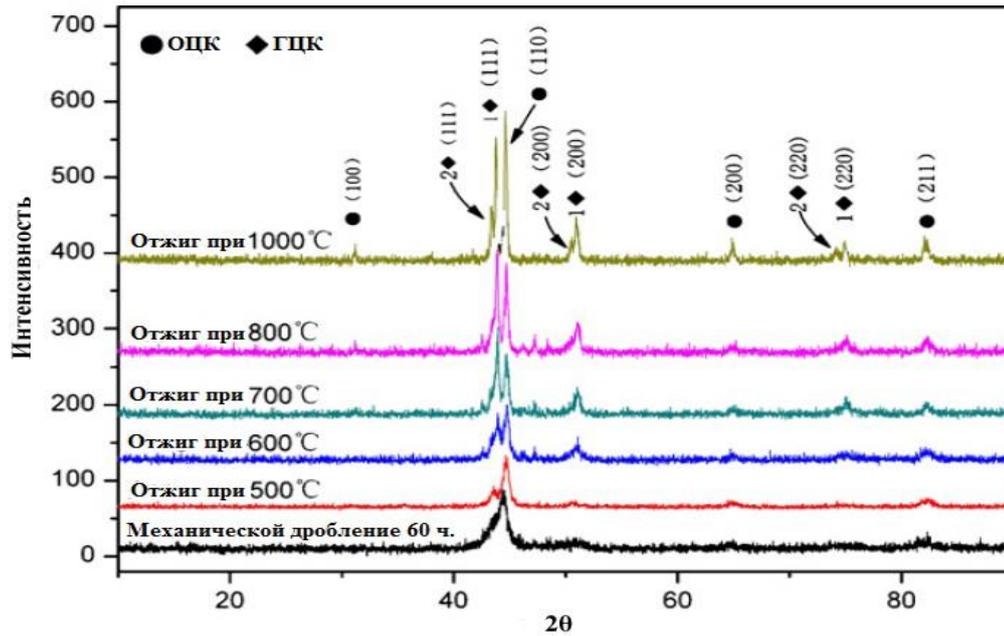


Рисунок 1.25. Рентгенограммы высокоэнтропийных порошков системы CoCrFeNiCuAl, полученных механическим дроблением в течение 60 ч., после различного отжига [117].

1.6 Постановка цели и задач исследования

Из анализа изложенных выше литературных данных следует, что в предшествующих началу наших исследований работах многокомпонентные высокоэнтропийные эквиатомные или близкие к эквиатомным сплавы были изучены явно недостаточно. Было проведено в основном изучение фазового состава, микроструктурных и морфологических особенностей некоторых различных по химическому составу литых высокоэнтропийных сплавов. Для этого использовали прежде всего методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа, а также измерения некоторых физико-механических свойств.

Наиболее исследованным среди высокоэнтропийных многокомпонентных металлических материалов является модельный эквиатомный литой сплав системы AlCoCrCuFeNi, который продемонстрировал все основные особенности сплавов такого класса, а именно, фазовый состав на основе простых типов структур ОЦК и ГЦК, высокую твердость и стойкость по отношению к разупрочнению при высоких температурах, дисперсионное твердение, положительный температурный коэффициент упрочнения и высокий уровень прочностных и пластических характеристик при повышенных температурах, привлекательную износостойкость, коррозионную стойкость и ряд других свойств. Однако, к моменту постановки наших исследований не было проведено комплексных исследований особенностей тонкой структуры (как в субмикро, так и в наномасштабе), фазового состава и фазовых превращений, физико-механических свойств данных высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов в исходном литом состоянии. Нет сведений о термокинетических характеристиках сплавов и влиянии

термической и термомеханической обработки сплавов. Практически отсутствуют экспериментальные данные о структуре и свойствах данных сплавов после быстрой закалки из расплава и его дальнейшей термообработки, а также после интенсивной пластической деформации, такие работы ранее не выполнялись.

Поэтому целью настоящей работы являлось получить данные о структуре, химическом и фазовом составе, установить закономерности структурно-фазовых превращений и формирования физических свойств литых, быстрозакаленных из расплава и подвергнутых мегапластической деформации высокоэнтропийных сплавов эквиатомного состава AlCrFeCoNiCu на основе комплексного исследования, используя высокоинформативные структурные дифракционные методы высокого разрешения ПЭМ, РЭМ, рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС), томографию высокого локального химического атомнопространственного разрешения (3D-AP), методы РФСА и изучения физических свойств (механических, электрических, магнитных, оптических).

Глава 2. Материал и методики исследования

2.1 Материалы

В данной работе в качестве материала для исследования был выбран высокоэнтропийный эквиатомный сплав системы AlCrFeCoNiCu (таблица 2.1). При его синтезе каждый из шести элементов, входящих в его химический состав, должен присутствовать в равном количестве в атомных процентах, что было выполнено при закладке компонентов в исходный компакт перед плавкой. Сплав выплавляли в индукционной (левитационной) печи в чистом аргоне на медном поду. Использовали пятикратный переплав для обеспечения химической гомогенизации. Охлаждения слитка 20 мм в диаметре со скоростью ~ 10 К/с при затвердевании обеспечивали потоком аргона.

Таблица 2.1. Номинальный и реальные (по данным РЭМ) химические составы сплава

Химический элемент		Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Номинальное содержание в сплаве, ат. %		16.66	16.66	16.66	16.66	16.66	16.66
Содержание в литом сплаве, ат. %	дендрит	17	21	18	17	16	11
	междендрит	12	3	5	5	12	63
Содержание в БЗР (сплэтинг) сплаве, ат. %		18	16	16	16	16	18
Содержание в БЗР (спиннинг) сплаве, ат. %		16	17	17	17	17	16

Нагрев образцов в запаянных кварцевых ампулах при последующей термообработке осуществляли в печах сопротивления и в селитровых печах-ваннах (до 550 °С). Охлаждение после завершения операций термообработки проводили в воду или на воздухе в зависимости от конкретных задач эксперимента.

2.2 Методы получения сплава

Высокоэнтропийный эквиатомный сплав AlCrFeCoNiCu изготавливали либо литьем в слиток (as-cast), либо с помощью быстрого охлаждения (splat-quenched и spinning-quenched). Исходный литой сплав выплавляли в электродуговой вакуумной печи с расходуемым электродом в институте имени Гельмгольца (г. Берлин, Германия) и в Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН (ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия). Быстрозакаленные сплавы AlCrFeCoNiCu были синтезированы из исходных слитков методами спиннинга и сплэтинга. Быструю закалку по методу сплэтинга (метод выстреливания капли со скоростью 300 м/с на медную мишень, обеспечивающую охлаждение со скоростью (10^6-10^7) К/с) проводили в Институте имени Гельмгольца (г. Берлин, Германия), получив при этом образцы в виде пластин

с характерным диаметром не более нескольких сантиметров и варьируемой толщиной. Для исследования были выбраны пластинки толщиной 40 мкм. Быструю закалку по методу спиннинга (метод спиннингования струи расплава на вращающийся со скоростью 2000 об/мин медный барабан–холодильник, обеспечивающий охлаждение со скоростью (10^5-10^6) К/с) осуществляли в Институте металлургии РАН, г. Москва. В результате были получены образцы в виде тонких лент толщиной 40 мкм, шириной 1.5-2.0 мм и длиной в нескольких сантиметрах.

Образцы, полученные методом спиннинга, также подвергали мегапластической деформации кручением под давлением 6 ГПа 2, 5 и 10 оборотов в наковальнях Бриджмена в ИФМ УрО РАН.

2.3 Методики подготовки образцов для микроструктурных исследований

Для исследований методами ПЭМ и РЭМ были вырезаны образцы на электроискровом станке из тонких БЗР-лент или массивных литых образцов в виде пластин толщиной 0.2...0.3 мм. Процесс резки производили без разогрева образцов. Далее литые образцы подвергали механическому утонению на шлифовальной бумаге с размером частиц от 80 до 50 мкм до толщины 100 мкм. Затем из утоненных заготовок вырезали диски диаметром 3 мм на установке Ultrasonic Disc Cutter 170. Дальнейшее утонение проводили либо электролитическим методом на приборе Tenupol-5 (Struers) с использованием электролита, состоящего из этанола (C_2H_5OH), хлорной кислоты ($HClO_4$) и глицерина ($C_3H_5(OH)_3$) при соотношении 80:13:7, соответственно, при напряжении 30 В в течение 40-90 с температуре -20 °С, либо с помощью системы ионного травления Fichione Instruments Ion Mill (модель 1010).

2.4 Микроструктурные исследования

Растровая электронная микроскопия. Исследования полученных образцов методом РЭМ проводили в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрОРАН на растровом электронном микроскопе Quanta 200 Pegasus (при ускоряющем напряжении 30 кВ) (рис 2.1).



Рисунок 2.1. Общий вид сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 Pegasus.

Изучение проводили в двух режимах: в режиме вторичных электронов (SE, secondary electrons) и в режиме обратнорассеянных электронов (BSE, backscattered electrons) [119, 120]. Режим вторичных электронов с низкой энергией (менее 50 эВ) являлся основным, при котором электроны возбуждаются на глубине нескольких нанометров от поверхности. Далее электроны фиксируются детектором и результирующий сигнал переводился в двумерное изображение, которое сохранялось как цифровое. Яркость сигнала зависела от количества вторичных электронов, достигнувших детектора. Если пучок сканировал образец перпендикулярно поверхности, то активированная область является однородной относительно оси пучка и определенное количество электронов «покидает» образец. При увеличении угла падения пучка расстояние «вылета» с одной стороны пучка будет уменьшаться и большее количество вторичных электронов будет эмитировано. Таким образом, ступенчатые поверхности и края изломов образцов визуализируются «ярче», чем плоские поверхности шлифов, что приводит к более четким изображениям.

Локальный элементный анализ проводили с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра EDAX. При этом сечение зонда-пучка электронов составляло ~ 400 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследования методом ПЭМ проводили в отделе электронной микроскопии ЦКП ИФМ УрО РАН на просвечивающих электронных микроскопах Phillips CM 30 Supertwin (ускоряющее напряжение 300 кВ) и Теснаі G² 30 (ускоряющее напряжением 300 кВ) при увеличении до 1 млн. крат (рис. 2.2(а,б)).

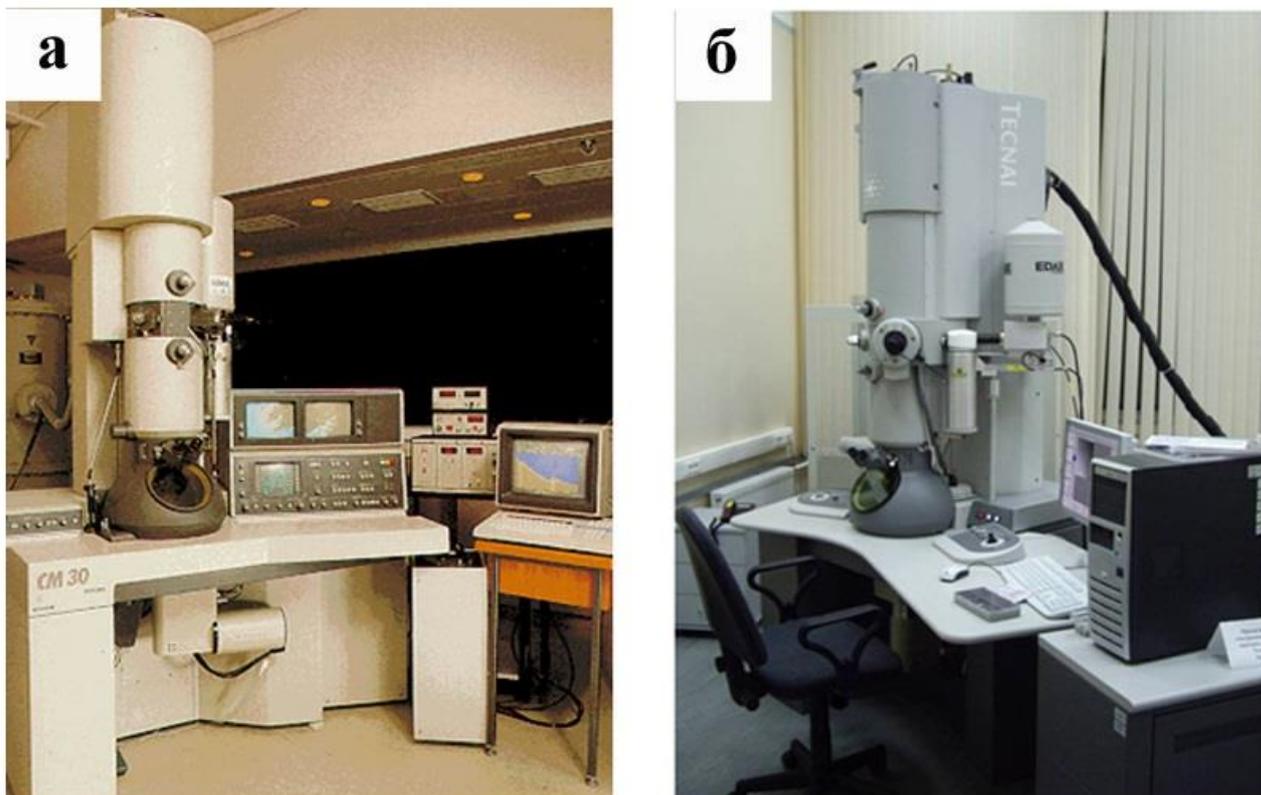


Рисунок 2.2. Общий вид просвечивающего электронного микроскопа: а) Phillips CM 30 Supertwin, б) Теснаі G² 30.

Для исследований структуры методом ПЭМ использовали стандартные методики светлого и темнопольного изображений, а также картин микродифракции электронов [121, 122]. Тонкую структуру образцов фотографировали либо с помощью цифровой камеры CCD, которой оборудован микроскоп, либо на фотопленку. В случае использования фотоматериала после проявки негативы подвергали сканированию для получения цифрового позитива изображения. Дальнейшая обработка цифровых изображений выполнялась в программах Adobe PhotoShop CS и ImageJ. Локальный элементный анализ выполняли с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра EDAX, которыми оснащены данные микроскопы. При этом сечение пучка электронов составляло 2-10 нм.

Рентгенодифрактометрический анализ. Рентгенодифрактометрические исследования $\theta/2\theta$ проводили на аппаратах ДРОН-3М (ИФМ УрО РАН) и Bruker AXS D8 (Институт имени Гельмгольца (г. Берлин, Германия), используя в основном излучение Cu K α , монохроматизированное графитовым монокристаллом (рис. 2.3 (а,б)). Выбор излучения обусловлен большой мощностью трубки с медным анодом, незначительной величиной фона при

длине волны, обеспечивающей возможность регистрации как мало-, так и высокоугловых сверхструктурных и структурных рефлексов. Применяли режим работы аппарата: 40 кВ, 30 мА.



Рисунок 2.3. Общий вид аппаратов для рентгенодифрактометрического исследования: а) ДРОН-3М, б) Bruker AXS D8.

Регистрацию данных выполняли при прецизионном сканировании с шагом 0.1° в автоматическом режиме путем ввода данных в компьютер. Программное обеспечение компьютера позволяло с высокой степенью точности определить значения максимальной и интегральной интенсивностей брэгговских отражений, их относительное уширение, идентифицировать фазы, рассчитать параметры решеток исходной и образующихся фаз (± 0.0005 нм), определить наличие фазовых превращений (по появлению линий новых фаз) [118].

Идентификацию фаз (фазовый анализ) проводили путем расчета экспериментально полученных рентгеновских пиков на рентгенограммах и сравнения их с данными ASTM.

Атомная томография. Для прецизионного изучения локального атомного состава эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu использовали оптический томографический атомный зонд (ОТАЗ) Самеса atom probe (3D-AP) в Институте имени Гельмгольца (г. Берлин, Германия), общий вид которого, а также принцип устройства указаны ниже (рис. 2.4). Работы выполнялись под руководством доктора Н. Вандерка.



Рисунок 2.4. Общий вид Оптического томографического атомного зонда Cameca atom probe (3D-AP).

Принципиальная схема работы оптического томографического атомного зонда (ОТАЗ) представлена на рис. 2.5. На образец подается постоянное напряжение в несколько киловольт, а для испарения атомов исследуемого вещества на кольцо подается импульсное напряжение с частотой 2 кГц и длительностью несколько наносекунд. Величина импульсного напряжения находится в пределах 15÷25 % от постоянного. Форма и длительность импульса подбирается так, чтобы за один импульс испарилось не более одного, двух атомов. После подачи высоковольтного импульса происходит испарение полевых ионов с поверхности исследуемого образца, в этот же момент запускается отсчет времени. Каждый ион в зависимости от своей массы, энергии и точки испарения летит по своей траектории на детектор.

Детектор представляет собой комбинацию микроканальной пластины, системы стрипов, люминофора и цифровой CCD-камеры. Детектор регистрирует около 50% прилетевших ионов. При попадании иона на детектор происходит определение времени пролета и регистрируется место, куда попал ион. По этим данным определяется отношение массы к заряду (соответственно, химическая природа атома) и положение иона в момент отрыва с поверхности образца. Наличие рефлектрона позволяет компенсировать разницу во времени пролета ионов, испаренных в начале и в конце импульса. В рабочем объеме поддерживается вакуум $(5\div 7)\times 10^{-10}$ Торр, температура образца может составлять 13-100 К.

Размер исследуемой области составляет $17 \times 17 \times 200$ нм, при этом количество зарегистрированных атомов находится в пределах $(3 \div 7) \times 10^5$ атомов. Обработка данных эксперимента проводится на рабочих станциях с использованием специальных программ, восстанавливающих исходную 3D структуру испаренного образца и анализирующих особенности расположения атомов (например, поиск различных выделений).

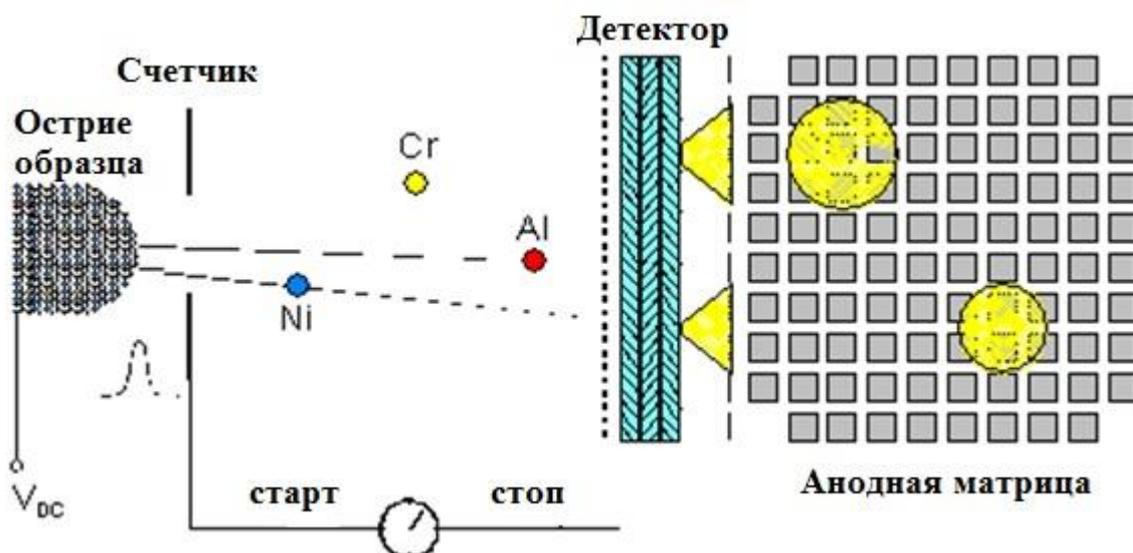


Рисунок 2.5. Принцип устройства ОТАЗ.

К форме образцов-игл для томографических атомно-зондовых исследований предъявляются жесткие требования: помимо радиуса закругления около 50 нм, необходима конусность менее 11° . Для получения необходимой формы используется многоступенчатая система подготовки, включающая процесс нарезания штабиков размерами 300×300 мкм и длиной $1 \div 2$ см, процесс предварительной электрополировки и дальнейшее утонение импульсной полировкой. Качество игл, приготовленных нами в Институте имени Гельмгольца, оценивалось с помощью оптического микроскопа.

2.5 Методы измерения механических свойств

Измерения механических свойств сплавов выполняли на приборе Fisher TS 140 (HM500) при наноиндентировании (рис. 2.6) или на обычном микротвердомере.

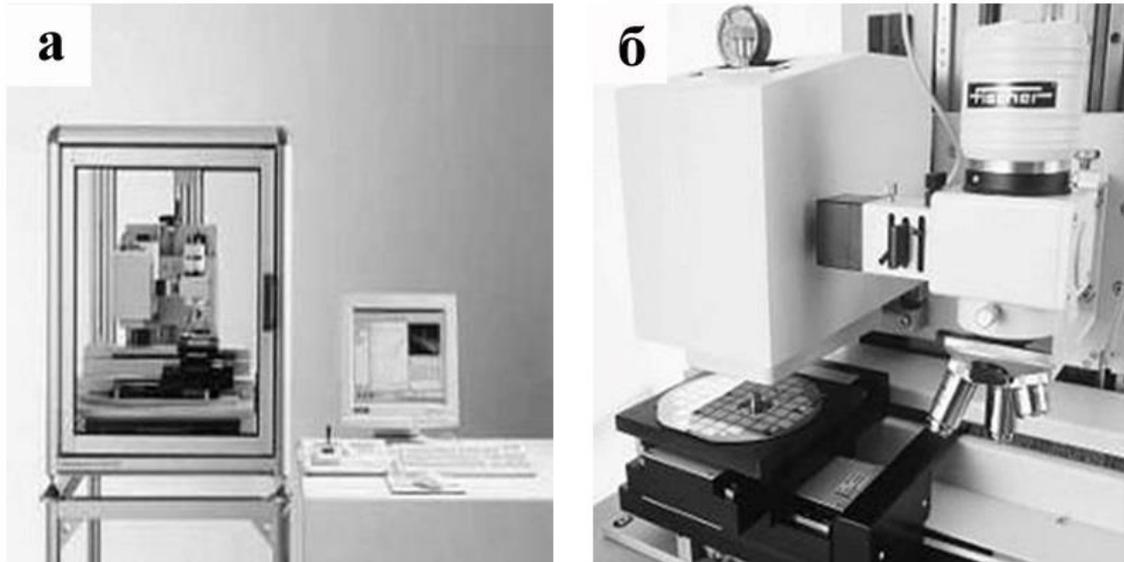


Рисунок 2.6. Измерительное устройство Fisher TS 140 (HM500): общий вид (а), место для образца (б).

На данном приборе было выполнено измерение нанотвердости, ползучести, модуля упругости (модуля Юнга) индикатором с углом 136° между противоположными гранями при нагрузке до 300 мН за 20 сек. Краткая характеристика прибора: разрешение для применяемой нагрузки 100 нН и для глубины вдавливания 40 пм, максимальная нагрузка 500 мН и максимальная глубина вдавливания 150 мкм. Значение твердости рассчитывается через глубину погружения индентора и величину нагрузки. При обработке отпечатка определяется модуль эластичного вдавливания ЕИТ, который для многих материалов коррелирует с модулем упругости (модулем Юнга). Вывод о качестве нанопокровтий можно сделать из этих и дополнительных параметров, полученных в процессе измерения. Ошибка измерений не превышала 1-3%.

2.6 Методы измерения удельного электросопротивления и магнитной восприимчивости

Исследование температурных зависимостей электросопротивления высокоэнтропийных сплавов используется для определения температур начала и конца прямых и обратных фазовых превращений, их температурного гистерезиса (интервала). Изучение температурной зависимости электросопротивления $\rho(T)$ сплавов проводили в лаб. низких температур ИФМ УрО РАН совместно с д.ф.м.н., г.н.с. Н.И. Коуровым, как правило, в диапазоне от 200 до 1000 К потенциометрическим методом по схеме двойного моста. Измерения осуществляли четырехконтактным методом на постоянном токе. Максимальная относительная погрешность, обусловленная в основном погрешностью определения геометрических размеров радочего участка, не превышала 3%. Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости

$\chi(T)$ проводили совместно с вед.н.с., научным руководителем отдела магнитных измерений А.В. Королевым в ЦКП УрО РАН в интервале температур от 0 К до 1000 К. Магнитную восприимчивость определяли на установках MPMS-SXL и PPMS-9 фирмы Quantum Design. Погрешность χ не превышала $\approx 1\%$. Измерения оптических свойств проводились совместно с с.н.с. лаборатории оптики металлов ИФМ УрО РАН Ю.В. Князевым.

Глава 3. Особенности микроструктуры и свойств литых высокоэнтропийных эквиатомных сплавов AlCrFeCoNiCu

Анализ литературных данных показал, что в литых сплавах данной системы, как и предсказывалось, действительно происходит образование простых ОЦК- и ГЦК-фаз, но с образованием дендритной микроструктуры, морфология и фазовый состав которой зависит от химического состава, в частности от содержания алюминия [28, 30, 35, 38]. В эквиатомном сплаве были обнаружены модулированные пластинчатые ОЦК-фазы с атомно-упорядоченной $B2$ - и неупорядоченной $A2$ -структурами, предположительно, как результат спинодального распада в исходной дендритной матрице [28, 30, 31, 38]. По данным работ [29, 30, 35] внутри $B2$ -пластин присутствуют равноосные частицы с ГЦК-решеткой. Предполагается также, что в междендритных областях, напротив, по эвтектической реакции формируется двухфазная смесь ГЦК и ОЦК-фаз, обогащенных медью [38]. Однако, полученные в [28, 30, 35, 38], как и в ряде других работ результаты весьма неоднозначны и зачастую противоречивы. Так, в частности, вывод в [38] о двухфазном (ГЦК+ОЦК) составе эвтектических междендритных областей на основании морфологического анализа методами РЭМ и фазового методом РФСА сделать данными методами не представляется возможным. Действительно, один из них, РЭМ, позволил выявить специфическую модулированную микроструктуру литого сплава в междендритных и дендритных состояниях, тогда как другой, РФСА, являясь интегральным методом рентгеновского анализа, не дает данных по локализованной области. Также является категоричным и экспериментально необоснованным вывод о спинодальном механизме распада дендритов сплава после их образования в процессе кристаллизации и при охлаждении в твердофазном состоянии. Наконец, подавляющее большинство микроструктурных исследований высокоэнтропийных сплавов было выполнено, как уже отмечалось, методами РЭМ, не обеспечивающими их фазовый, химический, кристаллоструктурный и морфологический микро- и нано-анализ. Поэтому в настоящей главе было обращено особое внимание на изучение тонких наноструктурных и нанофазных особенностей литого сплава, используя в том числе аналитические методы современной высокоразрешающей просвечивающей и растровой электронной микроскопии [123, 124]*.

*-Экспериментальные исследования этих сплавов выполнялись во время прохождения дипломной практики в ИФМ УрО РАН (под рук. В.Г. Пушина) и в Институте имени Гельмгольца (под рук. Н. Вандерка) в 2010 году.

3.1 Фазовый состав и микроструктура междендритных областей литого сплава AlCrFeCoNiCu

Рентгенодифрактометрическое изучение показало, что литой сплав AlCrFeCoNiCu находился в неоднородном структурном состоянии и действительно содержал ОЦК и ГЦК-фазы (рис. 3.1). По результатам расшифровки наиболее интенсивных и несколько уширенных брэгговских отражений как основная матричная фаза была идентифицирована ОЦК-фаза с параметром $a_{\text{ОЦК}} = (0.288 \pm 0.005)$ нм. Кроме того, наблюдались в виде близко расположенных несимметричных (см. вставку на рис 3.1) дублетов заметно более слабые и уширенные отражения двух ГЦК-фаз с параметрами $a_{\text{ГЦК1}} = (0.362 \pm 0.005)$ нм и $a_{\text{ГЦК2}} = (0.359 \pm 0.005)$ нм. Отражения 111_{ГЦК} первой ГЦК-фазы были почти вдвое сильнее, чем второй, но при этом на порядок слабее соседней линии 110_{ОЦК}. В целом полученные данные согласуются с аналогичными ранее опубликованными сведениями [28, 30, 34-36, 38, 41, 47, 60].

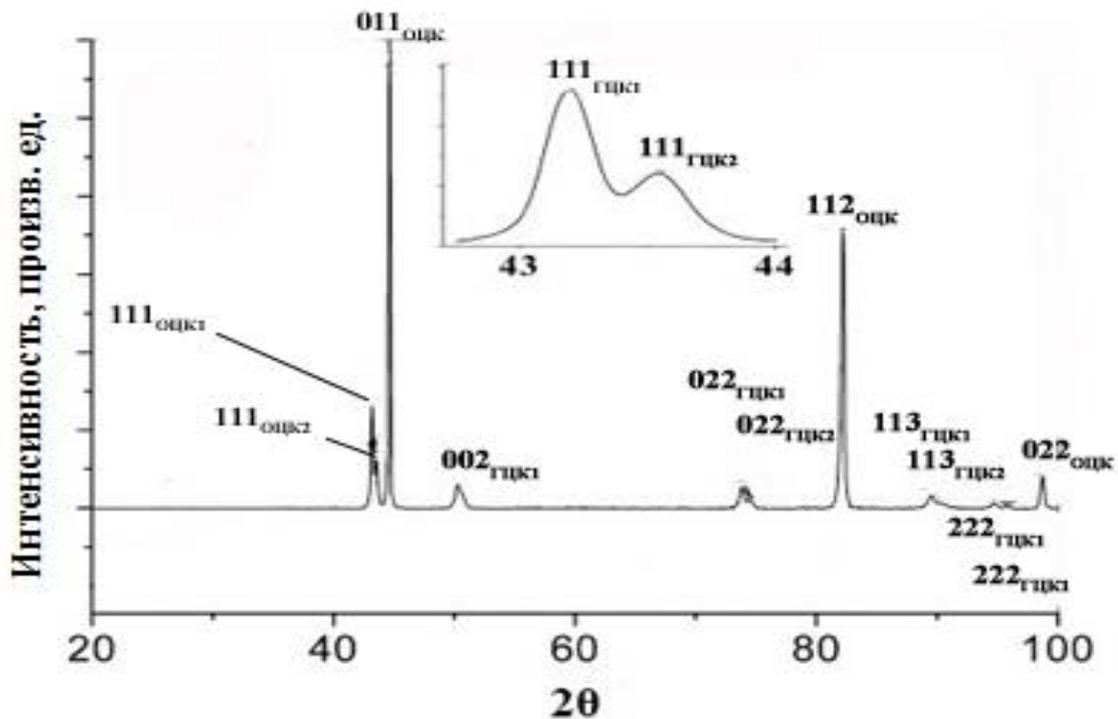


Рисунок 3.1. Типичная рентгенограмма литого эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, указывающая на наличие ОЦК-фазы ($a=2.88$ Å) и двух ГЦК-фаз ($a_2=3.59$ Å и $a_1=3.62$ Å) и ее увеличенный фрагмент.

При исследовании сплава методами аналитической РЭМ, используя рентгеновскую энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС), в локальных объемах размером в десятые доли микрометров (~ 0.4 мкм) был определен его химический состав. Было установлено, что распределение химических элементов по объему сплава существенно неоднородно (таблица 3.1). С учетом приведенных литературных данных [28, 30, 35, 38] и наших результатов по РЭМ и ПЭМ можно заключить, что при затвердевании в литом сплаве в результате ликвации действительно произошло образование дендритной микроструктуры с типичной морфологией дендритов и

междендритных сочленений и их последующий распад (рис. 3.2). Из сравнения полученных результатов следует их качественное согласие, свидетельствующее о заметном обогащении (до 50-65%) междендритных областей атомами меди при их существенном обеднении остальными элементами. Напротив, дендритные кристаллиты последними несколько обогащены, а медью вдвое обеднены. Вместе с тем, при сравнении наших и известных [38] количественных данных по химическому составу, выявлено относительно большое, существенно превышающее погрешность измерения, несовпадение по всем химическим элементам. Данное обстоятельство можно объяснить несколькими причинами: во-первых, несовпадением исходных химических составов расплава перед затвердеванием, разницей в скорости затвердевания и последующего охлаждения и, как следствие, различием по «глубине» ликвации в разных областях сплава, а во-вторых, отличиями геометрических размеров слитка и местом отбора проб.

Таблица 3.1. Кристаллическая структура и химический состав фаз (в ат. %) в литом сплаве AlCrFeCoNiCu (по данным РЭМ)

Химическая формула	Место идентификации	Тип структуры	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
AlCrFeCoNiCu	Номинальный состав плавки	—	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu	Дендрит	B2, A2, L1 ₂	17	21	18	17	16	11
Cu-Al-Ni-Fe-Co-Cr	Между дендритами	A1, L1 ₂	12	3	5	5	12	63
Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu [38]	Дендрит	ОЦК	15	25	21	20	12	7
Cu-Al-Ni-Fe-Co-Cr [38]	Между дендритами	ГЦК	14	7	8	9	12	50

(неопределенность измерения химического состава $\pm 2\%$, параметра решетки ± 0.005 нм)

Таблица 3.2. Кристаллическая структура и химический состав фаз (в ат. %) в литом сплаве AlCrFeCoNiCu (по данным ПЭМ)

Химическая формула	Место идентификации	Тип структуры и параметр решетки, нм	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
AlCrFeCoNiCu	Номинальный состав плавки	—	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
Cu-Ni-Al	(D), дендрит	A2/B2; 0.288	5	1	2	2	5	85
Cr-Fe-Co	(B), дендрит	A2; 0.288	2	43	30	20	5	0
Ni-Al-Co-Fe	(A, C), дендрит	B2; 0.288	20	6	14	20	30	10
Cu-Ni-Co-Al	(E), дендрит	A1/L1 ₂ ; 0.363	8	3	7	9	15	58
Cu-Ni-Al-Fe-Co-Cr	(F), междендрит	A1/L1 ₂ ; 0.358	7	1	3	3	9	77

(неопределенность измерения химического состава $\pm 2\%$, параметра решетки ± 0.005 нм)

Типичные ПЭМ изображения междендритных областей с неоднородным полосчатым контрастом демонстрируют наличие составных пластинчатых, толщиной 50-60 нм и длиной до

500 нм, выделений, ориентированных по плоскостям габитуса, близким к $\{100\}_{\text{ГЦК}}$ (рис. 3.2). Очевидно, что междендритные области не являются однофазными (рис. 3.2). По данным расшифровки типичной, соответствующей представленному снимку микроэлектроннограммы (вставка на рис. 3.2 г, д) с осью зоны отражающих плоскостей $\langle 112 \rangle_{\text{ГЦК}}$, междендритная область имеет ГЦК-структуру, параметр которой близок 0.358 нм (в согласии с рентгеновскими данными для второй, обогащенной медью, ГЦК-фазы). Присутствие более слабых сверхструктурных отражений типа 110 и 120 на микроэлектроннограммах (рис. 3.2 г, д) и их «свечение» на темнопольном изображении (3.2, г) указывают на наличие в ГЦК-матрице доменов (или выделений) с атомным упорядочением по типу $L1_2$ внутри более крупных микропластин. Химический поэлементный анализ фаз, образующихся в междендритных областях, был выполнен, как уже отмечалось, методом рентгеновской ЭДС на РЭМ (см. табл. 3.1), а при ПЭМ-исследовании методом ЭДС высокой локальности в латеральном сечении, ~ 10 нм (см. табл. 3.2). Более темные по контрасту области на рис. 3.2 (обозначенные F) имели повышенную концентрацию меди (~ 77 ат. %) по отношению к средней (63 ат. %), определенной методом СЭМ, и вдвое меньшее количество атомов Al и Ni и практически не содержали атомы Cr, Fe, Co. На основании полученных данных можно сделать вывод о наличии в междендритных областях фазового расслоения на ГЦК-матрицу α_1 , менее обогащенную медью, и α_2 -ГЦК, атомно упорядоченную по типу $L1_2(A_3B)$, например, по формуле Cu_3Me (где Me-растворяемые в бронзе металлы Al, Ni, Fe, Co или $(\text{Ni}, \text{Me})_3(\text{Al}, \text{Me})$ [8, 30].

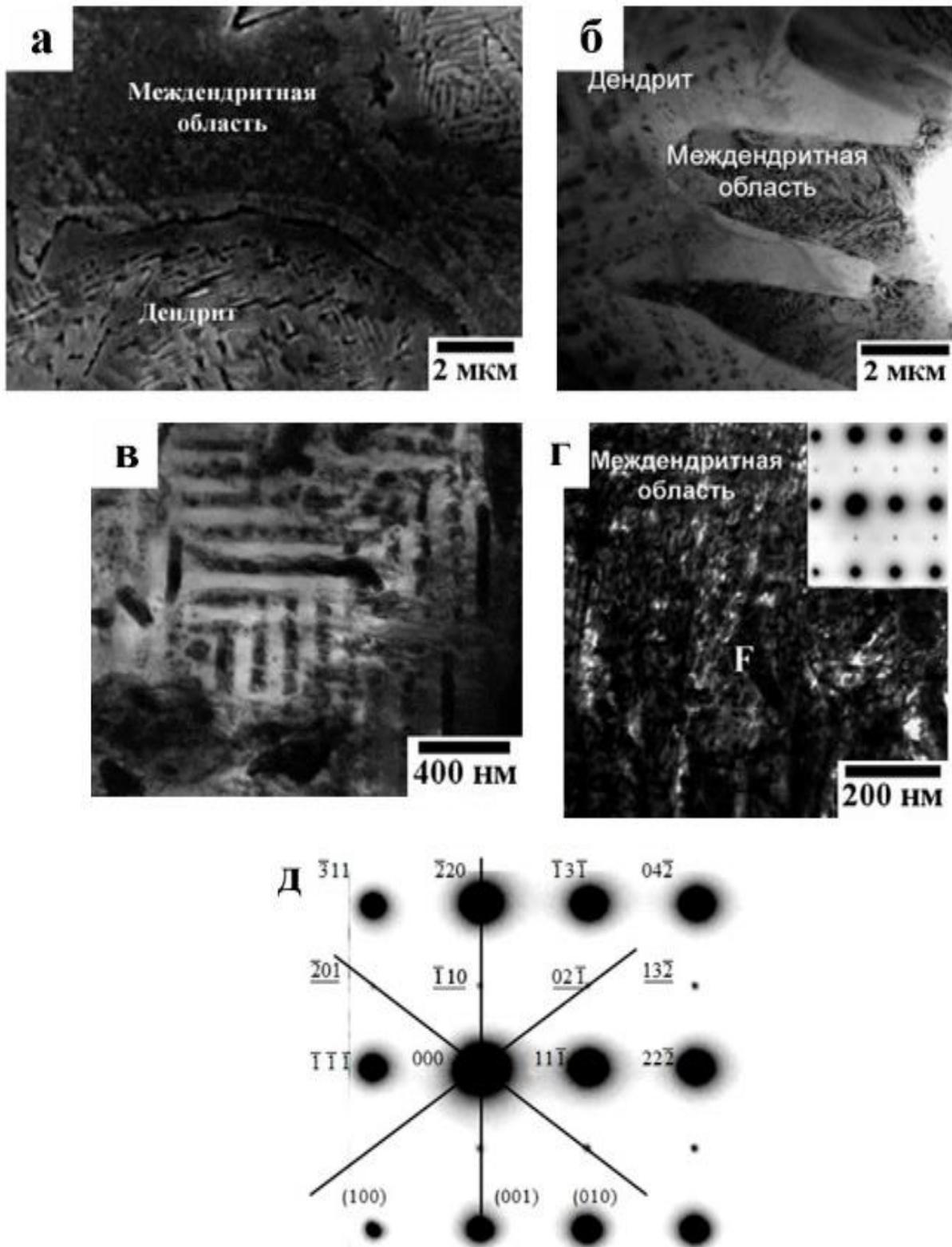


Рисунок 3.2. РЭМ – (а) и ПЭМ, светло- (б, в)- и темнопольное (г) изображения микроструктуры междендритной области литого сплава AlCrFeCoNiCu и схема микроэлектронogramмы на вставке (д); сплошными линиями на схеме обозначены следы плоскостей $\{100\}$, вдоль которых располагаются изображения габитусов пластин выделений.

Таким образом, как наличие полос чередующегося контраста, так и его фрагментированный неоднородный характер на светло- и темнопольных изображениях

микроструктуры позволяют сделать однозначное заключение о том, что вся междендритная область не является одинаково атомноупорядоченной. Следовой анализ выявил выстраивание пластин выделяющихся α_1 и α_2 ГЦК-фаз, одна из которых атомноупорядоченная $L1_2$.

При этом, из сравнения данных РЭМ по элементному рентгеновскому анализу от больших объемов междендритной области (сечением ~ 400 нм) и данных ПЭМ по локальному анализу, выполненному с использованием ЭДС от объемов сечением ~ 10 нм, следует вывод о значимых локальных различиях их химического состава (ср. табл. 3.1 и 3.2). Можно полагать, что наличие выделений фаз, обозначенных нами как α_1 и α_2 , обогащенных и обедненных медью (соответственно 77 и 63 ат. %) демонстрирует ее изоморфный распад, соответствующий левому углу фазовой диаграммы на рис 1.9.

3.2 Фазовый состав и микроструктура дендритов литого сплава AlCrFeCoNiCu

На рис. 3.3 приведены типичные электронномикроскопические изображения на просвет основной собственно дендритной структуры литого сплава, преобладающей в его объеме. На вставках к рис. 3.3 а и 3.3 в представлены отвечающие им микроэлектронограммы, а на рис. 3.3 б и 3.3 г соответственно, схемы их расшифровки. Основной особенностью дендритов также являлось присутствие в них частиц, кубоидных, размером 0.3-1.0 мкм (Е), пластинчатых (В, D), толщиной 40-50 нм, а длиной до 500-600 нм и сферических «строчечно ориентированных» (А, С), чередующихся по контрасту на ПЭМ-изображениях выделений, ориентированных, однако, в основном по плоскостям габитуса $\{110\}_{\text{ОЦК}}$. Это показал следовой анализ при использовании соответствующей им приведенной на вставке рис. 3.3 а электронограммы, отвечающей оси зоны отражающих плоскостей $\langle 001 \rangle_{\text{ОЦК}}$ (рис. 3.3 б). По расчетам параметр ОЦК-решетки близок 0.288 нм. На электронограммах наряду со структурными рефлексами наблюдались, доказывая наличие в пластинах атомного упорядочения по типу $B2$ -ОЦК, яркие сверхструктурные рефлексы типа 100_{B2} и ряда других, а также диффузное рассеяние в виде тяжей и сателлитов модуляционной природы вблизи рефлексов по направлениям обратной решетки типа $\langle 110 \rangle_{B2}$.

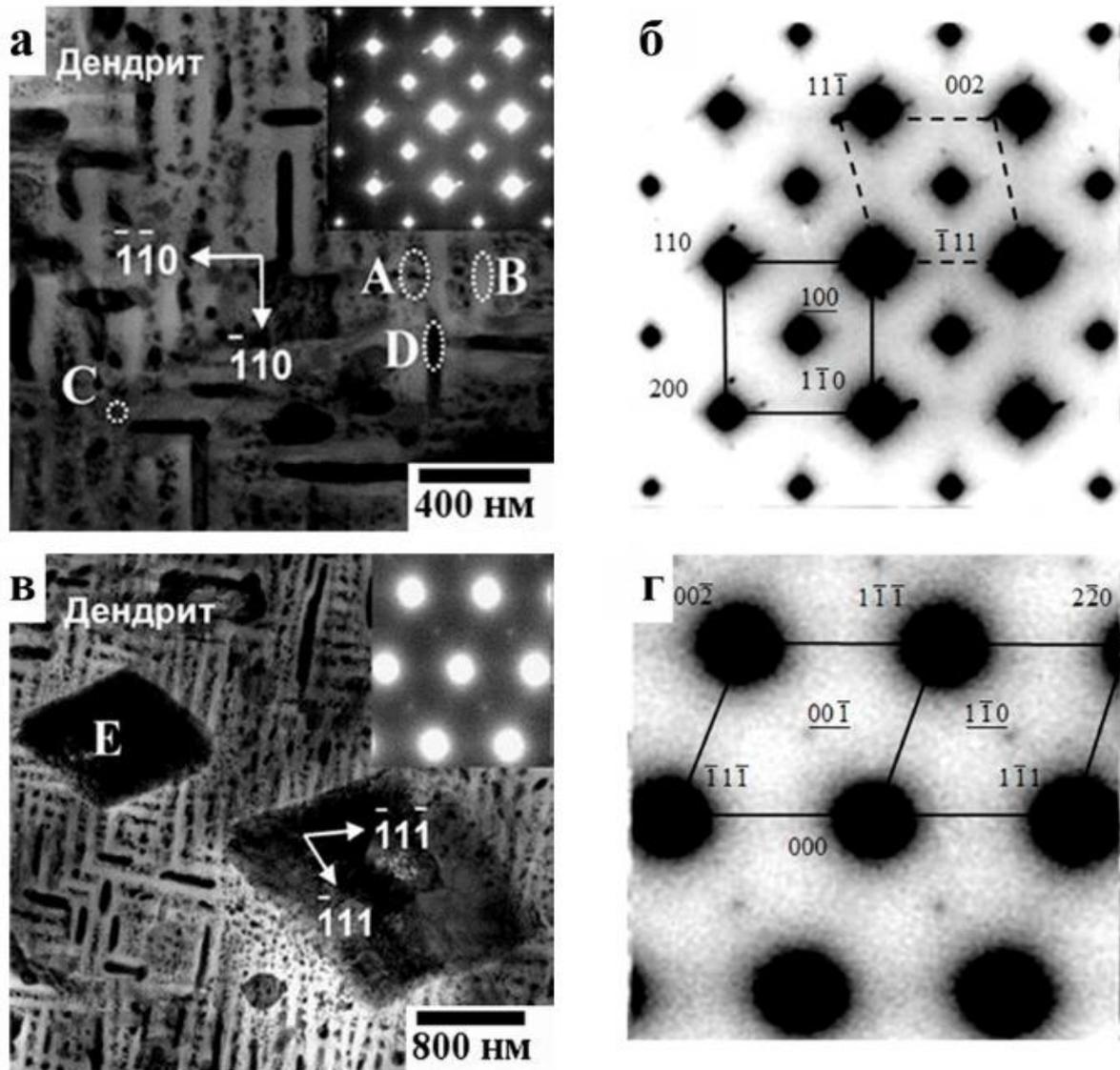


Рисунок 3.3. Светлопольные изображения микроструктуры дендритов (а, в) с соответствующими микроэлектронogramмами (на вставках) и схемы их расшифровки (б, г); на рисунке 2 б обозначены оси зон $\langle 001 \rangle_{V2}$ (сплошной линией) и типа $\langle 110 \rangle_{L12}$ (штрихом).

Еще на микроэлектронogramме присутствовали четыре сетки более слабых ГЦК-рефлексов с осью зоны $\langle 110 \rangle_{ГЦК}$ (схема на рис. 3.3 б). Кроме темных и светлых однородных по контрасту полос, положение которых отмечено на рис. 3.3 а буквами D и B, на ПЭМ-изображениях дендритов можно увидеть более темный контраст от сферических, строчечно расположенных частиц размером 10-30 нм, обозначенных A и C, также светящихся в сверхструктурных V_2 -отражениях типа 100. Чаще их расположение не было случайным, и они образовывали скопления в виде слоев, параллельных, как правило, пластинам Видмаштетта по $\{110\}_{V2}$ (рис. 3.3 а, 3.3 в). И, наконец, как уже отмечалось на рис. 3.3 в видна более крупная кубоидная или ромбовидная форма выделений размерами до микрон в дендритах, обозначенных E и имеющих атомноупорядоченную L_{12} -структуру, что следует из микроэлектронogramмы на вставке к рис. 3.3 в и расшифровки на рис. 3.3 г. Параметр L_{12} -решетки близок 0.363 нм,

соответствуя рентгенографически выявленной первой основной ГЦК-фазе ($a_{\text{ГЦК}} = 0.362$ нм). Можно заключить, что составная микроэлектронограмма на рис. 3.3 а со слабыми дополнительными рефлексами ГЦК-фазы (рис. 3.3 б) отвечает областям дендрита с данной фазой. Ориентационные соотношения ОЦК и ГЦК фаз, определенные при анализе этой микроэлектронограммы, близки $\{001\}_{\text{B2}} \parallel \{110\}_{\text{L12}}, \langle 110 \rangle_{\text{B2}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{L12}}$.

Сведения по элементному составу частиц фаз, выделяющихся в дендритах, полученные при ПЭМ-исследовании с использованием рентгеновской ЭДС с локальностью анализируемого объема в латеральном сечении ~ 10 нм, приведены в таблице 3.2. В табл. 3.1 помещены наши и литературные данные по среднему химическому составу дендритов в изучаемом сплаве, измеренные в РЭМ-исследованиях при ширине зонда 0.4-0.5 мкм (неопределенность измерений концентраций в этих экспериментах не лучше 2-3 %, поэтому наши и для сравнения заимствованные из литературных источников данные округлены до целых значений процентов). При совместном рассмотрении полученных результатов, прежде всего, отметим, что в дендритах были обнаружены четыре многокомпонентных твердых раствора на основе кубических фаз A2, B2 и L12 со значимыми различиями по химическому составу. Пластинчатые наночастицы (обозначены D) с более темным однородным контрастом идентифицируются как B2-фаза или β [8], обогащенная Cu (до 85 ат. %), Ni и Al (до 5 ат. %), и содержат в количестве менее 5 ат. % остальные три элемента (Fe, Co, Cr). Им параллельные пластинчатые соседние по местоположению и более светлые области (B) отвечают выделениям неупорядоченной ОЦК A2-фазы, которые, напротив, обогащены Cr (до 43 ат. %), Fe (до 30 ат. %) и Co (до 20 ат. %), включая не более 5 и 2 ат. % Ni и Al, соответственно, при практическом отсутствии Cu. Дисперсные строчечно-ориентированные B2-наночастицы (A, C), по-видимому, относятся к одной B2-фазе на основе системы Ni-Al-Co и содержат в B2-твердом растворе Ni (до 30-31 ат. %), Al (до 20-26 ат. %), Co (до 18-20 ат. %), а также Fe (12-14 ат. %), Cu (до 10 ат. %) и Cr (3-6 ат. %). Наконец, обогащенные медью субмикронные частицы атомноупорядоченной L12-фазы (обозначенные, например, на рис. 3.3 в как E) включают Cu (до 60 ат. %), Ni (до 15 ат. %), Co, Al и Fe (до 7-9 ат. %) и Cr (до 3 ат. %). При этом средний, интегральный по объему дендритов химический состав заметно отличается от номинального (при котором каждого элемента по 16,6 ат. %). В целом эти интегральные данные достаточно неплохо, с учетом различных условий синтеза и термообработки, согласуются с известными литературными сведениями, хотя и не подтверждают вывод о спинодальном механизме распада в сплаве, сделанный в работах [28, 30, 35, 38].

3.3 Особенности распада и свойства литого сплава AlCrFeCoNiCu при охлаждении до комнатной температуры

Как уже упоминалось, изученный в работе литой металлический сплав относится к классу высокоэнтروпийных сплавов. Их отличительным признаком является образование фаз на основе твердых многокомпонентных растворов в процессе затвердевания при условии эквиатомного многокомпонентного (4-5 и более металлов) легирования [35]. Предполагалось, что они имеют простые типы ОЦК- или ГЦК-структур и обеспечивают даже при высоких температурах заметное дисперсионное упрочнение и термостойкость микроструктуры и свойств. В таком случае сплавы действительно должны обладать целым рядом привлекательных физико-механических, химических и эксплуатационных характеристик [35]. В термодинамическом смысле главным фактором, ответственным за формирование металлических сплавов на основе многокомпонентных кубических твердых растворов, становится энтропия смешения, зависимость изменения которой от количества легирующих элементов в эквиатомных полностью разупорядоченных сплавах представлена на рис. 1.2 [35]. Считается, что заметный рост величины энтропии при увеличении количества компонентов в эквиатомных сплавах сопровождается адекватным снижением свободной энергии такой системы (или энергии Гиббса), стабилизируя при этом неравновесное твердорастворное состояние и делая его конкурентоспособным по отношению к разупрочняющим процессам в сплаве.

Важно отметить, что при этом в литом высокоэнтропийном сплаве удастся сохранить высоконеравновесное структурно-фазовое состояние. Как установлено в наших экспериментальных исследованиях, его основными структурными признаками являются: - наличие некоторого небольшого числа (точнее шести) вариантов кристаллических многокомпонентных фаз, достаточно однородно распределенных в дендритах и междендритных областях; - наличие у данных фаз простых кубических (ОЦК и ГЦК) структурных типов, как разупорядоченных (A2 и A1), так и атомноупорядоченных по типу B2 и L1₂; - наноразмерный масштаб фаз и преобладание изотропных или среднеанизотропных морфологических форм за счет блочнодискретного строения и однородного пространственного расположения всех нанофаз; - наномодулированный характер распределения химического состава и собственно нанофаз; - реализация рациональных размерно-ориентационных соотношений фаз и, по-видимому, преимущественно когерентного характера их межфазного сопряжения. Все эти признаки не являются основанием для предположения о спинодальном механизме распада исходных высокотемпературных твердорастворных фаз. Напротив, они вполне соответствуют ранним стадиям классического механизма распада пересыщенных твердых растворов путем зародышеобразования и их последующего конкурентного роста.

Таким образом, следует подчеркнуть, что сплав безусловно испытал процесс расслоения в течение затвердевания с образованием дендритной структуры и последующего распада с образованием четырех фаз в дендритах и двух, обогащенных и обедненных медью наночастиц в междендритных областях (рис. 3.4). Вместе с тем, их количество значительно меньше, чем максимально возможное число в условиях равновесия согласно правилу фаз Гиббса [35]. Как следствие, средние значения модуля упругости (180 ГПа) и твердости по Виккерсу (5.3 ГПа) при наноиндентации оказались достаточно высокими, при этом нанотвердость была близка к нашим измерениям микротвердости (5.0 ГПа) и известным в литературе данным [38].

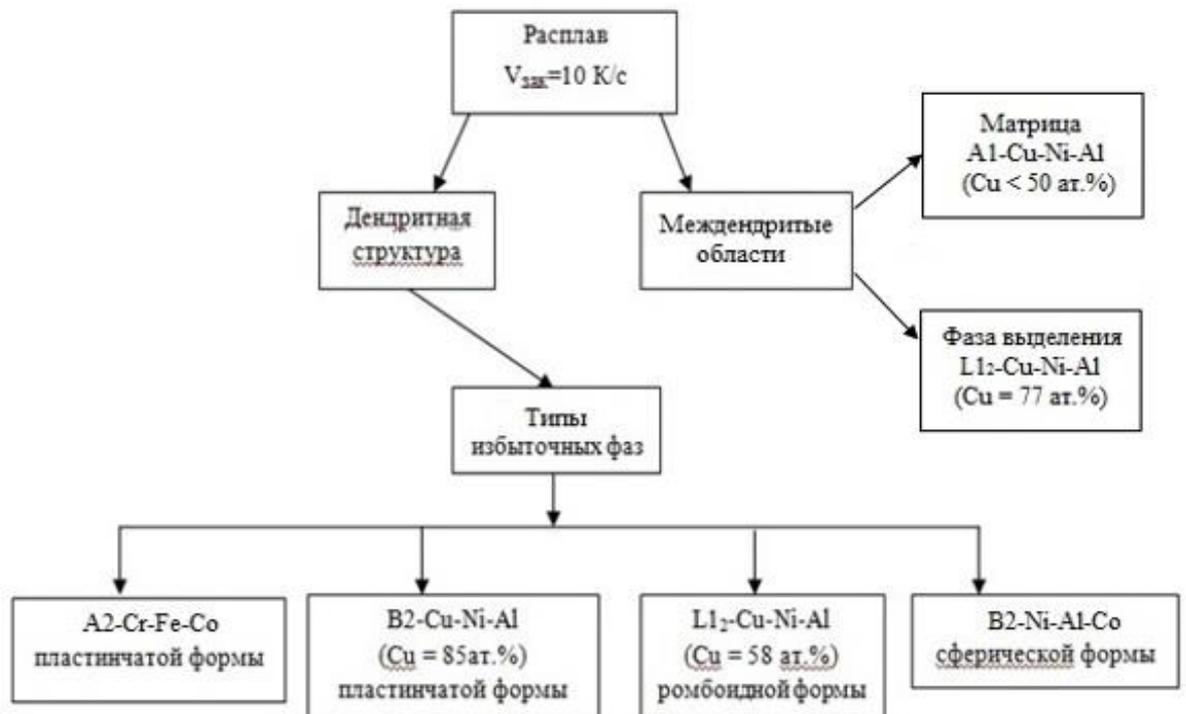


Рисунок 3.4. Схема структурных и фазовых превращений в литом сплаве AlCrFeCoNiCu при охлаждении до комнатной температуры.

При рассмотрении полученных результатов с учетом данных, представленных в 3.1, 3.2 также нельзя не обсудить уникальные эксперименты, ранее опубликованные в работе [60]. На острие литого сплава того же состава было выполнено исследование локального распределения химических элементов с атомным разрешением, используя трехмерный атомный томограф Cameca atom probe (3D-AP) (рис. 3.5-3.7).

В дополнение к вышеописанным результатам по фазовому составу сплава методом 3D-AP томографии были обнаружены в пределах дендритной матрицы периодические концентрационные флуктуации и сегрегации химических элементов (размером от 1 до десятков нанометров (рис. 3.5, 3.6)).



Рисунок 3.5. Светлопольное изображение образца (иглы) литого высокоэнтروпийного сплава AlCrFeCoNiCu для исследования на томографическом атомном зонде [60].

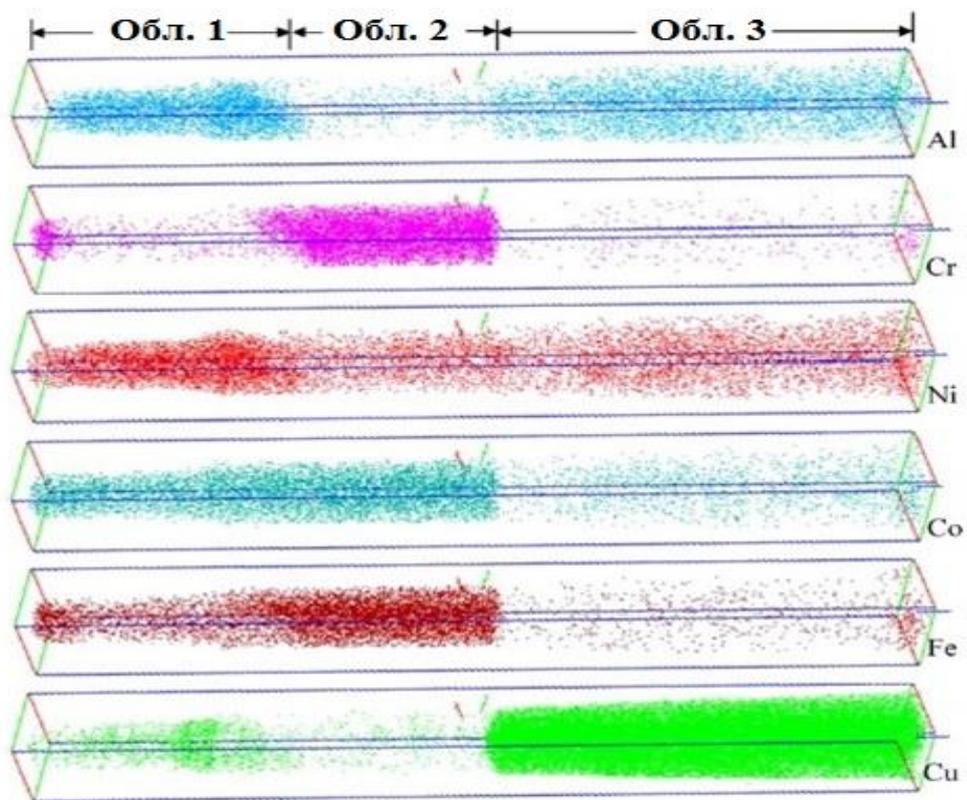


Рисунок 3.6. Распределение всех химических элементов в литом высокоэнтропийном сплаве AlCrFeCoNiCu в объеме $9.5 \times 9.5 \times 93 \text{ нм}^3$ [60].

Был выявлен целый ряд разных кластеров, содержащих различные элементы: Cu (до 90 ат. %)–Ni (до 4-5 ат. %)–Al (до 4-5 ат. %); Cr (до 40 ат. %)–Fe (до 31 ат. %)–Co (до 19 ат. %); а также на основе Al–Ni–Co, Al–Ni–Fe, Ni–Cr–Fe, Ni–Cr–Fe–Co (рис. 3.8). Некоторые из опубликованных в [60] концентрационных профилей в пределах кластеров приведены нами на рис. 3.7. Очевидно, что обнаруживаемые концентрационные 3D-распределения, именно которые и могут возникать по спинодальному механизму, сопряжены с выявляемыми наночастицами и демонстрируют их весьма сложную и нетривиальную организацию и природу в высокоэнтропийных сплавах.

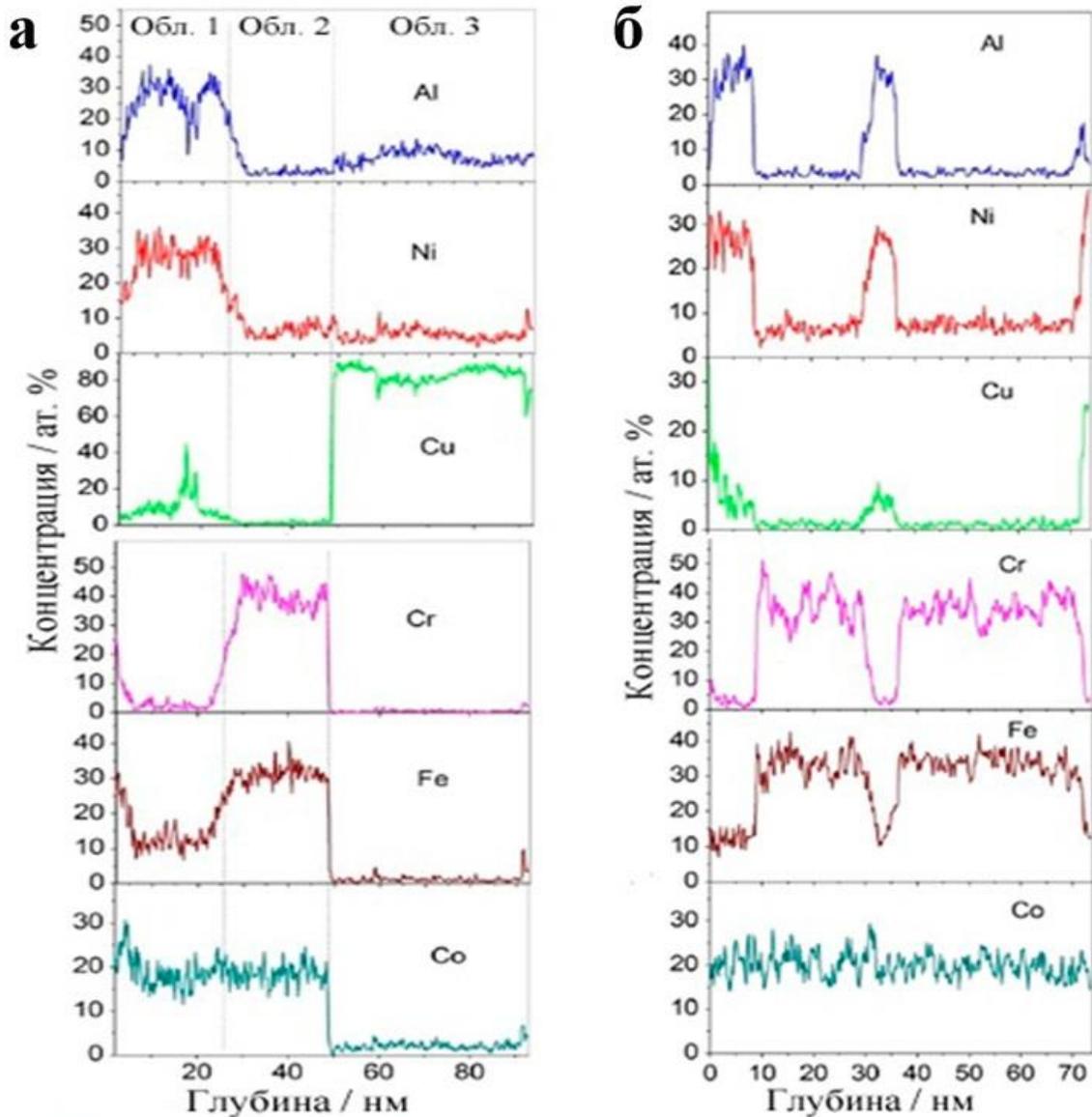


Рисунок 3.7. Типичные профили распределения концентраций химических элементов по глубине в литом высокоэнтропийном сплаве AlCrFeCoNiCu (а – в объеме $9.5 \times 9.5 \times 93 \text{ нм}^3$ по областям, представленным на рис. 3.5; б – в объеме $9.5 \times 9.5 \times 74 \text{ нм}^3$ с областями, обогащенными Al–Ni и Cr–Fe) [60].

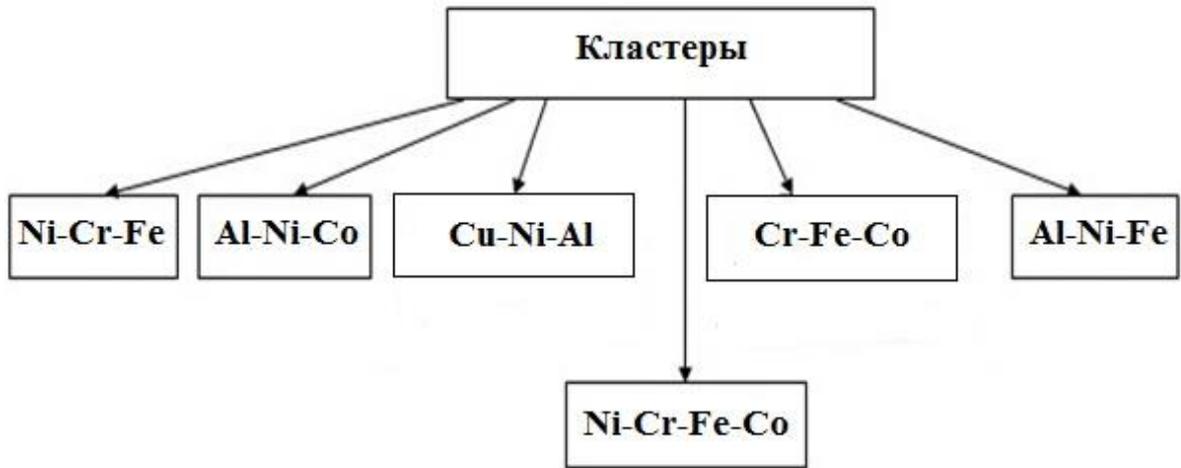


Рисунок 3.8. Варианты доминирования химических элементов в составе кластеров, обнаруженных методом 3D-AP томографии [60].

Однако, несмотря на то, что в работе получена достаточно подробная и детальная картина структурно-фазового состояния литого высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu, в целом согласующая с литературными данными, установить только по конечному состоянию структуры и фазового состава сплава последовательность и термокинетические характеристики структурно-фазовых превращений возможным не представляется. В этом свете и построенная в работе [30] фазовая диаграмма данной системы (с варьированием содержания алюминия) не выдерживает критики и, безусловно, нуждается в серьезной коррекции (см. рис. 1.9 [30]).

Краткие выводы по главе 3

Основные наиболее важные новые результаты комплексных исследований высокоэнтропийных литых эквиатомных сплавов AlCrFeCoNiCu, полученные в данной главе, состоят в следующем:

1. При охлаждении со скоростью 10 К/с в литом шестикомпонентном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu при затвердевании происходит образование дендритной микроструктуры, а при последующем охлаждении в дендритах и междендритных областях имеет место распад с выделением не менее шести вариантов фаз с различными морфологией, ОЦК и ГЦК типами структуры (A₂, B₂, A₁, L₁₂) и химическим составом (двух в междендритных областях, четырех в дендритах). Размеры дендритных областей составляют 50-100 мкм.

2. Выделившиеся как в дендритах, так и междендритных областях фазы в основном равноосной или пластинчатой морфологии характеризуются наноразмерным масштабом и однородно распределены между собой и по объему сплава, сохраняя при этом размерно-ориентационную и когерентную связь.

3. Все нанофазы являются шестикомпонентными твердыми растворами и обогащены несколькими элементами, что приводит к выраженной размерно-пространственной периодичности элементного и фазового состава по объему сплава. Это хорошо согласуется с известными литературными данными, полученными на сплаве методами ПЭМ, в соответствии с которыми распределения нанофаз и химических элементов имеют наноразмерную периодичность, соразмерную с сателлитами, обнаруживаемыми на электронограммах.

4. Образование многокомпонентных модулированных нанофаз в сплаве сопровождается формированием и сохранением внутри фаз периодических концентрационных флуктуаций и сегрегаций химических элементов (в виде кластеров разного типа с размером от 1 до десятков нанометров), обнаруживаемых по концентрационным атомным 3D-распределениям в работе [60]. Они сопряжены с выявляемыми нанофазами, встроены в них и демонстрируют весьма сложную и нетривиальную природу и организацию высокоэнтропийных сплавов.

5. Полученные данные о кристаллоструктурных, химических и морфологических признаках обнаруженных фаз не подтверждают вывод ряда исследователей [30, 35, 38] о спинодальном механизме распада шестикомпонентного пересыщенного твердого раствора дендритов исследованного литого сплава и, напротив, хорошо свидетельствуют о реализации на ранних стадиях распада классического механизма зародышеобразования и роста фаз.

6. Установить термокинетические характеристики и последовательность структурных и фазовых превращений по изучению сформировавшегося структурно-фазового состояния литого сплава не представляется возможным.

Глава 4. Влияние сверхбыстрой закалки из расплава методом спиннингования на микроструктуру, фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu

В предыдущей главе были изложены результаты наших исследований микроструктуры, химического и фазового состава многокомпонентного высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu в исходном литом состоянии, полученном закалкой струей аргона со скоростью охлаждения 10 К/с [123, 124]. Как уже отмечалось, в литых сплавах данной системы происходит образование ОЦК и ГЦК-фаз с дендритной микроструктурой, морфология и фазовый состав которой зависит, как известно, от химического состава, в частности от содержания алюминия [28,30, 35, 38]. В литом эквиатомном сплаве были обнаружены сферические, кубоидные и пластинчатые ГЦК (A1, L1₂)- и ОЦК-фазы с атомноупорядоченной (B2) и неупорядоченной (A2) структурами, как результат распада пересыщенного твердого раствора в дендритной матрице. Установлено, что при этом в междендритных областях при распаде, напротив, формируется двухфазная смесь ГЦК (A1 и L1₂) фаз, в различной степени обогащенных медью. Кроме того, по данным [60], полученным методом 3D-AP, в данном сплаве присутствуют концентрационные неоднородности в виде многообразия пространственно чередующихся наноразмерных многокомпонентных кластеров различного химического состава (сорта и концентрации атомов).

Очевидно, и это подтверждается анализом известных данных, что по конечному состоянию структуры таких сплавов практически невозможно установить механизмы и последовательность структурно-фазовых превращений в них. Известно, что сохранить пересыщенный твердый раствор и предотвратить его распад позволяет БЗР. В данной главе впервые синтезирован и комплексно исследован, также используя прежде всего аналитические методы современной просвечивающей и растровой электронной микроскопии, быстроохлажденный из расплава методом спиннинга (скорость закалки 10⁵ К/с) высокоэнтропийный сплав того же номинального состава AlCrFeCoNiCu в исходном состоянии, а также после отжига [125].

4.1 Микроструктура сплавов AlCrFeCoNiCu, быстроохлажденных методом спиннинга

Напомним, что рентгенодифрактометрическое исследование литого высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu выявило неоднородное структурное состояние и наличие ОЦК и двух ГЦК-фаз (рис. 3.1). По результатам расшифровки наиболее интенсивных брэгговских отражений как основная матричная фаза была идентифицирована ОЦК-фаза с параметром $a_{\text{ОЦК}} = (0.288 \pm 0.005)$ нм. Кроме того, наблюдались в виде близко расположенных несимметричных дублетов заметно более слабые и уширенные отражения двух ГЦК-фаз с параметрами $a_{\text{ГЦК1}} = (0.362 \pm 0.005)$ нм и $a_{\text{ГЦК2}} = (0.359 \pm 0.005)$ нм. Отражения второй ГЦК-фазы были несколько сильнее.

Исходя из данных РФСА, представленных на рис. 4.1, в БЗР-сплаве, синтезированном методом спиннинга, содержится только две фазы, а именно ОЦК и ГЦК-фазы с параметрами решетки $a_{\text{ОЦК}} = (0.288 \pm 0.005)$ нм и $a_{\text{ГЦК}} = (0.364 \pm 0.005)$ нм. ГЦК-фаза присутствует в незначительной (3-4 масс.%) количестве, судя по наличию лишь первых двух отражений 111 и 002, к тому же весьма слабых и уширенных. Сравнивая интенсивность обеих фаз, можно заключить, что количество ГЦК-фазы несколько варьирует в исходном состоянии и после отжига при 300, 500, 650 °С, 2ч.

Таблица 4.1. Средние размеры области когерентного рассеяния и величины микроискажений кристаллической решетки БЗР (спиннинг)-сплавов

hkl	Угол 2θ	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	D, nm	Состояние
110	44.5	0.00042	77.4	Исходное (спиннинг)
220	98.6			
110	44.5	0.00062	113.1	300-2ч
220	98.6			
110	44.5	0.00093	137.6	500-2ч
220	98.6			
110	44.5	0.00074	142.4	650-2ч
220	98.6			

По данным рентгенодифрактометрического изучения данных БЗР-сплавов, полученных методом спиннигования в исходном состоянии и после отжига, были рассчитаны средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) $\langle D_{\text{hkl}} \rangle$ и величина микроискажения ε (табл. 4.1). Видно, что при данном способе БЗР сплав после отжига отличается явным ростом ОКР, коррелирующих со средними размерами зерен-кристаллитов, и повышением величины микроискажений решетки сплавов. Это может быть обусловлено развитием процесса распада пересыщенного твердого раствора как при охлаждении сплава после затвердевания, так и при его последующем изотермическом отжиге, что и было в дальнейшем изучено микроскопическими методами.

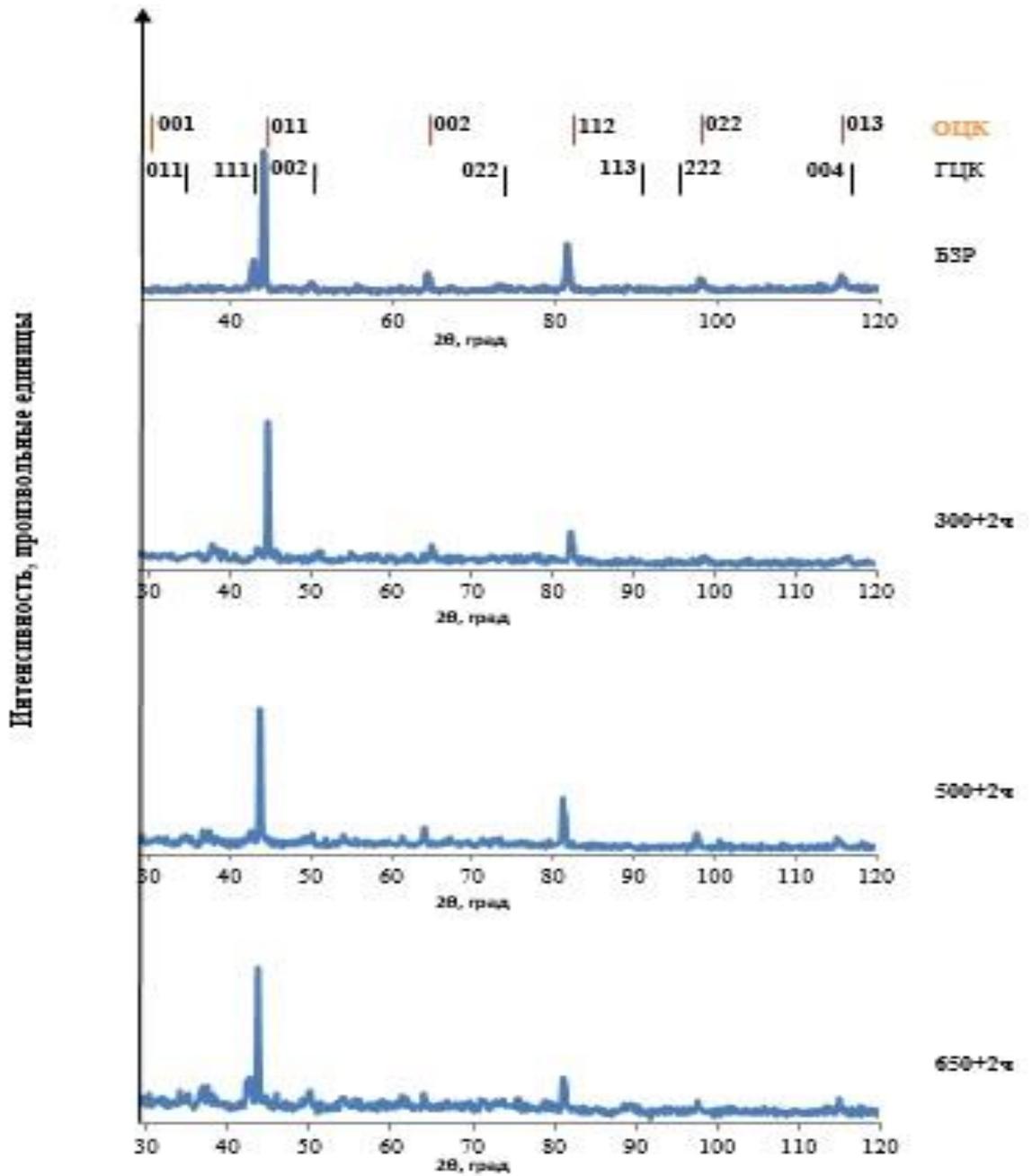


Рисунок 4.1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм БЗР (спиннинг) эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, а также после отжига 300 °С, 2 ч, 500 °С, 2ч, 650 °С, 2ч.

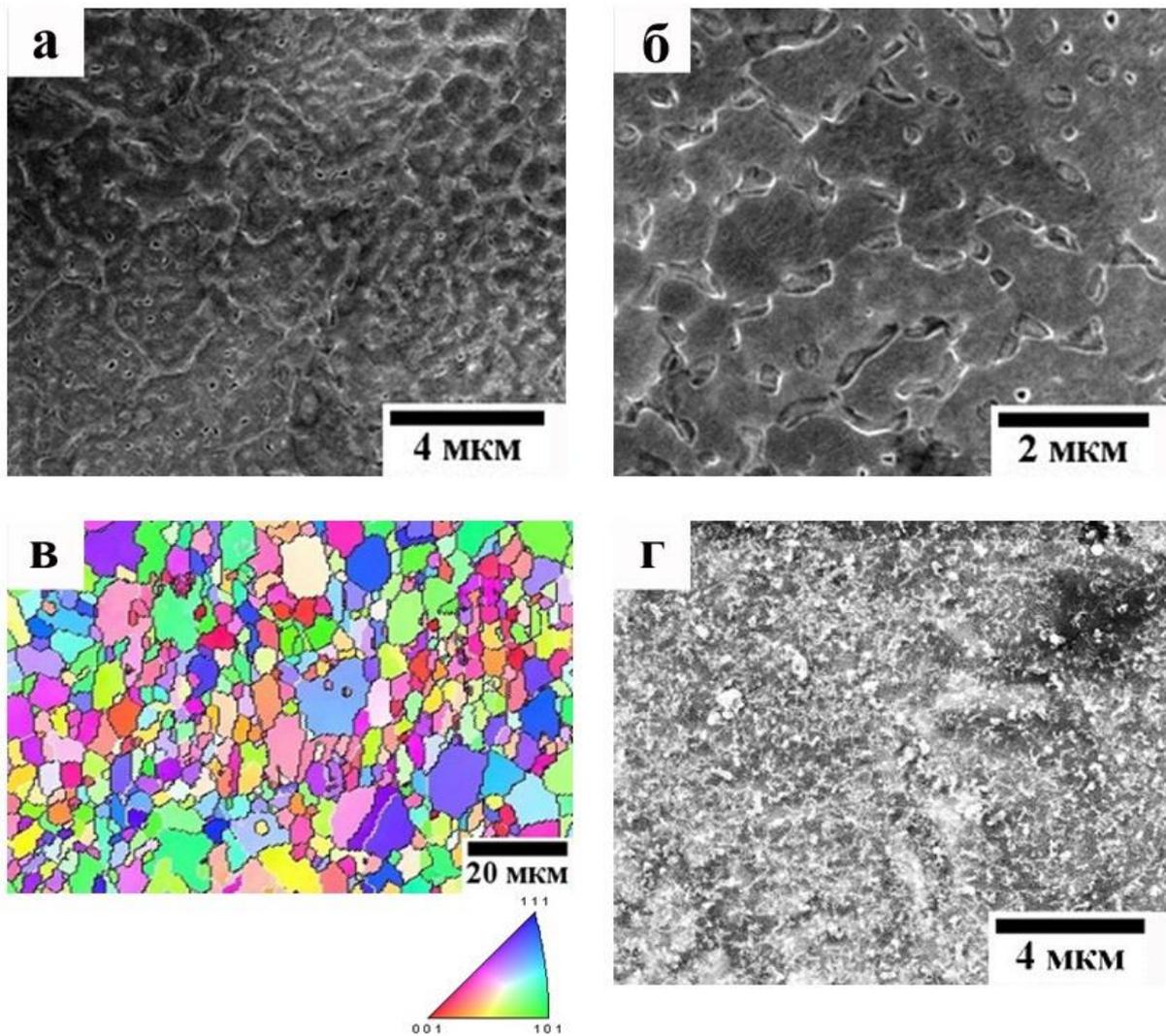


Рисунок 4.2. Типичные электронномикроскопические изображения, полученные методом РЭМ во вторичных электронах, исходного БЗР-сплава, синтезированного методом спиннинга (а, б) и после отжига 900 °С-2ч (г), данные EBSD (ДОЭ) анализа (в).

Изображения типичных микроструктур сплава, полученные при разных увеличениях методом РЭМ во вторичных электронах, а также данные EBSD (дифракция отраженных электронов (ДОЭ)) анализа приведены на рис. 4.2. Из анализа рисунков следует, что в микроструктуре преобладают ультрамелкие зерна размером менее 1 мкм. Частотное распределение зерен по размерам характеризуется достаточно высокой однородностью (рис. 4.3). Средний размер зерен равен 670 нм. Среднеквадратичное отклонение $\sigma = 65$ нм. Можно видеть, что РЭМ-изображения микроструктуры сплава имеют место заметный зернограничный контраст, как более светлый, сплошной вдоль границ зерен, так и более четко выраженный темный, а также внутризеренный – твидового типа (см. рис. 4.2). Их происхождение в значительной степени связано с термообработкой и, следовательно, с возможным процессом распада высоконервновесного твердого раствора БЗР-сплава. С другой стороны, касаясь природы контраста на изображениях РЭМ, следует учесть, что при заметной локализации химических элементов контраст будет тем светлее, чем меньше атомный номер (Z) химических элементов и,

Исходя из полученных нами результатов ЭДС по элементному составу при разной локальности анализирующего электронного зонда и, следовательно, анализируемого объема, можно заключить, что в исходном БЗР-сплаве, синтезированном методом спиннинга, химический состав фаз по качественной оценке приближается к их составу в исходном литом высокоэнтропийном сплаве AlCrFeCoNiCu, который также имел фазы, обогащенные Al, Ni, Co и Cr, Fe, Co. Но в теле зерен исследуемого БЗР-сплава после спиннинга не обнаружена обогащенная медью фаза, которая присутствует в исходном литом сплаве (ср. табл. 3.1, 3.2 и 4.2).

Рис. 4.4 представляет типичные ПЭМ-изображения исходного БЗР-сплава, полученного методом спиннинга. На рисунках 4.4 (а-е) видны области с полосчатым лабиринтным контрастом, которые демонстрируют наличие пластинчатых, толщиной 10-20 нм и длиной до ~80 нм, выделений, по данным следового анализа ориентированных вдоль плоскостей габитуса, близких $\{110\}_{\text{ОЦК}}$. Сплав по данным расшифровки типичных соответствующих представленным снимкам микроэлектроннограмм (вставки на рис. 4.4 г, д) с осью зоны (о.з.) отражающих плоскостей $\langle 100 \rangle_{\text{ОЦК}}$ и $\langle 110 \rangle_{\text{ОЦК}}$ в основном имеет ОЦК-структуру. На наличие атомного упорядочения по типу В2 указывает присутствие более слабых сверхструктурных отражений типа 100 и других на микроэлектроннограммах (рис. 4.4 г, д). Однако, как наличие самих полос контраста, так и его внутренний твидовый и даже фрагментированный неоднородный характер на светло- и темнопольных изображениях микроструктуры позволяют сделать заключение о том, что не вся пластинчато-лабиринтная область является одинаково атомноупорядоченной, а, напротив, имеет место неоднородное по химическому составу и степени порядка гетерофазное состояние. На электронограммах наряду со структурными и яркими сверхструктурными рефлексами типа $100_{\text{В2}}$ наблюдаются эффекты диффузного рассеяния в виде тяжей и сателлитов модуляционной природы вблизи рефлексов по направлениям обратной решетки (о. р.) типа $\langle 110 \rangle_{\text{В2}}$ (см. вставку на рис. 4.4 г) и четверок типа $\frac{1}{3}\langle 112 \rangle_{\text{В2}}$ (эквивалентных $\frac{2}{3}\langle 111 \rangle$ и обусловленных ω -подобными смещениями [127] или типа Ni_2Al (вставка на рис. 4.4 д) [128, 129]). Данный ПЭМ-анализ позволяет сделать вывод о наличии трех основных фазовых химически и морфологически различных состояний, пространственно чередующихся в сплаве: А2-ОЦК-матрицы, А2-ОЦК-выделений, обогащенных Cr, Fe и Co, и В2-выделений, напротив, обогащенных Ni, Al и частично Co (табл. 4.2).

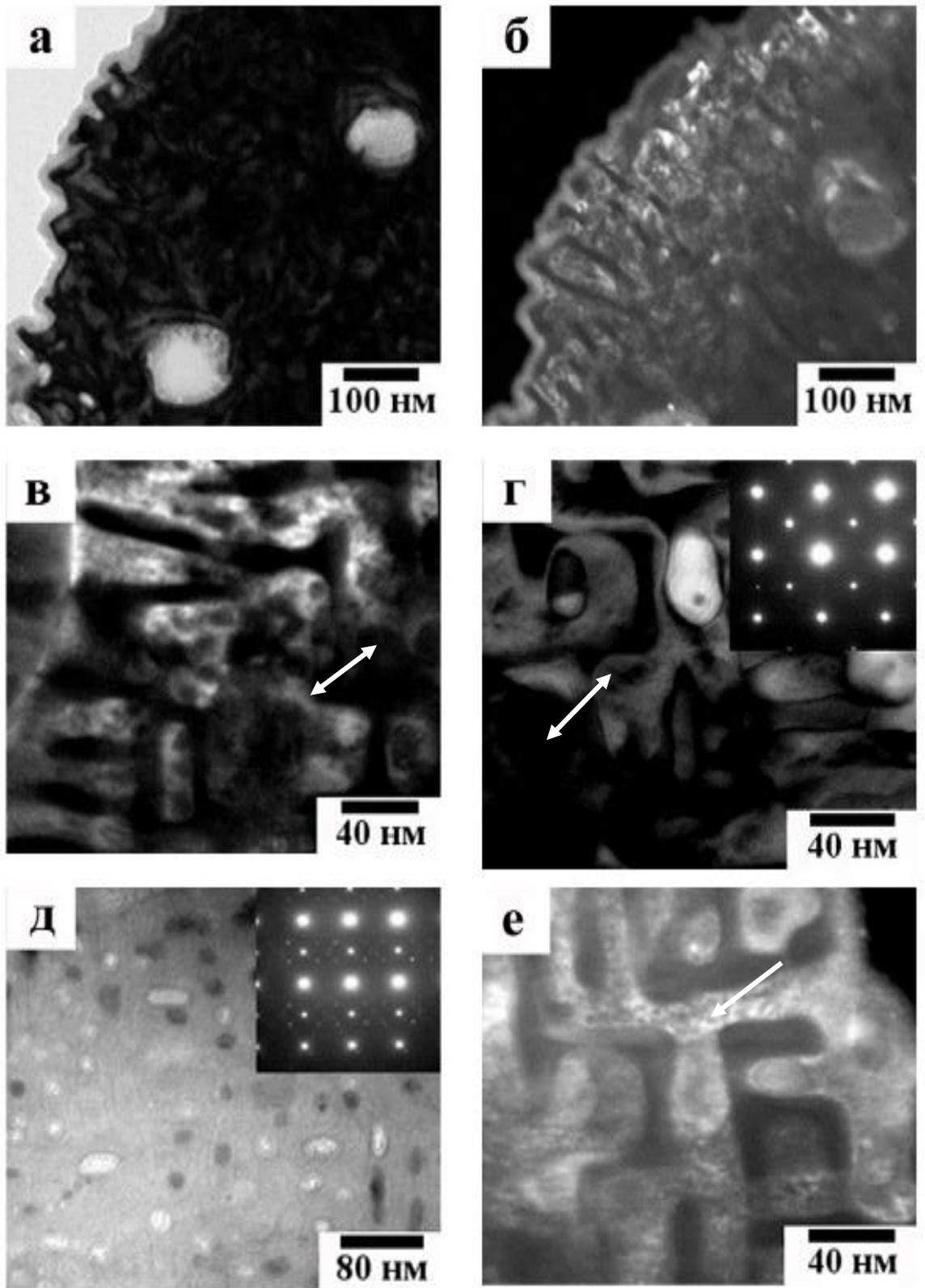


Рисунок 4.4. Типичные ПЭМ-изображения, светло (а, в, д)- и темнопольные (б, г, е), БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu, полученного методом спиннинга, и микроэлектронogramмы (г - о. з. $[001]_{B_2}$, д - о. з. $[110]_{B_2}$) (на вставках). Стрелками отмечены области лабиринтного контраста с габитусом по $\{110\}_{O_{12}}$. Темнопольные изображения получены в структурном рефлексе 110_{B_2} (г) или в сверхструктурных 100_{B_2} (б, е).

Структурно-морфологическая картина в виде фрагментированного лабиринтно-полосчатого контраста на ПЭМ-изображениях БЗР-сплава в целом сохраняется и после его отжига при 300, 500 и 650 °С (см. рис. 4.5-4.7). Соответствующие микроэлектронogramмы приведены на вставках к рис. 4.5-4.7 и их анализ показывает, что в сплаве сохраняется атомное упорядочение по В2-типу. Как и на рис. 4.4, на рис. 4.5-4.7 наблюдаются наночастицы, контраст от которых ориентирован по варианту лабиринта, причем их размеры и морфология с повышением температуры отжига практически не изменяются не только после отжига 300 и 500 °С, но и после отжига при 650 °С. Однако, после отжига 650 °С+2ч в сплаве уже более часто встречаются кубоидные выделения (рис. 4.6 д, е). На соответствующей вставке рис. 4.7 д видно, что эти ГЦК-выделения упорядочены по типу $L1_2$. Таким образом, после отжига 650 °С в сплаве идентифицированы фазы ГЦК и ОЦК, упорядоченные по типам $L1_2$ и В2 и неупорядоченная ОЦК-А2. Можно также отметить, что внутри матрицы и выделений пластинчато-лабиринтной морфологии после отжига 500 °С, 2ч и 650 °С, 2ч и даже после отжига при 300 °С более четко обособляется контраст равноосной формы, что указывает на развитие процесса распада БЗР-сплава при указанных термообработках, как в А2-матрице, так и в пластинчато-лабиринтных выделениях на основе А2-Cr-Fe-Co и В2-Ni-Al-Co.

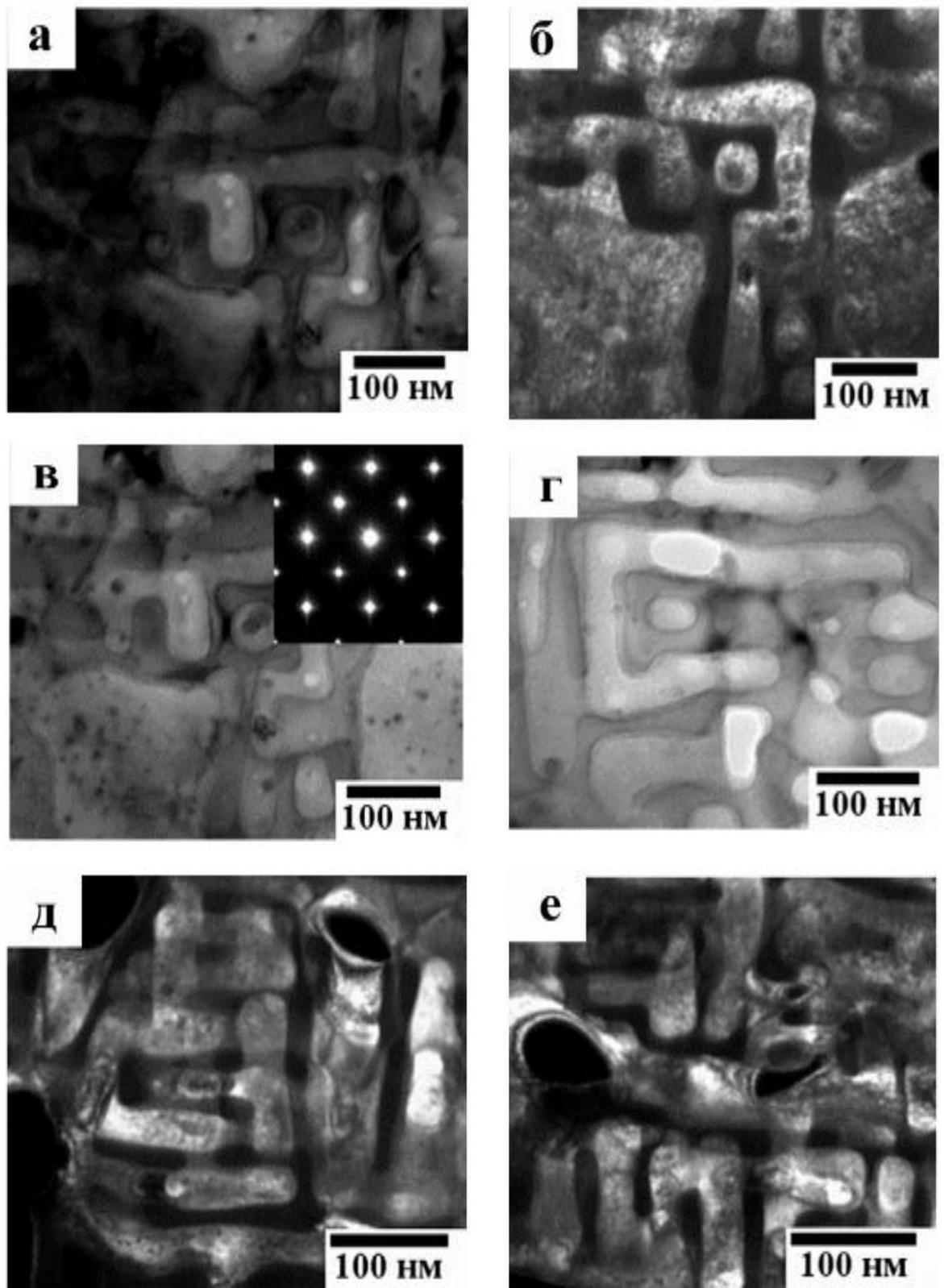


Рисунок 4.5. Типичные ПЭМ изображения, светло (а, в, г)- и темнопольные (б, д, е), полученного методом спиннинга БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu , после отжига $300\text{ }^\circ\text{C}$, 2ч и микроэлектроннограмма (в - о.з. $[001]_{\text{OFC}}$) (на вставке).

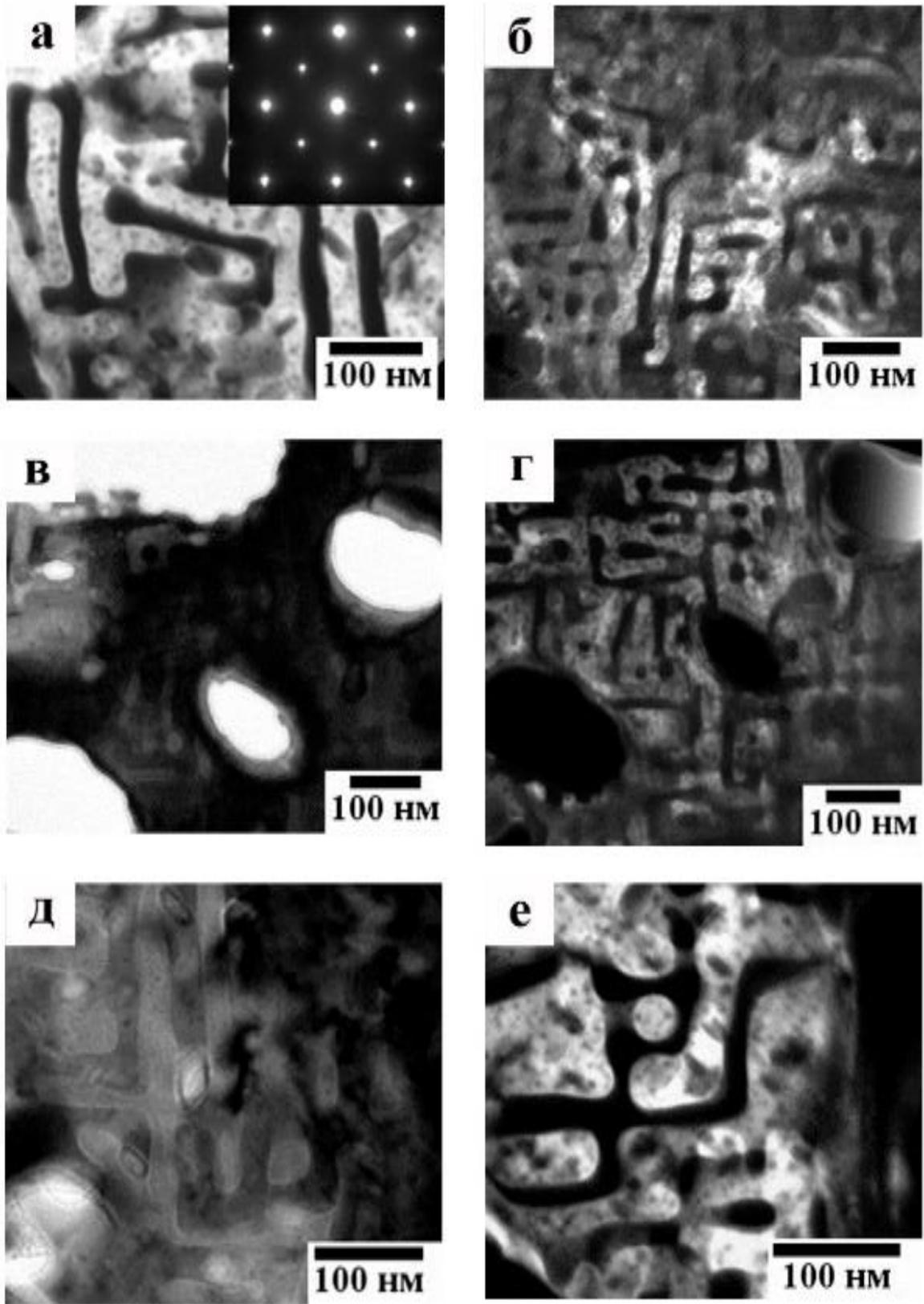


Рисунок 4.6. Типичные ПЭМ изображения, светло (а, в, г)- и темнопольные (б, д, е), полученного методом спиннинга БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu, после отжига 500 °С, 2ч и микроэлектроннограмма (в - о.з. $[001]_{\text{оцк}}$) (на вставке).

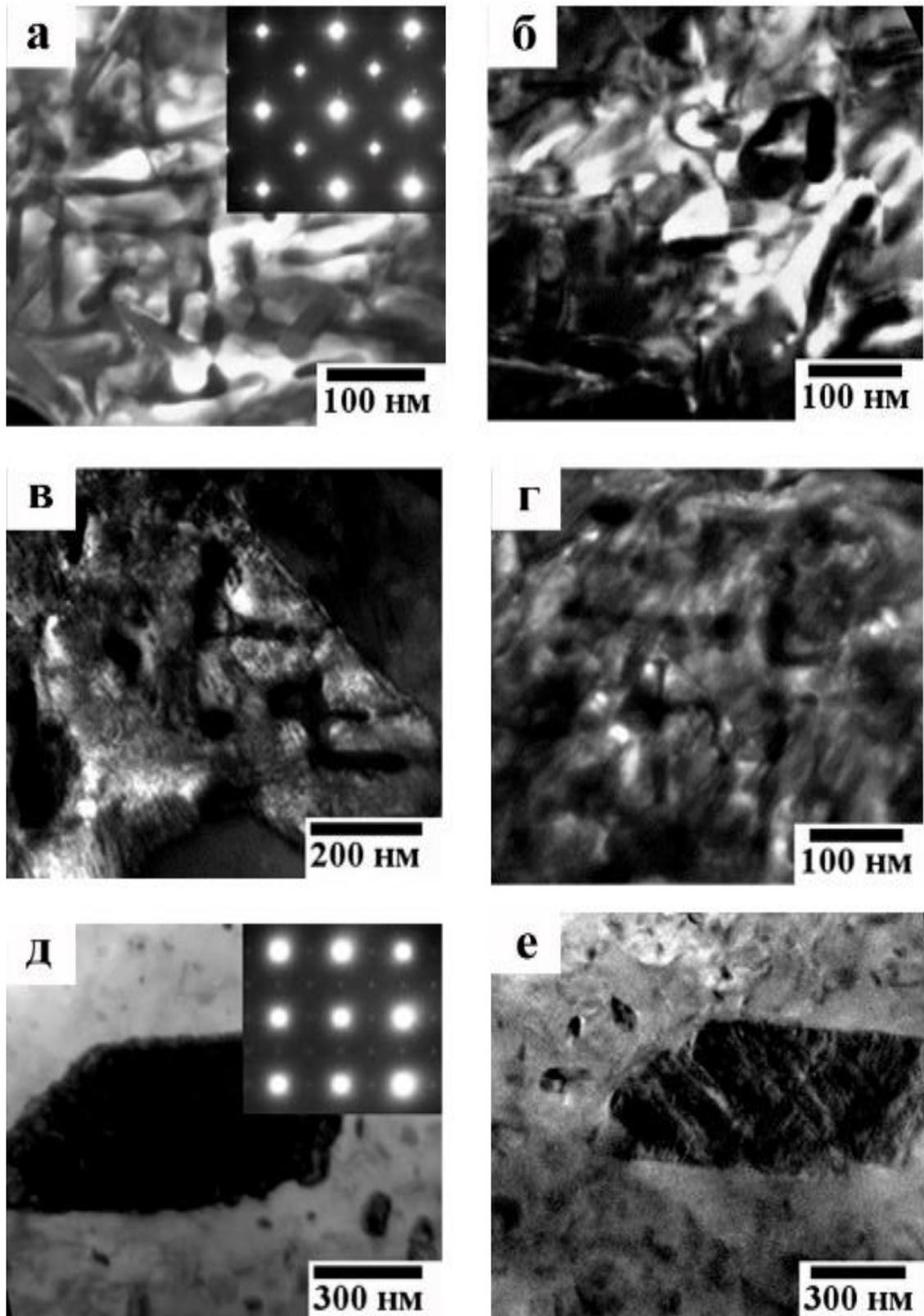


Рисунок 4.7. Типичные ПЭМ изображения, светло- (а, б, д, е) и темнопольные (в, г), полученного методом спиннинга БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu, после отжига 650 °С, 2ч и микроэлектроннограммы (а - о.з. [001]_{оцк}, д - о.з. [001]_{ГЦК} на вставке).

4.2 Фазовый и химический состав и свойства быстрозакаленных методом спиннинга сплавов AlCrFeCoNiCu

Измерения химического состава частиц фаз были выполнены при ПЭМ с использованием рентгеновской ЭДС с локальностью анализируемого объема в латеральном сечении ~ 10 нм как для исходного БЗР-сплава, синтезированного методом спиннинга (таблица 4.2), так и после отжига. Оказалось, что химические составы сплавов, исходного и после термообработки 300 и 500 °С, примерно совпадают, поэтому ниже приведен химический состав фаз только после отжига 650 °С (таблица 4.3). При рассмотрении полученных результатов, прежде всего, отметим, что после отжига 650 °С, помимо матричной фазы и фаз, содержащих Ni (до 25 %), Al (24 %), Co (17 %) и Cr (36 %), Fe (20 %), Co (15 %), образуется еще легированная многокомпонентная фаза, содержащая Cu (42 %). И, следовательно, качественно фазовый состав БЗР-сплава (методом спиннинга) после отжига 650 °С и фазовый состав литого сплава сблизились.

Можно заключить, что образование фаз B2-NiAlCo и A2-CrFeCo в данном БЗР-сплаве, по-видимому, не удастся предотвратить в процессе закалки и они сохраняются при изотермических отжигах при 300 и 500 °С. Обогащенная медью фаза выделяется при отжиге 650 °С-2ч.

Таким образом, БЗР спиннингованием со скоростью охлаждения 10^5 К/с не позволила получить пересыщенный твердый раствор, который не испытал распада.

Таблица 4.3. Элементный и фазовый состав БЗР эквивалентного сплава после нагрева до 650 °С и выдержки в течение двух часов по ЭДС данным ПЭМ

Химический элемент	ПЭМ (Матрица)		ПЭМ (NiAlCo)		ПЭМ(CrFeCo)		ПЭМ(Cu)	
	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %
Al	8	16	14	26	5	10	2	3
Cr	16	16	8	7	36	36	12	13
Fe	20	18	18	15	21	20	17	16
Co	21	18	20	17	17	15	15	15
Ni	18	16	32	29	14	13	11	11
Cu	17	16	8	6	7	6	44	42
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100

Значения твердости при индентации и ее зависимость от времени отжига демонстрирует таблица 4.4. Для сравнения далее в табл. 5.6 приведены свойства исходного литого сплава-прототипа, и БЗР-сплавов (сплэтинг). Было установлено, что твердость БЗР-сплавов (спиннинг) имеет достаточно высокие значения, близкие к значениям в БЗР-сплавах (сплэтинг) после отжига, и превышает значения твердости исходного литого сплава, полученного при охлаждении со скоростью 10 К/с. В соответствии с данными по микроструктуре и фазовому составу БЗР-сплав (спиннинг) уже испытал частичный распад и в ходе последующих различных отжигах не

претерпевает существенных, обеспечивающих дальнейшее упрочнение изменений, особенно, при отжигах 500 °С, 2ч и 650 °С, 2ч. Напротив, имеет место некоторое разупрочнение сплава.

Таблица 4.4. Значения твердости БЗР (методом спиннинга) сплава в исходном состоянии, а также после различной термообработки

Состояние	Среднее значение твердости, HV (ГПа)
Исходное состояние	7.2 ± 0.1
Отжиг 300 °С +2ч	7.8 ± 0.1
Отжиг 500 °С +2ч	7.5 ± 0.1
Отжиг 650 °С +2ч	6.3 ± 0.1

На рис. 4.8 приведена зависимость электросопротивления БЗР-сплава (метод спиннинга) при циклическом изменении температуры, начиная от комнатной до 300, 400, 500, 650 °С с промежуточными измерениями при охлаждении до RT. Ее анализ показывает циклические изменения электросопротивления в термоциклах “нагрев-охлаждение” с постепенным снижением величины электросопротивления по мере перехода структуры сплава в более равновесное состояние по фазовому и химическому составам.

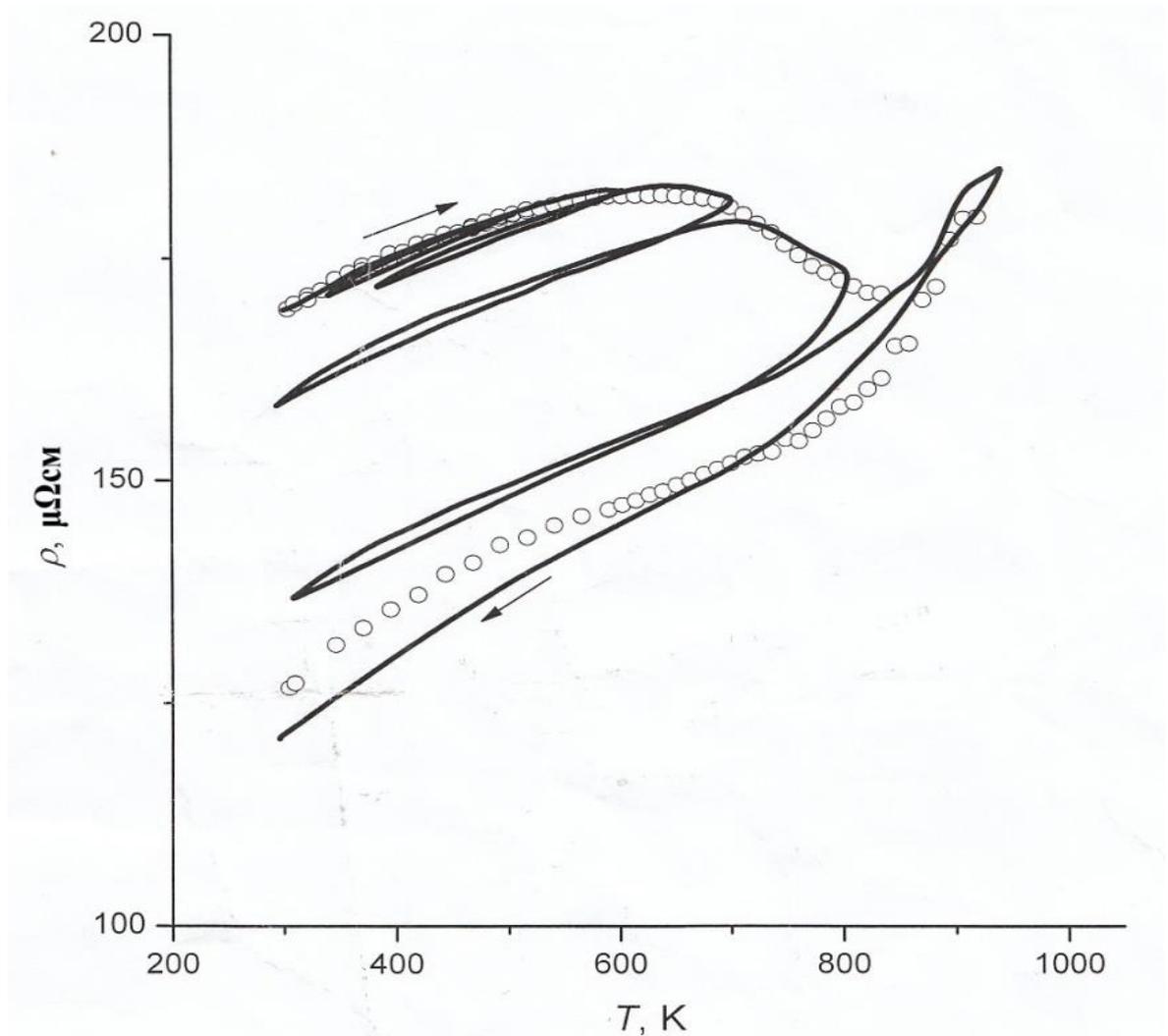


Рисунок 4.8. Зависимость электросопротивления $\rho(T)$ БЗР (методом спиннинга)-сплава при циклическом изменении температуры RT \rightarrow 300 °C \rightarrow RT \rightarrow 400 °C \rightarrow RT \rightarrow 500 °C \rightarrow RT \rightarrow 650 °C со скоростью нагрева и охлаждения ~ 2 град/мин.

4.3 Особенности распада сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом спиннинга

Отличительным признаком высокоэнтропийных сплавов при условии эквивалентного многокомпонентного легирования является образование в процессе затвердевания твердых многокомпонентных растворов, которые имеют простые ОЦК- или ГЦК-структуры и обеспечивают даже при высоких температурах заметное дисперсионное упрочнение и термостойкость микроструктуры и свойств. Оказалось, что как в литом, так и в быстрозакаленном высокоэнтропийных сплавах, исследованных в настоящей работе, в значительной степени удается сохранить высоконеравновесное структурно-фазовое состояние. К его основным структурным признакам относятся наличие некоторого небольшого числа типов кристаллических многокомпонентных наноразмерных фаз и их достаточно однородное распределение в объеме сплава.

Как уже отмечалось, при изучении литого сплава данного состава, действительно, было установлено, что затвердевание и последующее охлаждение с достаточно высокой скоростью 10 К/с приводит вначале к образованию ОЦК-дендритов и ГЦК-междендритных слоев, и затем в них уже после завершения кристаллизации произошел распад с выделением шести кубических фаз (A2, A1, B2, L1₂) различного состава и морфологии. В основном выделившиеся фазы отличаются наноразмерный масштаб, многокомпонентность химического состава фаз, выраженная периодическая пространственная модуляция собственно фаз и, следовательно, химического состава по объему сплава. Кубические фазы, обогащенные Cu-Ni-Al или Ni-Al-Co, являются атомноупорядоченными, а ОЦК-фаза на основе Cr-Fe-Co атомно неупорядочена.

БЗР спиннингом со скоростью охлаждения $\sim 10^5$ К/с в значительной степени изменила, но не предотвратила распад сплава и формирование структур и фаз, присущих литым состояниям, а кроме того, изменила процесс кристаллизации, устранив ликвацию химического состава при образовании дендритной микроструктуры. В процессе изотермических отжигов продолжается постепенное развитие уже возникших и выделение новых кристаллических многокомпонентных фаз, достаточно однородно распределенных в объеме сплава, в соответствии с данными ПЭМ и РФСА.

В БЗР-сплаве, синтезированном методом спиннинга при скорости охлаждения $\sim 10^5$ К/с, образуется некое промежуточное структурно-фазовое состояние по сравнению с литым, отличающееся как по своей морфологии и фазовому составу, так и по механическим свойствам. В частности, уже в исходном, после БЗР, состоянии обнаруживается фазовое разделение на B2- и A2-структуры, взаимно дополнительно обедненные или обогащенные Cr и Fe и, соответственно Ni и Al, при этом практически в равной мере в них содержится кобальт. При отжигах 300 и 500 °C процесс протекает эволюционно и лишь после высокотемпературного отжига 650 °C, 2ч в сплаве обнаруживается еще одна обогащенная медью многокомпонентная фаза.

На рис. 4.9 представлена обобщенная схема распада, построенная по данным комплексного изучения БЗР-сплава (спиннинг) и после изотермических отжигов при 300, 500 и 650 °C.

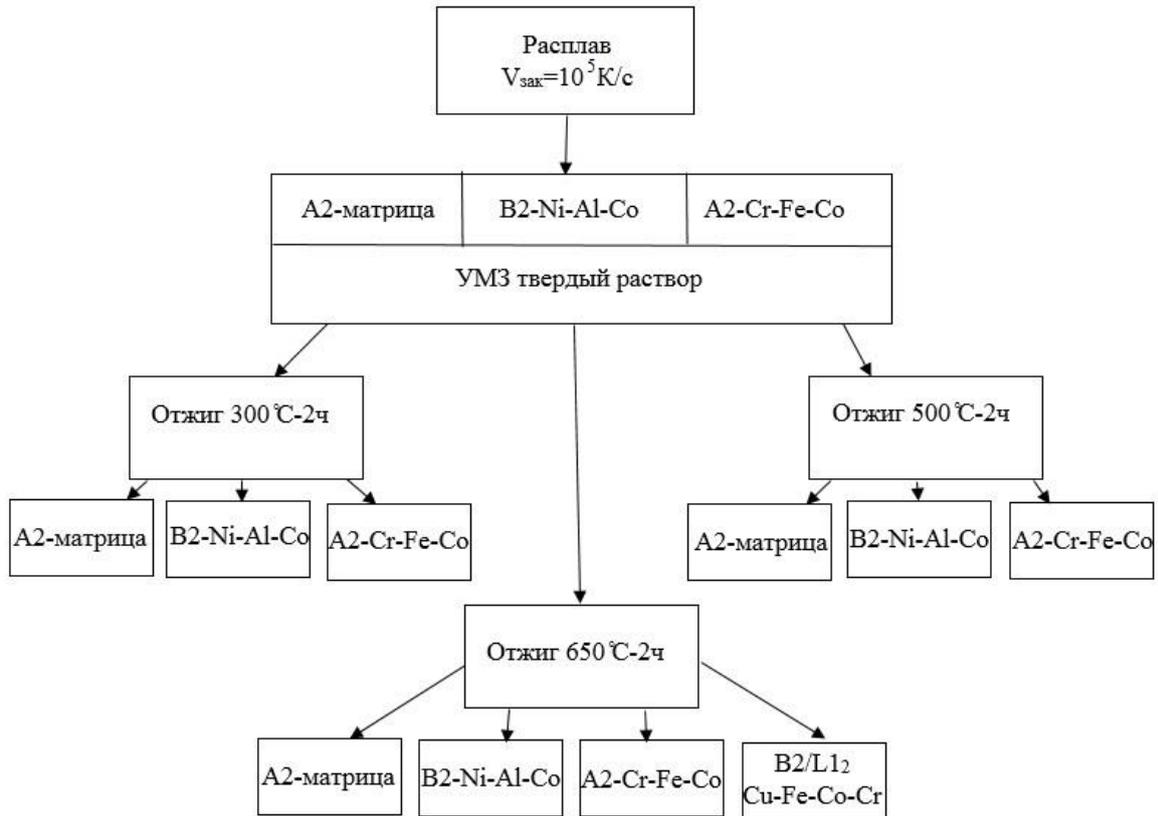


Рисунок 4.9. Схема распада БЗР – сплава AlCrFeCoNiCu, полученного спиннингованием.

Для более точного анализа локального распределения химических элементов с атомным разрешением нами были проведены измерения на трехмерном атомном томографе Cameca atom probe (3D-AP). Были изготовлены образцы в виде игл, изображение одного из которых приведено на рисунке 4.10.

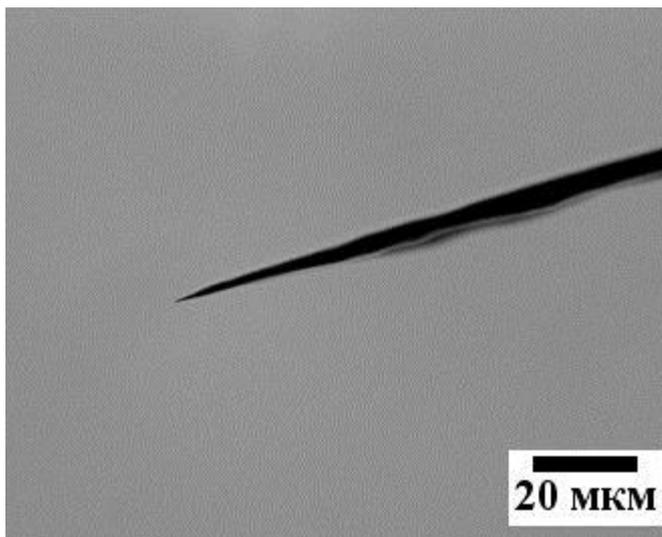


Рисунок 4.10. Подготовленный образец (игла) высокоэнтропийного БЗР (методом спиннинга)-сплава в оптическом микроскопе для исследования на томографическом атомном зонде.

Atom Position:
Al Ni Fe Co Cr Cu

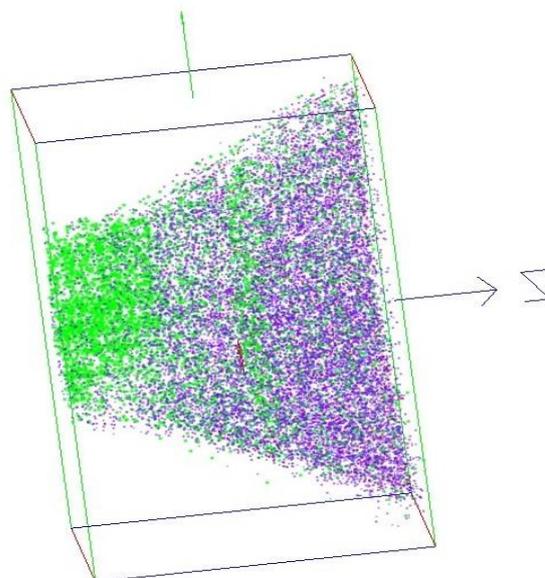


Рисунок 4.11. Распределение всех химических элементов в высокоэнтропийном БЗР-сплаве (метод спиннинга) AlCrFeCoNiCu в объеме 13x13x10 нм.

Atom Position:
Cr Fe

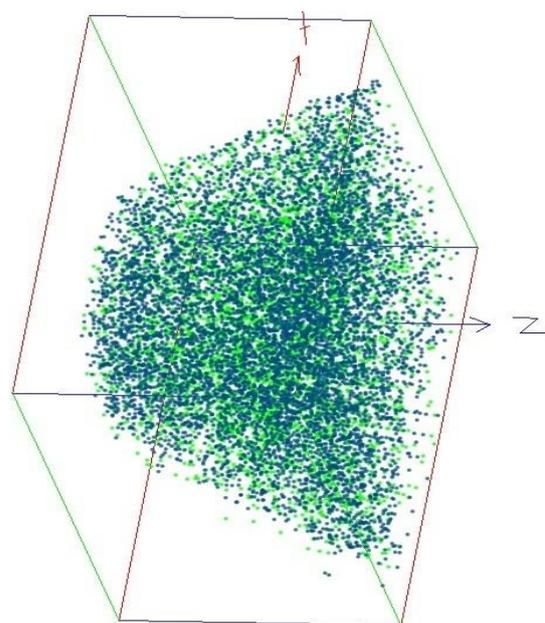


Рисунок 4.12. Распределение Cr и Fe - элементов в высокоэнтропийном БЗР-сплаве (метод спиннинга) AlCrFeCoNiCu в объеме 13x13x10 нм³.

В ходе исследований высокоэнтропийного сплава после БЗР(методом спиннинга) и отжига 650 °С, 2ч посредством атомной 3Д томографии (рис. 4.11-4.13) было установлено, что структура сплава содержит нанокластеры. На рис. 4.11, 4.12 изображены позиции атомов элементов в анализируемом объеме (13x13x10 нм). Пространственное распределение атомов по регионам представлено на рис. 4.13, из которого можно сделать вывод о локализации каждого из

химических элементов, входящих в состав данного сплава. Так, в исследованном объеме сплава атомы Cr сосредоточены вначале, а ближе к концу их количество неравномерно уменьшается, хоть и, по-прежнему, велико. Атомы Cu преимущественно преобладают в середине, а также в конце исследуемой области, при этом их количество ощутимо выше, чем остальных элементов. Наконец, вариации распределения атомов остальных химических элементов (AlNiCoFe) происходят с меньшей периодичностью по всем регионам исследуемой области. Фактически на скане профилей распределения методом 3D-AP (рис. 4.13) наблюдаются чередующиеся химические кластеры, обогащенные Cr и обедненные Cu (область 1), затем, напротив, обедненные Cr и обогащенные Cu (2) или обогащенные Al, Fe, Co и обедненные Cr и обогащенные Cu и Fe (5, 6). Очевидно, что обнаруживаемые концентрационные 3D-распределения сопряжены с выявляемыми наночастицами и демонстрируют их весьма сложную и нетривиальную организацию и природу в высокоэнтропийных сплавах.

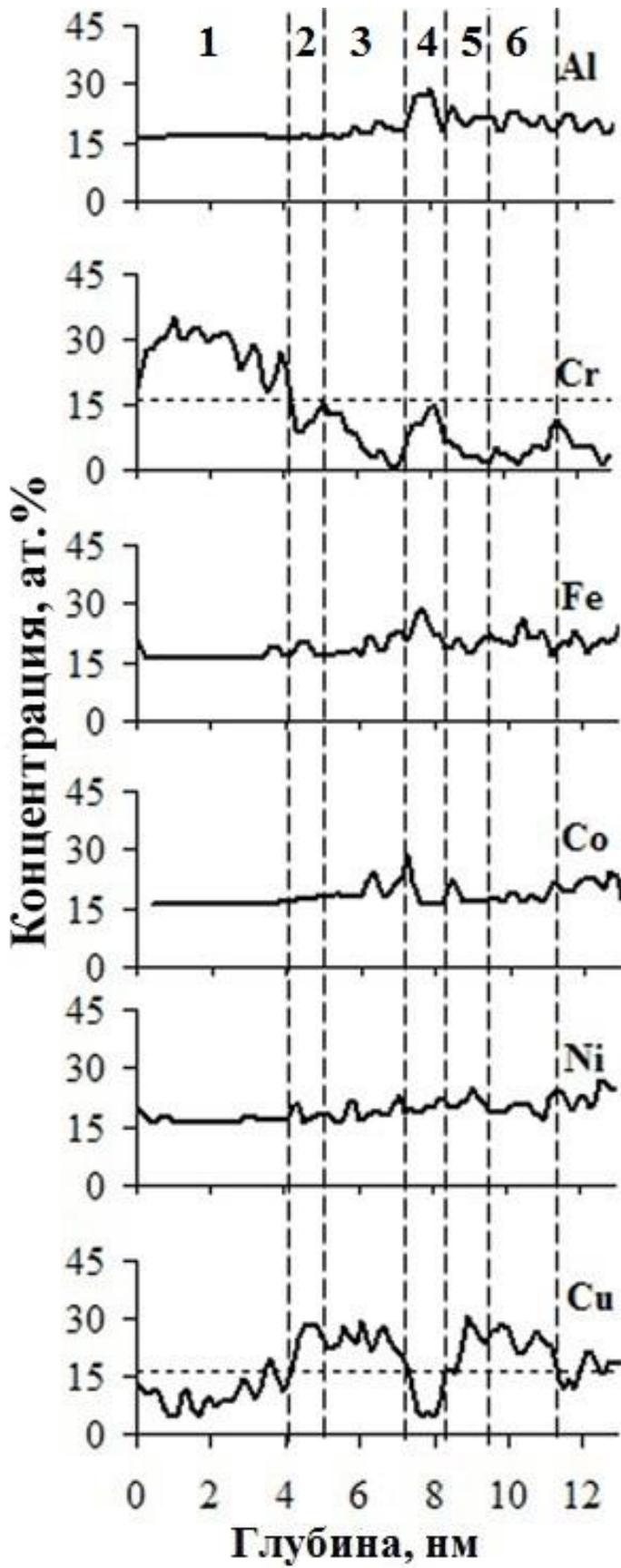


Рисунок 4.13. Типичные профили распределения концентраций химических элементов по глубине в БЗР-сплаве AlCrFeCoNiCu после нагрева до 900 К, 2 ч (650 °С, 2ч).

Краткие выводы по главе 4

Основные наиболее важные результаты комплексных исследований структурных и фазовых превращений в шестикомпонентном высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu, синтезированном закалкой расплава по методу спиннинга, полученные в данной главе, состоят в следующем:

1. При затвердевании в условиях быстрого охлаждения ($V_{\text{зак}} \approx 10^5$ К/с) в сплаве произошло преимущественное формирование однородной поликристаллической ультрамелкозернистой структуры без образования дендритов. Средний размер зерен составлял 670 нм.

2. Основное структурно-фазовое состояние сплава после БЗР методом спиннинга характеризуется наличием ОЦК фаз. Химический состав обнаруженных ОЦК-фаз по качественной оценке близок к составу данных фаз в литом высокоэнтропийном сплаве AlCrFeCoNiCu, который помимо матричной, также имел фазы, обогащенные Al, Ni, Co и Cr, Fe, Co. Присутствуют также следы фазы с ГЦК структурой.

3. Обнаружено, что после изохронного отжига при 300 и 500 °С (2ч), структура, морфология и химический состав фаз незначительно изменяются, сопровождаясь некоторым обособлением пластинчатых и равноосных выделений. Затем, после увеличения температуры отжига до 650 °С (2ч) выделяется еще одна ГЦК ($L1_2$)-фаза куборомбоидной формы, обогащенная Cu (до 42 ат%).

4. Все образующиеся нанofазы являются многокомпонентными твердыми растворами и обогащены несколькими элементами на основе систем B2-Ni-Al-Co, A2-Cr-Fe-Co, Al/ $L1_2$ -Cu-Fe-Co-Cr, что сопровождается выраженной периодичностью элементного и фазового состава по объему сплава. Это хорошо подтверждается данными, полученными на сплаве методами просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции электронов (по наличию сателлитных экстра-рефлексов и диффузного рассеяния) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

5. В сплаве после отжига 650 °С методом 3D-AP томографии в пределах всех наблюдаемых фаз обнаружены наноразмерные концентрационные модуляции и локальные наносегрегации различных композиций химических элементов сплава, прежде всего на основе Cr и Cu.

6. Отжиг при 300 и 500 °С, приводит к небольшому росту микротвердости, однако, после отжига 650 °С твердость падает ниже уровня микротвердости для исходного БЗР (методом спиннинга) сплава.

Глава 5. Влияние сверхбыстрой закалки из расплава методом сплэттинга на микроструктуру, фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu

В предыдущей 4 главе были изложены результаты исследований микроструктуры, химического и фазового состава многокомпонентного высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, синтезированного закалкой расплава по методу спиннинга. Было установлено, что при затвердевании в условиях быстрого охлаждения ($V_{\text{зак}} \approx 10^5$ К/с) произошло затвердевание сплава с образованием однородной, без появления дендритов, ультрамелкозернистой ОЦК-структуры. После БЗР и при последующем отжиге 300 и 500 °С в сплаве обнаружено наличие многокомпонентных фаз, характеризующихся наноразмерным масштабом и имеющих ОЦК атомноупорядоченную (B2) или неупорядоченную (A2) структуру и в основном лабиринтно-пластинчатую морфологию. При увеличении температуры отжига до 650 °С (при 2 ч отжига) появились выделения L1₂-фазы, обогащенной Cu, кубоидно-пластинчатой формы. Все выделения однородно распределены между собой и по объему сплава, имеют размерно-ориентационную и когерентную связь с матрицей и между собой.

В данном разделе, как и в предыдущем впервые был исследован полученный сверхбыстрой закалкой из расплава методом сплэттинга высокоэнтропийный сплав того же номинального состава AlCrFeCoNiCu. Закалку расплава проводили при более высокой скорости охлаждения $\sim 10^6$ К/с [126]. Предполагалось, что данный способ БЗР позволит получить в сплаве пересыщенный твердый раствор и при отжиге выявить стадии его распада.

5.1 Микроструктура сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом сплэттинга

В сплаве, полученном БЗР сплэттингом из исходного литого сплава, присутствует по данным РФСА одна ОЦК-фаза с уширенными структурными отражениями ($a_{\text{ОЦК}} = (0.288 \pm 0.005)$ нм), которая сохраняется и после отжигов при 300 °С и 500 °С в течение 2ч. ГЦК-фаза ($a_{\text{ГЦК}} = 0.365 \pm 0.005$ нм) выявлялась лишь после отжига 650 °С-2ч (рис. 5.1)

По результатам рентгенодифрактометрического изучения были рассчитаны средние значения областей когерентного рассеяния $\langle D_{\text{hkl}} \rangle$ и микроискажений ϵ БЗР сплава как в исходном состоянии, так и после отжига (табл. 5.1)

Таблица 5.1. Средние размеры области когерентного рассеяния D и величины микроискажений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ кристаллической решетки БЗР (сплэтинг)-сплава в исходном состоянии и после отжига 300 °С, 2ч, 500 °С, 2ч, 650 °С, 2ч

hkl	Угол 2θ	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	D, nm	Состояние
110	44.5	0.00019	76.3	Исходное (сплэтинг)
220	98.6			
110	44.5	0.00018	53.7	300 °С-2ч
220	98.6			
110	44.5	0.00025	68.2	500 °С-2ч
220	98.6			
110	44.5	0.00029	99.3	650 °С-2ч
220	98.6			

Из данных, приведенных в табл. 5.1, следует, что средняя величина микроискажений $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ постепенно возрастает от исходных значений для сплава после закалки и последующего низкотемпературного отжига при 300 °С, 2ч при увеличении температуры 2-х часового изохронного отжига при 500 °С и 650 °С. При этом размер областей когерентного рассеяния D меняется несколько иначе: вначале, после отжига при 300 °С и 500 °С он меньше, чем в исходном БЗР-сплаве, а уже после отжига при 650 °С возрастает примерно на 30%. Из сравнения с аналогичными параметрами БЗР-сплава, полученного спиннингованием, следует, что для БЗР-сплава, синтезированного сплэтингом, гораздо меньше средняя величина микроискажений, косвенно свидетельствуя о практическом отсутствии распада в сплаве. Остаются меньшими по величине значения $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ и D и после аналогичных отжигов (ср. табл. 4.1 и 5.1). И, напротив, снижение D после отжига при 300 и 500 °С, 2ч, указывает на возможную причину, связанную с протеканием распада сплава.

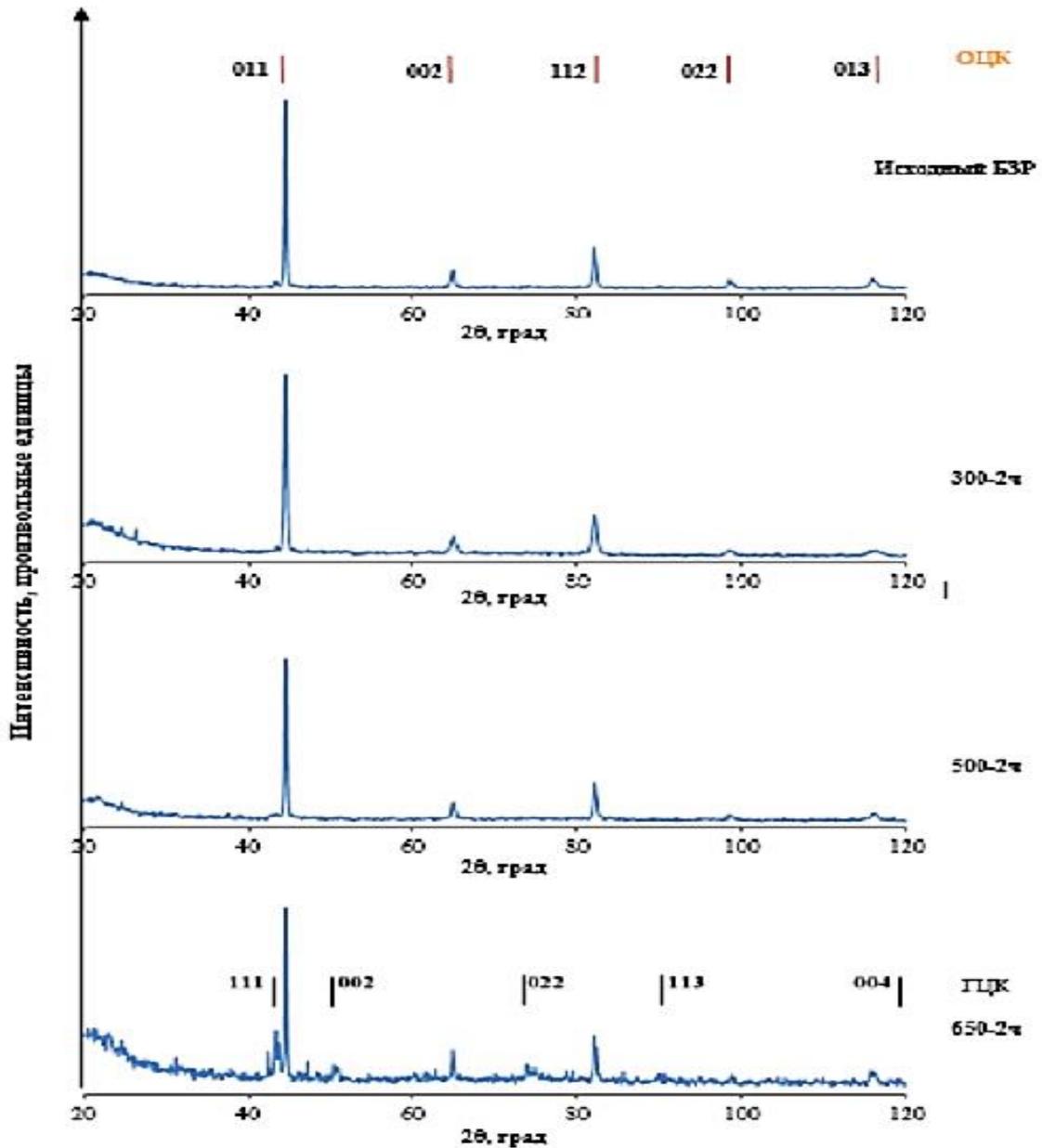


Рисунок 5.1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм исходного БЗР (сплэтинг)-сплава AlCrFeCoNiCu после закалки и дальнейшего отжига 300 °С-2ч, 500 °С -2ч, указывающие на наличие вначале одной ОЦК-фазы ($a=0.288$ нм), затем после 650 °С -2ч – двух, ОЦК ($a=0.288$ нм) и ГЦК ($a=0.365$ нм).

При аналитическом исследовании методом РЭМ, используя ЭДС в локальных объемах размером в десятые доли микрометров, был определен химический состав и установлено, что распределение химических элементов по объему сплава близко к номинальному составу (для каждого элемента 16.67 ат. %), (см. таблицу 5.2). Изображения типичных микроструктур исходного БЗР сплава, полученные при разных увеличениях методом РЭМ во вторичных электронах, приведены на рис. 5.2 (а, б, в). Из анализа рисунков следует, что в микроструктуре преобладают УМЗ размером менее 1 мкм, причем их распределение по размерам характеризуется достаточно высокой однородностью. Можно также видеть, что имеет место заметный более светлый зернограничный контраст, сплошной вдоль границ зерен или, напротив,

дискретный. Вновь касаясь природы контраста на изображениях РЭМ, отметим, что при заметной локализации химических элементов контраст будет тем светлее, чем меньше атомный номер (Z) химических элементов и, напротив, тем темнее контраст (то есть, происходит большее поглощение электронов), чем больше Z локализованных в объеме элементов. Важно отметить, что размер зерна даже после отжига при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2ч с охлаждением на воздухе практически не изменился (рис. 4.2 г). Видно также, судя по избирательной травимости, что сплав после такой обработки также неоднороден по химическому и фазовому составу.

С учетом полученных нами результатов по РЭМ и ПЭМ методом ЭДС с разной локальностью анализирующего электронного зонда и, следовательно, анализируемого объема можно заключить, что в БЗР-сплаве, по-видимому, уже при образовании УМЗ с типичной равноосной морфологией произошло некоторое незначительное обогащение их межзеренных сочленений рядом химических элементов (табл. 5.2). Важно, что после отжига при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2ч состав сплава также мало изменяется, за исключением наблюдаемого обогащения алюминием (до 23 ат. %), возможно приповерхностных слоев исследуемых образцов.

Таблица 5.2. Элементный состав БЗР (методом сплэтинга) эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu в исходном состоянии по данным ЭДС при РЭМ и ПЭМ

Химический элемент	РЭМ, исходное состояние		РЭМ, после отжига $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -2ч		ПЭМ, исходное состояние	
	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %
Al	7	18	11	23	7	17
Cr	15	16	16	15	16	16
Fe	19	16	16	14	18	17
Co	20	16	17	15	20	17
Ni	18	16	19	16	18	16
Cu	21	18	21	17	21	17
Всего	100	100	100	100	100	100

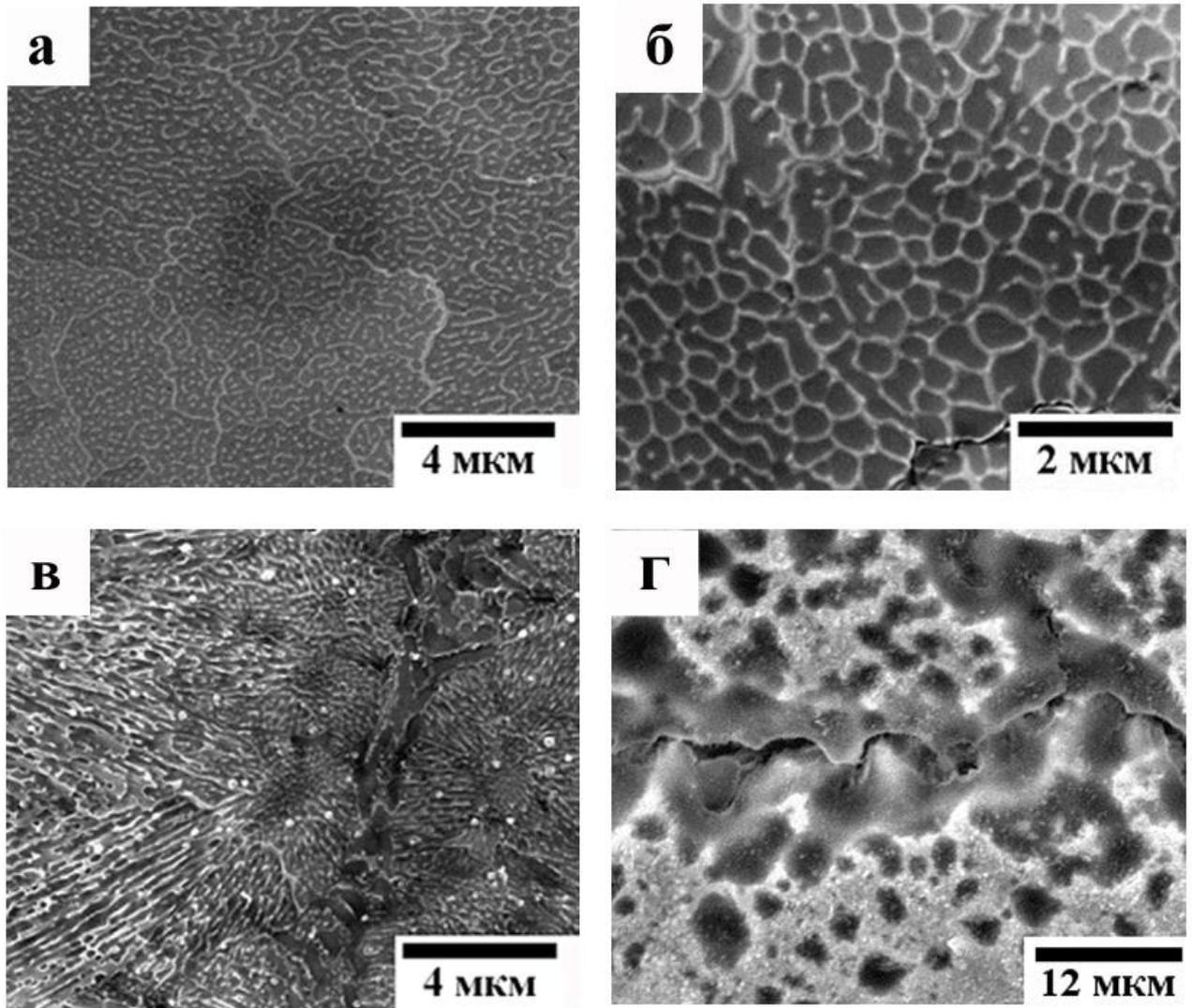


Рисунок 5.2. Типичные электронномикроскопические изображения, полученные методом РЭМ во вторичных электронах, исходного БЗР сплава, синтезированного методом сплэтинга (а-в), и после отжига при 900 °С, 2ч (г).

Кластеры, по-видимому, представляют собой концентрационные флуктуации и сегрегации или включения других фаз. Судя по данным РЭМ, можно сделать вывод о преимущественной локализации вблизи границ зерен как наиболее легких элементов (по-видимому Al), так и наиболее тяжелых (Cu и др.).

Средний размер зерен в БЗР сплаве, полученном сплэтингом, равен 560 нм. Среднеквадратичное отклонение $\sigma = 51$ нм. На рис. 5.3 представлена гистограмма частотного распределения зерен по размерам.

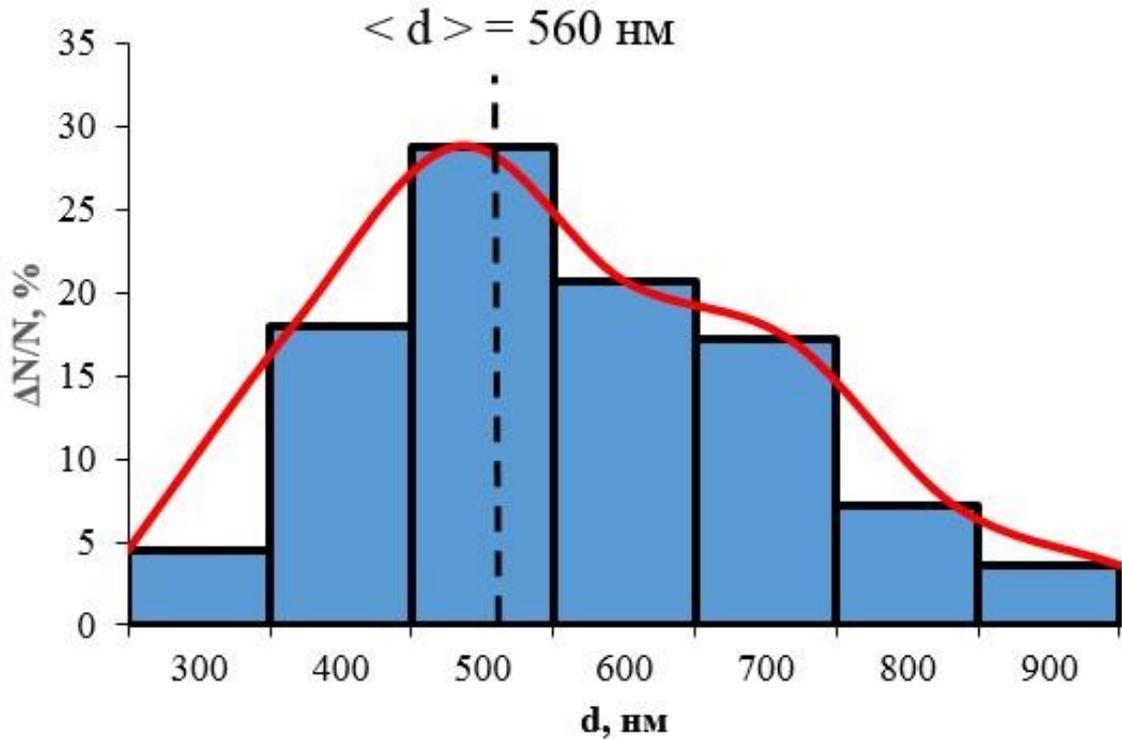


Рисунок 5.3. Частотное распределение размеров зерен БЗР-сплава, синтезированного методом сплэтинга; показан средний размер зерна, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 51$ нм.

Рис. 5.4 демонстрирует типичные электронномикроскопические изображения на просвет исходного БЗР сплава. СМК зеренная структура, представленная на рис. 5.4 а, в согласии с изображениями на рис. 5.2, имеет четко определенные неравновесные выпукло-вогнутые границы с явно выраженным контрастом, типичным для гетерогенного фазового расслоения. На изображении ряда зерен также визуализируется внутризеренный контраст типа ряби или твида, усиливающийся или погасающий в зависимости от дифракционных условий, варьируемых при наклоне образца в гониометре (см. рис. 5.4 а – г). По данным расшифровки микроэлектроннограмм, приведенных на вставках рис. 5.4, сплав имеет ОЦК структуру, что согласуется с данными РФСА, вместе с тем сверхструктурные отражения указывает на наличие В2-сверхструктуры в сплаве.

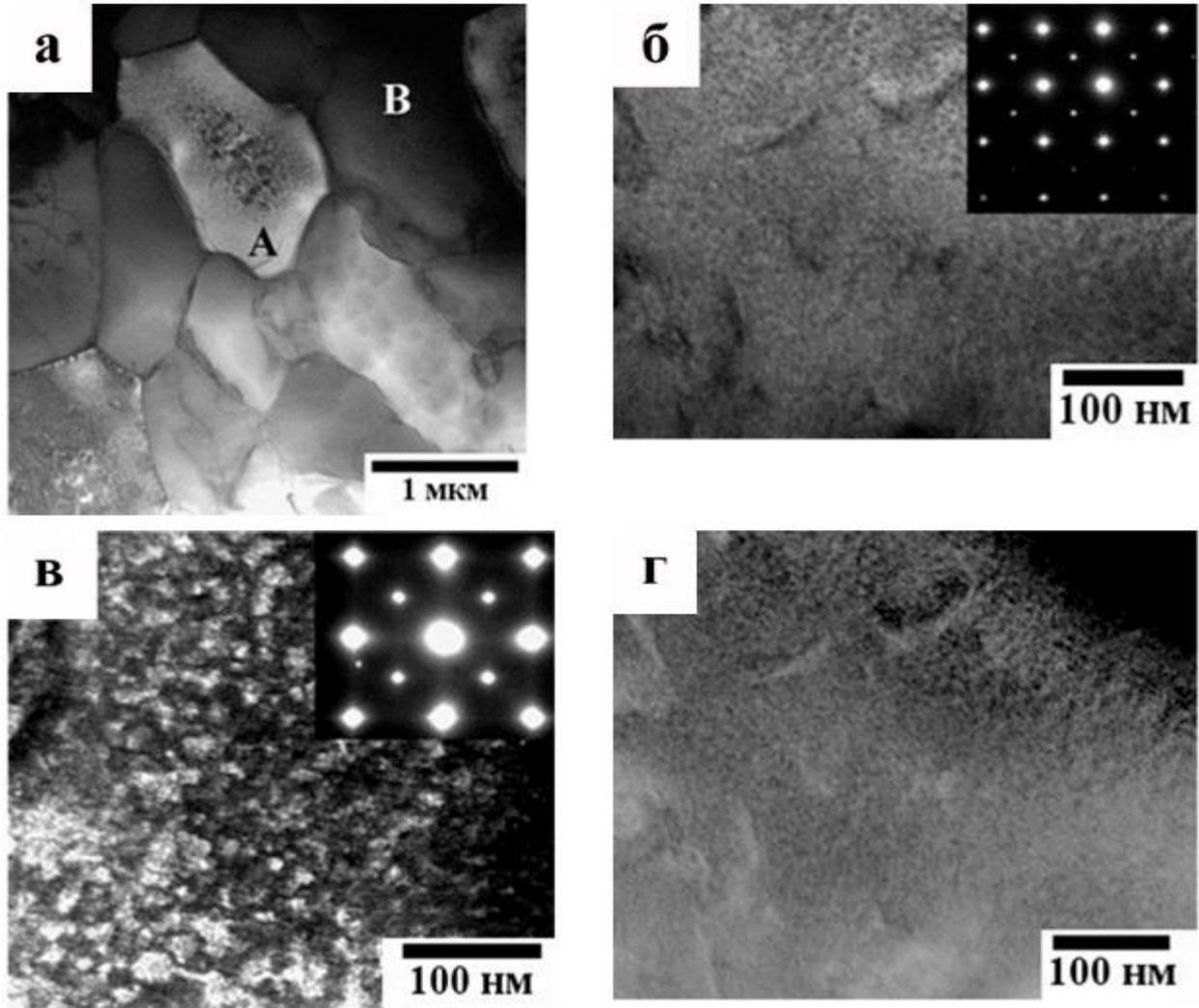


Рисунок 4.3. Типичные электронномикроскопические изображения, полученные методом ПЭМ, светло – (а, б) и темнопольные (в – область А, в рефлексе 100_{B2} , г – область В, в рефлексе 110_{B2}), БЗР-сплава $AlCrFeCoNiCu$ и микроэлектроннограммы (на вставках), соответствующие оси зоны (о.з.) отражающих плоскостей $[001]_{B2}$.

На темнопольных изображениях в рефлексах В2-фазы, структурном (рис. 5.4 г) и сверхструктурном (рис. 5.4 в), видна неравномерно атомноупорядоченная и, очевидно, неоднородная по химическому составу нанодоменная субструктура со средним размером отдельных доменов в несколько нанометров. Присутствие твидового контраста деформационного происхождения на светлопольном (рис. 5.4 б) и темнопольном, в структурном рефлексе типа 110_{B2} (рис. 5.4 г), изображениях это дополнительно подтверждает, свидетельствуя также о когерентном характере сопряжения нанодоменов по антифазным доменным границам. Информацию о виде преобладающих коротковолновых и длинноволновых атомных смещений и когерентных деформаций дают тяжи диффузного рассеяния, проходящие через ненулевой рефлекс на микроэлектроннограммах вдоль направлений $\langle 110 \rangle^*$, тогда как сателлиты типа $(1/8-1/10) \langle 110 \rangle^*$ указывают на существование модулированной нанодоменной, с периодом ~ 2 нм, субструктуры в БЗР сплаве (см. вставки на рис. 5.4 б, в).

УМЗ структура в БЗР сплаве сохраняется и после его отжига при 550 и 600 °С (см. рис. 5.5-5.7). Соответствующие микроэлектронограммы приведены на вставках к рис. 5.5 и 5.6 и их анализ показывает, что в сплаве имеет место атомное упорядочение по В2-типу и нанодоменная модуляция (с несколько большим, примерно вдвое, периодом). По-прежнему неоднородным по объему зерна остается дифракционный контраст на электронномикроскопических изображениях. Элементы контраста от наночастиц имеют равноосную форму для БЗР сплава после отжига 550 °С, 2 ч (рис. 5.5) и постепенно переходят в контраст, ориентированный вдоль $\{110\}_{\text{В2}}$, после отжига 550 °С, 5 ч и 600 °С, 2 ч (рис. 5.6, 5.7). Картина в виде фрагментированного полосчатого контраста на изображениях БЗР сплава особенно выражена после отжига 600 °С, 2 ч (рис 5.7). В этом случае субструктура сплава, по-видимому, начинает приближаться к структуре исходного литого сплава [123]. Размер большинства выделяющихся частиц, как сферических, так и пластинчатых, не превышает 20 - 30 нм после отжига при 550 °С, длина последних – 200 – 300 нм после отжига 600 °С, 2 ч.

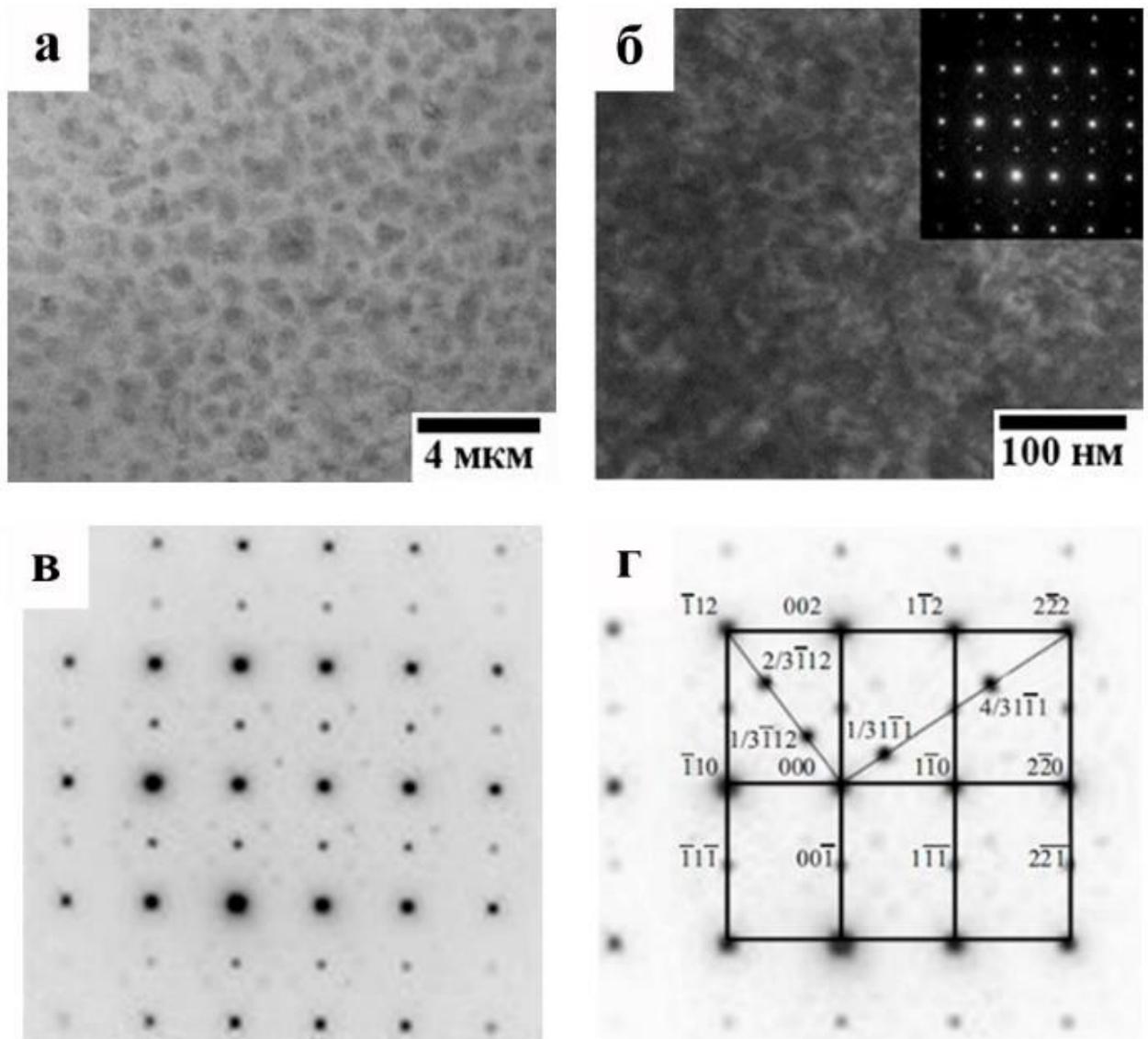


Рисунок 5.5. Типичные электронномикроскопические изображения методом ПЭМ, светло – (а) и темнопольное (б, в рефлексе 110_{B2}), БЗР-сплава $AlCrFeCoNiCu$ после отжига $550\text{ }^{\circ}C$, 2 ч и соответствующие микроэлектроннограммы, о.з. $[110]_{B2}$ (в и на вставке) со схемой расшифровки (г).

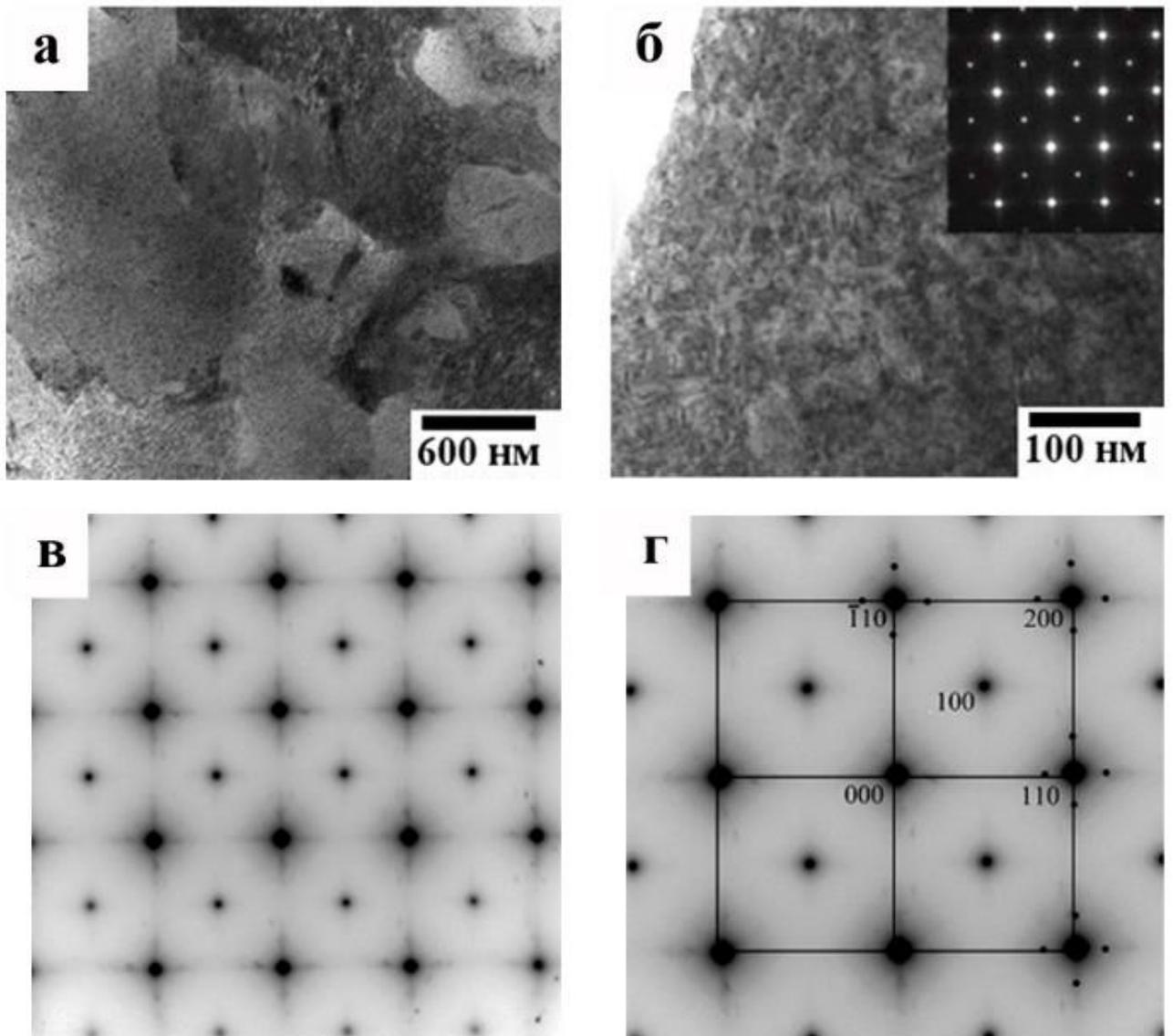


Рисунок 5.6. Типичные электронномикроскопические изображения методом ПЭМ БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после отжига 550 °С, 5 ч (а, б) и микроэлектронogramмы с о.з. $[001]_{B2}$ (на вставке рис. б, в, г) со схемой расшифровки.

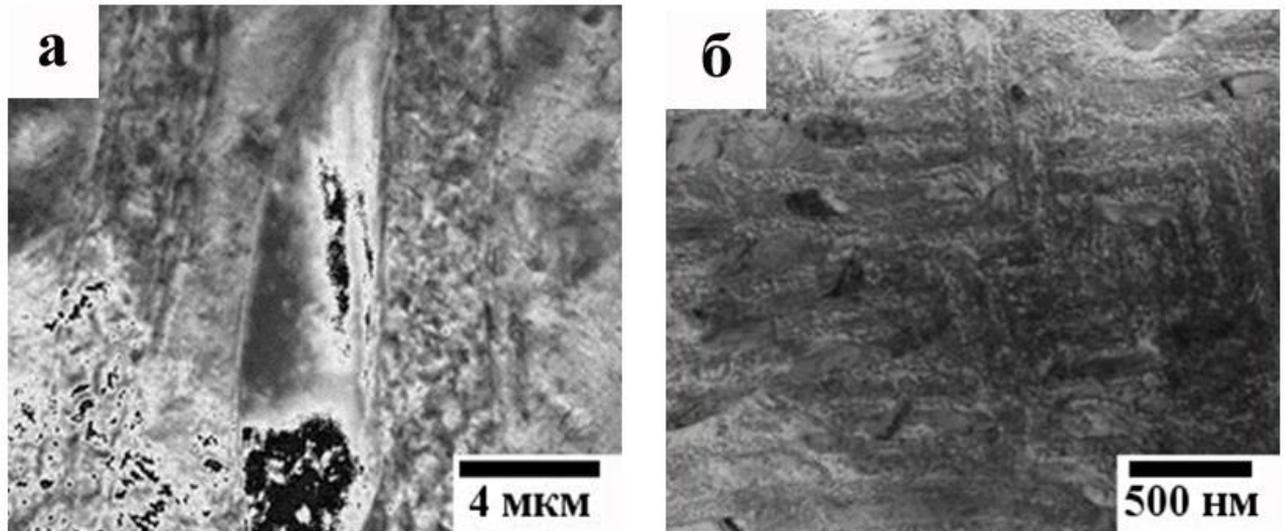


Рисунок 5.7. Типичные электронномикроскопические изображения методом ПЭМ, светло- (а) и темнопольное (б – в рефлексе 110_{B2}), БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после отжига 600 °С, 2 ч.

На микроэлектроннограммах сплава после отжига, расшифрованных в представлении B2-ОЦК-структуры с параметром аоцк, близким 0.288 нм, всегда наблюдается ряд диффузных эффектов. На микроэлектроннограммах, отвечающих кубическим сечениям обратной решетки, о. з. $\langle 100 \rangle_{\text{ОЦК}}$, присутствовали тяжи диффузного рассеяния, проходящие через ненулевой рефлекс вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle^*$, на которых располагаются четверки эквидистантных сателлитов (первого типа), как и в случае исходного БЗР-сплава (см. типичный пример на рис. 5.6). На электронограммах с о. з. $\langle 110 \rangle_{\text{ОЦК}}$ часто наблюдаются диффузные сателлиты второго типа: $1/3 \langle 112 \rangle^*$, $1/3 \langle 111 \rangle^*$, $2/3 \langle 111 \rangle^*$. Если наша интерпретация сателлитов типа $1/n \langle 110 \rangle^*$, как уже отмечалось, отождествляет их появление с нанодоменной модулированной субструктурой, то сателлиты второго типа (см. рис. 5.5) могут быть связаны со структурной нестабильностью по типу ω -подобных смещений ОЦК-фазы [127] или по типу другой метастабильной фазы Ni_2Al , часто наблюдаемой в сплавах системы B2-Ni-Al [128, 129].

5.2 Фазовый и химический состав и свойства сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом сплэтинга

Сведения по химическому составу частиц фаз, полученные при ПЭМ с использованием рентгеновской ЭДС с локальностью анализируемого объема в латеральном сечении ~ 10 нм, приведены в таблицах 5.3 – 5.5 (неопределенность измерений концентраций в этих экспериментах не лучше 2-3%, поэтому наши данные округлены до целых значений процентов). При рассмотрении полученных результатов, прежде всего, отметим, что после разных термообработок в БЗР сплаве обнаружен различный фазовый и химический состав. После отжига 550 °С, 2 ч идентифицируется атомно неупорядоченная A2-матрица, несколько обогащенная Fe,

Co и Ni, и B2-фаза в виде равноосных наночастиц 10 – 20 нм на основе многокомпонентного твердого раствора Cu-Ni-Co-Al, обогащенного медью до 40 ат. % (см. табл. 5.3). После отжига 550 °С, 5 ч также присутствуют матрица, несколько обогащенная Fe и Co, и частицы уже двух нанофаз: первой, обогащенной медью до 40 ат. % B2-фазы на основе многокомпонентного твердого раствора Cu-Ni-Co-Fe-Al, и второй, очевидно, неупорядоченной A2-фазы [123], твердый раствор которой обогащен Cr, Fe, Co и, напротив, обеднен Ni, Al, Cu (см. табл. 5.4).

Таблица 5.3. Элементный и фазовый состав БЗР эквиатомного сплава после нагрева до 550 °С и выдержки в течение двух часов по данным ЭДС ПЭМ

Химический элемент	A2-Матрица		B2-Cu-Ni-Co-Fe-Al	
	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %
Al	7	13	5	10
Cr	14	16	10	11
Fe	20	19	12	12
Co	22	20	13	12
Ni	19	17	14	14
Cu	18	15	46	41
Всего	100	100	100	100

Таблица 5.4. Элементный и фазовый состав БЗР эквиатомного сплава после нагрева до 550 °С и выдержки в течение 5 часов по данным ЭДС ПЭМ

Химический элемент	A2-Матрица		B2-Cu-Ni-Co-Fe-Al		A2-Cr-Fe-Co	
	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %
Al	8	16	6	12	7	13
Cr	16	16	9	10	25	25
Fe	20	18	12	12	23	21
Co	21	19	12	12	22	20
Ni	18	16	14	13	15	14
Cu	17	15	47	41	8	7
Всего	100	100	100	100	100	100

Наконец, после отжига 600 °С, 2 ч в сплаве определяются следующие фазы: пластинчатая, обогащенная медью уже до 75 ат. % B2-фаза на основе твердого раствора Cu-Ni-Al, A2-фаза, более светлая по контрасту, твердый раствор которой еще больше обогащен Cr (до 35 ат. %), Fe (до 30 ат. %), Co (до 22 ат. %) и, напротив, заметно обеднен Ni, Al, Cu, и, наконец, нанофаза равноосной формы размером 20 – 30 нм на основе B2-Ni-Al-Co, твердый раствор которой содержит также Fe, Cu и Cr (см. табл. 5.5). Поскольку в данных экспериментах трудно исключить возможность попадания в область зондирования элементного состава наряду с анализируемыми наночастицами других выделяющихся фаз, данное обстоятельство может несколько исказить количественные результаты об их химическом составе.

Таблица 5.5. Элементный и фазовый состав БЗР эквиатомного сплава после нагрева до 600 °С и выдержки в течение двух часов по данным ЭДС ПЭМ

Химический элемент	B2-Cu-Ni-Al		A2-Cr-Fe-Co		B2-Ni-Al-Co-Fe	
	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %	Масс. %	Ат. %
Al	6	12	2	4	14	26
Cr	1	1	33	35	4	3
Fe	2	2	31	30	14	12
Co	2	2	24	22	21	19
Ni	8	8	7	7	35	30
Cu	81	75	3	2	12	10
Всего	100	100	100	100	100	100

Значения модулей упругости E , твердости HV при nanoиндентации и ползучести $CT1$ и их зависимость от времени отжига при 550 °С демонстрируют рис. 5.8, 5.9 и табл. 5.6. Для сравнения в табл. 5.6 приведены свойства исходного литого сплава-прототипа, из которой следует, что для литого сплава упругий модуль гораздо выше, чем для БЗР. Этот результат не является неожиданным, поскольку микроструктура и фазовый состав испытывавшего распав литого сплава существенно отличается своим более равновесным многофазным состоянием, обеспечивающим большие значения твердости, прочности и упругих свойств. Однако, отжиг БЗР-сплава приводит к заметному росту модуля упругости и, особенно, твердости, значения которой уже стали в 1.5-2.0 раза выше, чем у литого или БЗР сплава. В этом случае существенно уменьшилась и ползучесть сплава, что, по-видимому, коррелирует и обусловлено его упрочнением (рис. 5.8).

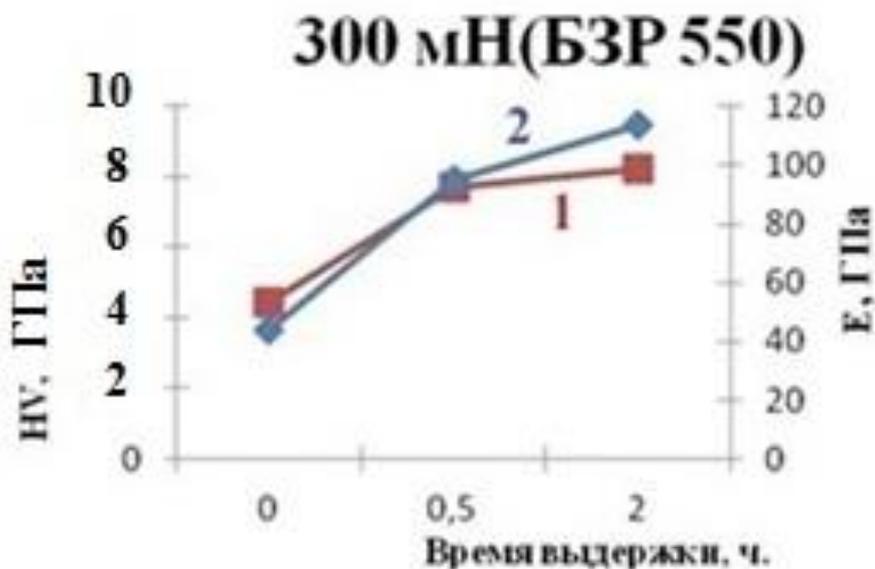


Рисунок 5.8. Зависимость твердости (HV , кривая 1) и модуля упругости (E , кривая 2) БЗР-сплава от времени отжига при 550 °С при нагрузке 300 мН.

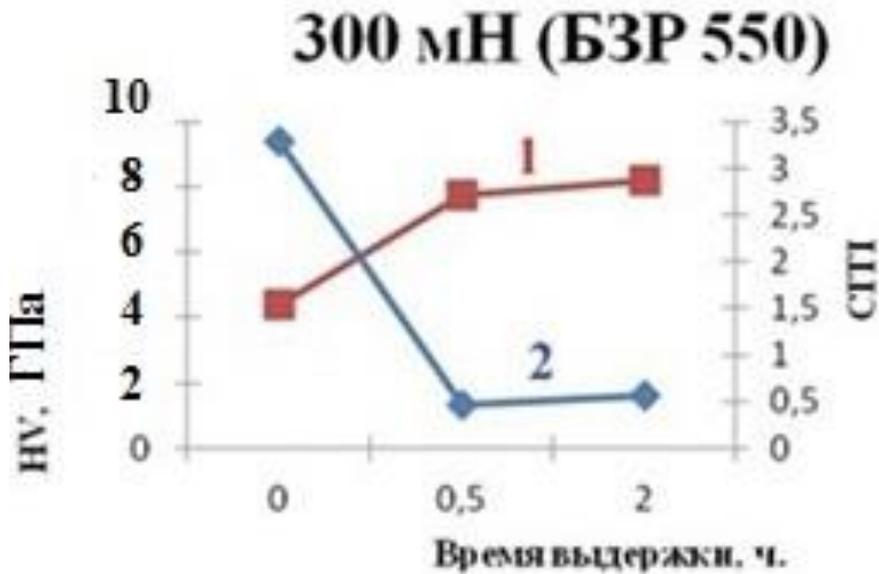


Рисунок 5.9. Зависимость твердости (HV, кривая 1) и ползучести (в условных ед. СИТ, кривая 2) БЗР-сплава от времени отжига при 550 °C при нагрузке 300 мН.

Таблица 5.6. Значения твердости и упругого модуля при наноиндентации литого и БЗР (сплэтинг)-сплавов при нагрузке 300 мН

Свойства \ Состояние сплава	Литой	БЗР	БЗР + 550 °C, 0,5 ч	БЗР + 550 °C, 2 ч
Твердость, HV, ГПа	5,3	4,5	8,0	8,1
Модуль упругости, E, ГПа	180	40	95	115

Наконец, на рис. 5.10 представлена зависимость электросопротивления БЗР-сплава (метод сплэтинга) при циклическом изменении температуры, начиная от комнатной (RT) до 300, 400, 500, 650 °C с промежуточными измерениями при охлаждении до RT. Ее анализ показывает циклические изменения электросопротивления в термоциклах “нагрев-охлаждение” с постепенным снижением величины электросопротивления по мере изменения структуры и фазового состава сплава в более равновесное состояние в процессе распада пересыщенного твердого многокомпонентного раствора при отжиге.

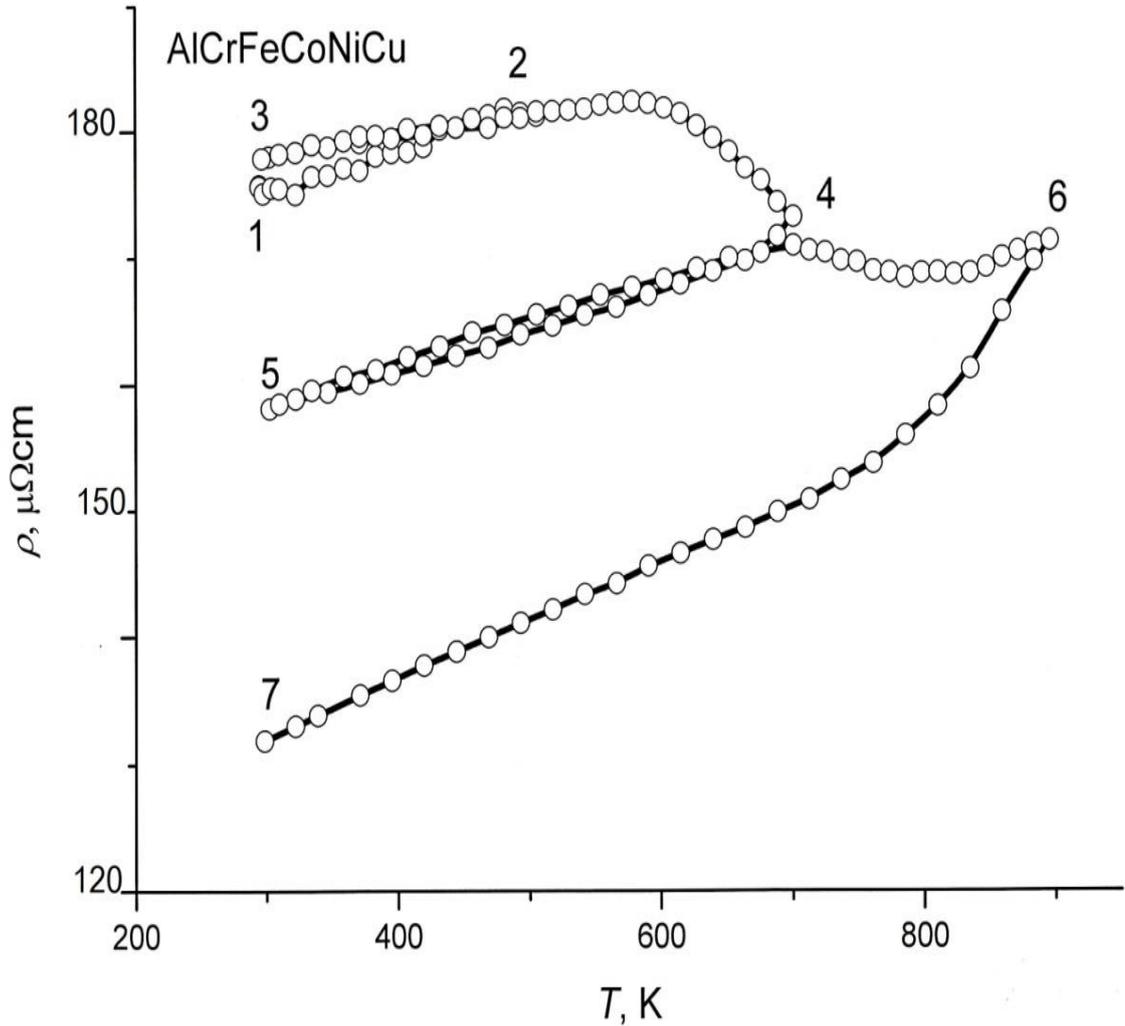


Рисунок 5.10. Зависимость электросопротивления $\rho(T)$ БЗР(методом сплэтинга)-сплава при циклическом изменении температуры $RT \rightarrow 300^\circ\text{C} \rightarrow RT \rightarrow 400^\circ\text{C} \rightarrow RT \rightarrow 500^\circ\text{C} \rightarrow RT \rightarrow 650^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева и охлаждения ~ 2 град/мин.

5.3 Особенности распада сплавов AlCrFeCoNiCu, быстрозакаленных методом сплэтинга

Важно отметить, что даже в литом, закаленном со скоростью 10 К/с высокоэнтропийном сплаве сохраняется высоконеравновесное, но неоднородное структурно-фазовое состояние [123]. Как уже отмечалось, при изучении литого сплава данного состава [123], действительно, было установлено, что при затвердевании и последующем охлаждении со скоростью 10 К/с в образовавшихся вначале ОЦК-дендритах и междендритных ГЦК-областях произошел распад с выделением шести кубических фаз (A_2 , B_2 , L_{12}) различного состава и морфологии. В основном выделившиеся фазы отличал наноразмерный масштаб, наличие в них многокомпонентного химического состава, выраженная периодическая модуляция с чередованием фаз и,

следовательно, химического состава по объему сплава. Кубические фазы, обогащенные Cu-Ni-Al или на основе Ni-Al-Co, являются атомноупорядоченными, а фаза на основе Cr-Fe-Co атомно неупорядочена. Не удалось предотвратить полностью распад пересыщенного твердого раствора в сплаве и БЗР спиннингванием.

В настоящей главе впервые было выполнено систематическое исследование структурных фазовых превращений, происходящих в данном высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu при сверхбыстрой закалке из расплава по методу сплэтинга и последующих термообработках. Высокая скорость охлаждения сплава ($\sim 10^6$ К/с) при БЗР по методу сплэтинга позволила обеспечить предотвращение возможного распада и фиксацию пересыщенного твердого раствора в сплаве.

Было установлено, что в БЗР-сплаве формируется ультрамелкозернистая структура, а дендриты не были обнаружены. В исходном БЗР-сплаве с ОЦК-структурой обнаружено наличие нанодоменного дальнего порядка по типу В2, прежде всего методом микродифракции электронов (рис. 5.4). Рентгенодифрактометрически определилась ОЦК-структура (А2-типа) сплава ($a=0.288$ нм), сверхструктурные отражения не были зафиксированы. Судя по данным ПЭМ, в ОЦК-матрице БЗР-сплава сформировалась нанодоменная В2-сверхструктура и, как мы считаем, по-видимому, состоялась начальная стадия атомного упорядочения сплава, по возможным гомогенному и гетерогенному механизмам. Локальный элементный анализ методом рентгеновской ЭДС из-за недостаточного разрешения не выявил каких-либо локальных изменений элементного состава (табл. 5.2). Здесь еще следует отметить, что по избирательной химической травимости и особенностям контраста на изображениях, фиксируемым методами РЭМ и ПЭМ, можно сделать вывод о некотором гетерогенном обогащении границ зерен химическими элементами, прежде всего, с наименьшим и наибольшим химическим номером. Их локализация по границам явно различается. Судя по наблюдениям сплошных более светлых полос контраста вдоль границ зерен, наиболее легкие химические элементы (прежде всего, видимо, алюминий) образуют сплошные приграничные слои. Тогда как более тяжелые металлы (скорее всего медь) могут локализоваться на границах дискретными областями и наблюдаться в виде более темных пятен контраста в “белых” оболочках (рис. 5.2). Гомогенный распад прогрессирует при отжиге БЗР-сплава.

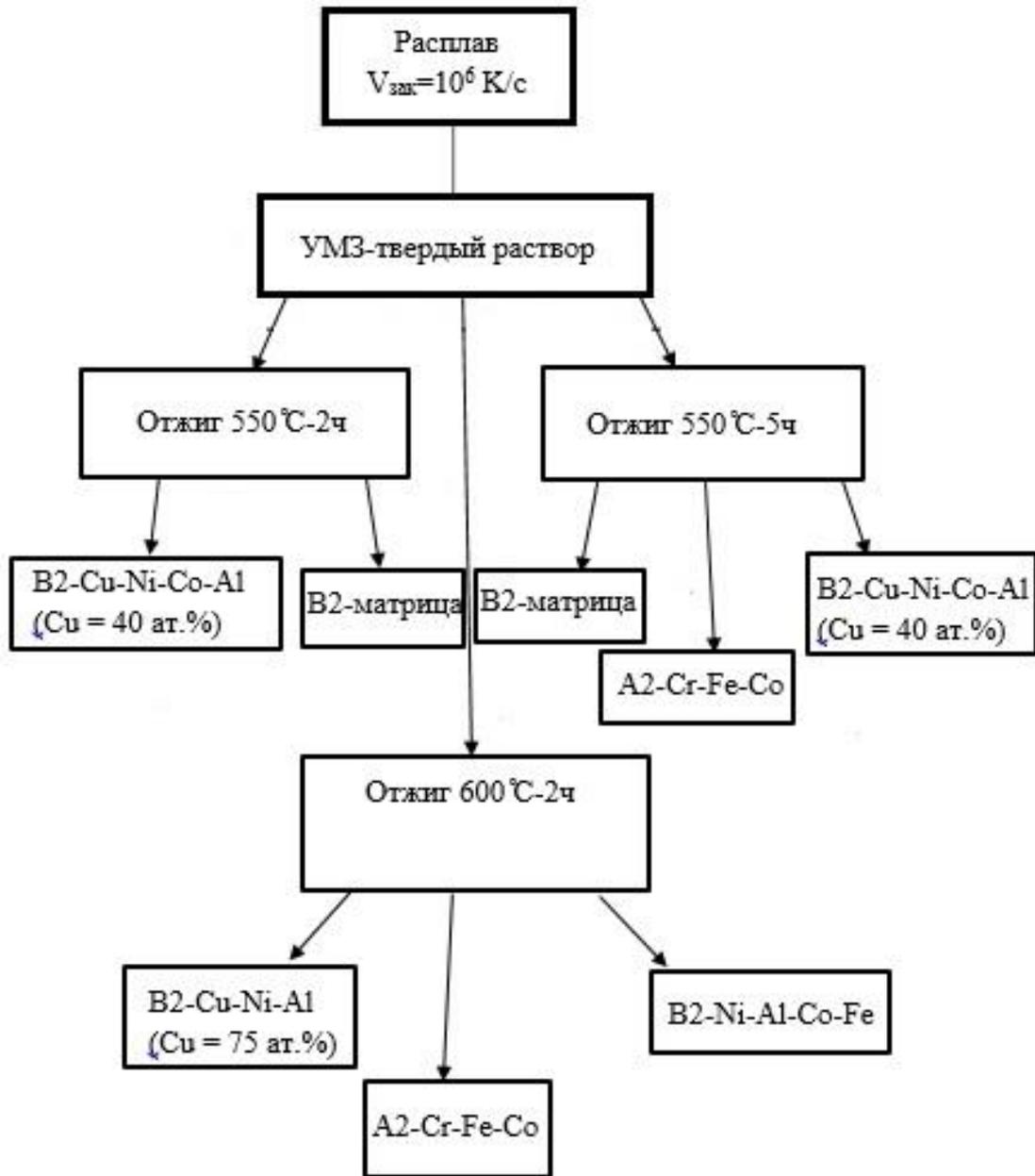


Рисунок 5.11. Схема распада БЗР – сплава AlCrFeCoNiCu, полученного сплэтингом.

На рис. 5.11 представлена обобщенная схема распада, построенная нами по результатам исследования исходного БЗР-сплава (сплэтинг) и после изотермических отжигов при 550 и 600 °C. Обнаружено, что все ранее перечисленные особенности структурного и фазового состояния БЗР-сплава заметно прогрессируют в процессе отжига при 550 и 600 °C. Их основными признаками являются:

- постепенное со временем отжига образование некоторого небольшого числа кристаллических многокомпонентных фаз (в данном случае трех), достаточно однородно распределенных в объеме сплава. Сначала (при 550 °C) первой образуется, обогащенная медью, затем фиксируется вторая фаза, обогащенная элементами Cr, Fe и Co, по которым прежде всего обедняется первая фаза (на медной основе);

- фиксируемое появление после 2-х часового отжига при 600 °С третьей фазы на основе системы В2-Ni-Al-Co и исчезновение идентификации собственно самой матрицы, химический состав которой был бы близок исходному;

- образование фаз с простыми кубическими структурными типами, как атомноупорядоченными (по типу В2), так и разупорядоченными (А2);

- наноразмерный масштаб фаз и преобладание изотропных (равноосных) или среднеанизотропных (кубоидно-пластинчатых) морфологических форм при однородном пространственном расположении всех нанофаз;

- наномодулированный характер распределения химического состава и собственно нанофаз;

- реализация рациональных размерно-ориентационных соотношений фаз и, по-видимому, преимущественно когерентного характера их межфазного сопряжения, что прежде всего следует из электронномикроскопических исследований.

В заключение, возвращаясь к первоначальной постановке проблемы [35], отметим, что, вопреки возможным прогнозам и несмотря на использование для синтеза данного высокоэнтропийного сплава технологии сверхбыстрой закалки расплава, в исследуемом сплаве, в отличие, например, от ряда обычных низкоэнтропийных среднелегированных интерметаллических сплавов [130, 131], не удалось получить ни аморфное, ни даже нанокристаллическое структурное состояние частично или полностью атомноразупорядоченное, со случайным распределением по узлам кристаллической решетки химических элементов. Вместе с тем, после БЗР сплэтингом сплав с ультрамелкозернистой структурой практически находится в частично атомноупорядоченном мультинанодоменном А2/В2 структурном состоянии пересыщенного твердого раствора (см. табл. 5.2). Его отжиг при температурах 550 °С и 600 °С позволил установить, что первой низкотемпературной фазой, выделяющейся при отжиге 550 °С, 2 ч, является обогащенная (до 40 ат.%) медью метастабильная В2-фаза. Затем после 5 ч отжига при 500 °С уже фиксируется А2-фаза Cr-Fe-Co. Наконец, при более высоких температурах, начиная от 600 °С, образуется В2- фаза Ni-Al-Co. С учетом полученных результатов и известных в литературе данных [28, 30, 31, 38] может быть построена ТТТ-диаграмма (С-кривые) изотермического распада эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu (рис. 5.12).

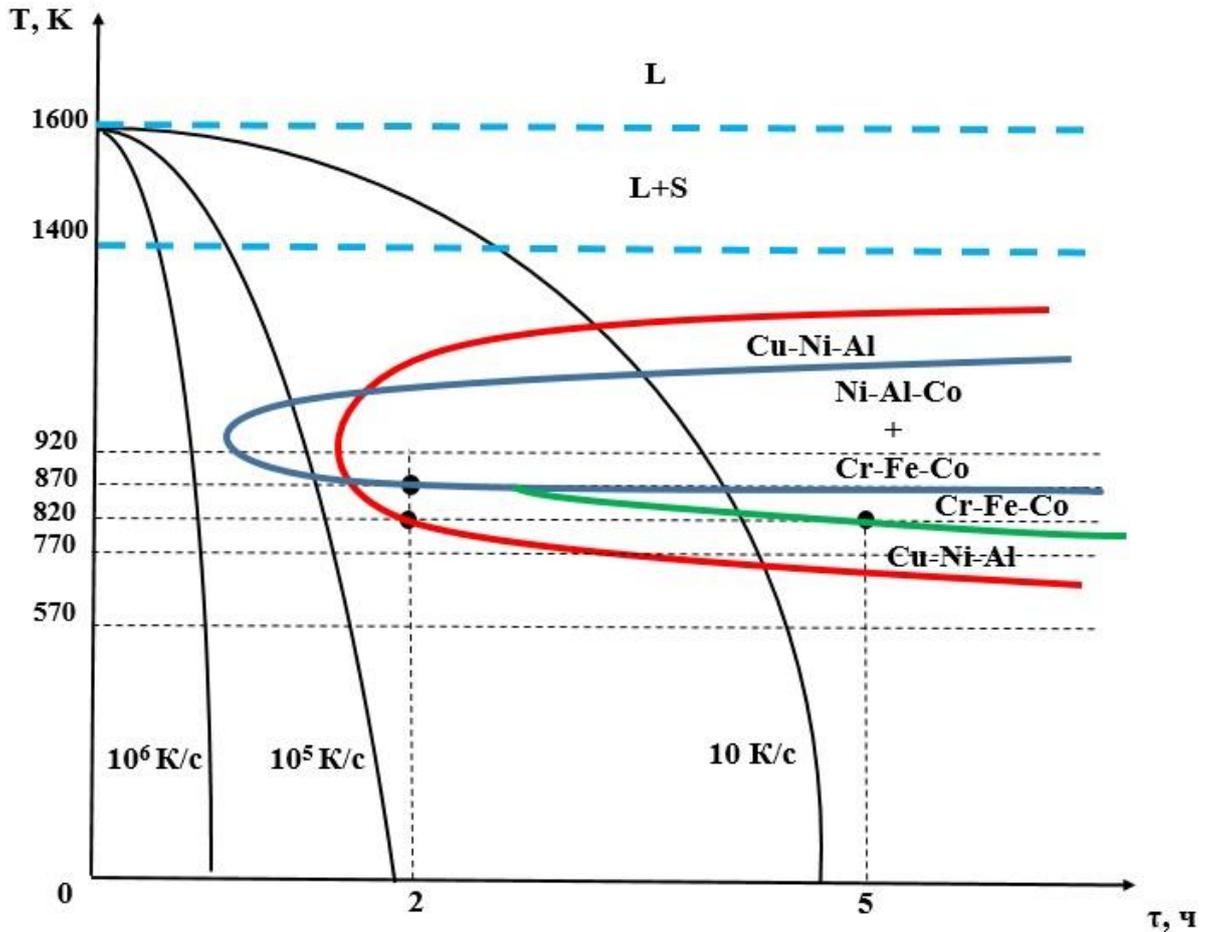


Рисунок 5.12. Диаграмма изотермического распада высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu (С-кривые или ТТТ-диаграммы).

Краткие выводы по главе 5

Основные наиболее важные результаты комплексных исследований структурных и фазовых превращений в шестикомпонентном высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu, синтезированном закалкой расплава по методу сплэттинга, полученные в данной главе, состоят в следующем:

1. При затвердевании в условиях сверхбыстрого охлаждения методом сплэттинга ($V_{\text{зак}} \approx 10^6 \text{ K/c}$) в сплаве произошло формирование однородной ультрамелкозернистой ОЦК(A2)-структуры без образования дендритов. Средний размер зерна составил 560 нм.

2. Обнаружено, что основное структурно-фазовое состояние в ОЦК-сплаве после БЗР характеризуется наличием нанодоменного дальнего порядка по типу В2-сверхструктуры, модулированного с периодом $\sim 2 \text{ нм}$. Установить степень среднего дальнего порядка не представляется возможным из-за отсутствия сверхструктурных рентгеновских отражений. По наблюдаемым признакам контраста на электронномикроскопических изображениях можно заключить, что имеет место некоторое гетерогенное обогащение некоторыми химическими элементами межзеренных границ в виде сплошных и дискретных концентрационных сегрегаций,

и выделений, в основном, изоструктурных нанофаз. При этом экспериментально определяемый химический состав, средний с латеральной локальностью вплоть до ~ 10 нм, не отличается от номинального состава сплава и, следовательно, в сплаве зафиксирован пересыщенный частично атомноупорядоченный твердый раствор.

3. Выделившиеся в процессе двухчасового отжига при 550 и 600 °С фазы имеют наноразмерный масштаб, ОЦК атомноупорядоченную (B2) или неупорядоченную (A2) структуру, в основном равноосную, а затем при увеличении времени отжига при 550 °С (до 5 ч) или его температуры до 600 °С (при 2 ч отжига) сменяемую на кубоидно-пластинчатую морфологию, однородно распределены между собой и по объему сплава, обладают размерно-ориентационной и когерентной связью с матрицей и между собой, что следует из анализа микроэлектронограмм и ПЭМ-изображений.

4. Все нанофазы являются шестикомпонентными твердыми растворами и обогащены несколькими элементами на основе систем Cu-Ni-Co-Al, Cr-Fe-Co, Ni-Al-Co-Fe, что сопровождается выраженной нанопериодичностью элементного и фазового состава по объему сплава. Это хорошо подтверждается данными, полученными на сплаве методами просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции электронов и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии.

5. Установлена термокинетическая последовательность распада пересыщенного раствора БЗР-сплава: при 550 °С выделяется первой обогащенная медью (до 40 ат.%) фаза, затем обогащенная на основе Cr-Fe-Co. При более высокой температуре отжига, начиная от 600 °С – 2ч, образуется атомноупорядоченная B2-фаза, обогащенная по системе Ni-Al-Co.

6. При повышении длительности и температуры отжига обособление фаз как по химическому составу, так и по форме и размерам прогрессирует. В сплаве после отжига 650 °С-2 ч рентгенографически обнаружены также следы ГЦК(A1)-фазы с параметром $a=0.365$ нм, по-видимому, на медной основе.

7. Отжиг при 550 °С приводит к заметному (в 1.5 – 2 раза) росту модуля упругости и, особенно, твердости, что сопровождается существенным (в 7 раз) снижением ползучести БЗР-сплава.

Глава 6 Влияние мегапластической деформации кручением под высоким давлением на микроструктуру и фазовый состав высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu

В главах 3-5 были исследованы микроструктура, фазовый и химический состав высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu в литом состоянии после закалки со скоростью $10, 10^5-10^6, 10^6-10^7$ К/с. Для данных сплавов типичной являлась ультрамелкозернистая структура. БЗР подавляла образование дендритной субструктуры сплавов и задерживала их распад. В данной главе для получения нанокристаллического состояния в сплаве был применен метод мегапластической деформации (МПД) под давлением 6 ГПа. Число оборотов при МПД варьировались от 2 до 10. Образцы имели толщину 40 мкм (после БЗР спиннингованием) и диаметр 10 мм.

6.1 Фазовый состав БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД кручением

РФСА БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД кручением показало, что его двухфазное (ОЦК+ГЦК) состояние зависит от степени деформации (число оборотов n). На рис. 6.1 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов после МПД на 2 и 5 оборотов, а также после отжига при $300\text{ }^\circ\text{C}-2\text{ч}$ и $500\text{ }^\circ\text{C}-2\text{ч}$. По результатам расшифровки рентгенограмм уже после МПД на 2 оборота в сплаве количество ГЦК-фазы ($a_{\text{ГЦК}} \approx 0.364$ нм) существенно увеличивалось, а после 5 оборотов стало доминировать (см. рис. 6.1, кривые 1,2). Интересно также, что в сплаве, подвергнутом МПД на 5 оборотов, после отжига $300\text{ }^\circ\text{C}-2\text{ч}$ вновь возросло количество ОЦК-фазы ($a_{\text{ОЦК}} \approx 0.288$ нм), а еще большее, практически полное восстановление количества ОЦК-фазы произошло после $500\text{ }^\circ\text{C}-2\text{ч}$ (рис. 6.1, кривые 3,4).

Электронно-микроскопическое свето- и темнопольное исследование на просвет показало, что при МПД на 2 оборота и, особенно, на 5 оборотов произошло существенное измельчение зеренно-субзеренной структуры сплава, вплоть до наноразмерного масштаба (рис. 6.2). При этом микроэлектроннограммы приобретали кольцевой характер, а их расшифровки во всех случаях свидетельствовали о наличии ГЦК и ОЦК фаз (см. табл. 6.1, 6.2). Важно также отметить, что на микроэлектроннограммах в области малых углов дифракции наблюдались слабые диффузные эффекты, подобные сверхструктурным рефлексам для $B2$ - и $L1_2$ -сверхструктур, наблюдавшихся в изученных литых образцах.

Твердость сплава в 1.5 раза возросла по сравнению с твердостью исходного БЗР-сплава, достигнув 12 ГПа.

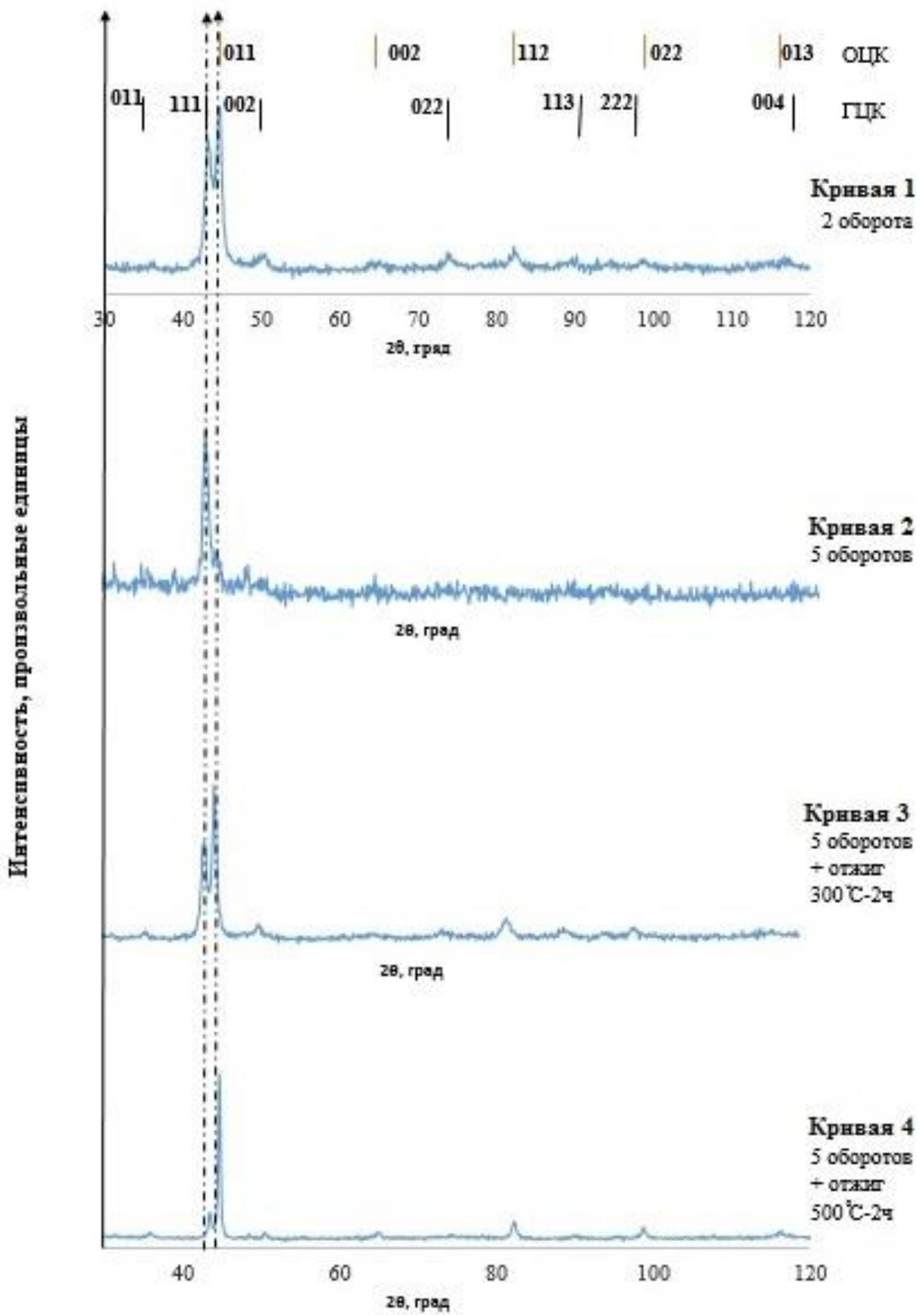


Рисунок 6.1. Рентгенограммы БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu (спиннинг) после МПД на 2 (кривая 1) и 5 оборотов (кривые 2, 3, 4).

Таблица 6.1. Расшифровка электронограммы на рисунке 6.2 (а)

№	$d_{\text{эксп, нм}}$	$d_{\text{табл ГЦК, нм}}$	ГЦК			$d_{\text{табл ОЦК, нм}}$	ОЦК		
			h	k	l		h	k	l
0	0.283	0.257	0	1	1	0.288	0	0	1
1	0.211	0.211	1	1	1	0.204	0	1	1
2	0.183	0.183	0	0	2				
3	0.148					0.144	0	0	2
4	0.130	0.129	0	2	2				
5	0.119					0.118	1	1	2
6	0.110	0.110	1	1	3				
7	0.106	0.105	2	2	2	0.102	0	2	2
8	0.091	0.91	0	0	4	0.091	0	1	3
9	0.082	0.082	0	2	4				
10	0.075	0.075	2	2	4	0.077	1	2	3

Таблица 6.2. Расшифровка электронограммы на рисунке 6.2 (в)

№	$d_{\text{эксп, нм}}$	$d_{\text{табл ГЦК, нм}}$	ГЦК			$d_{\text{табл ОЦК, нм}}$	ОЦК		
			h	k	l		h	k	l
0	0.290					0.288	0	0	1
1	0.210	0.210	1	1	1	0.204	0	1	1
2	0.188	0.182	0	0	2				
3	0.148					0.144	0	0	2
4	0.131	0.129	0	2	2				
5	0.120					0.118	1	1	2
6	0.112	0.110	1	1	3				
7	0.105	0.105	2	2	2	0.102	0	2	2
8	0.092	0.091	0	0	4	0.091	0	1	3
9	0.085	0.084	1	3	3				
10	0.082	0.081	0	2	4				
11	0.078					0.077	1	2	3
12	0.075	0.074	2	2	4				

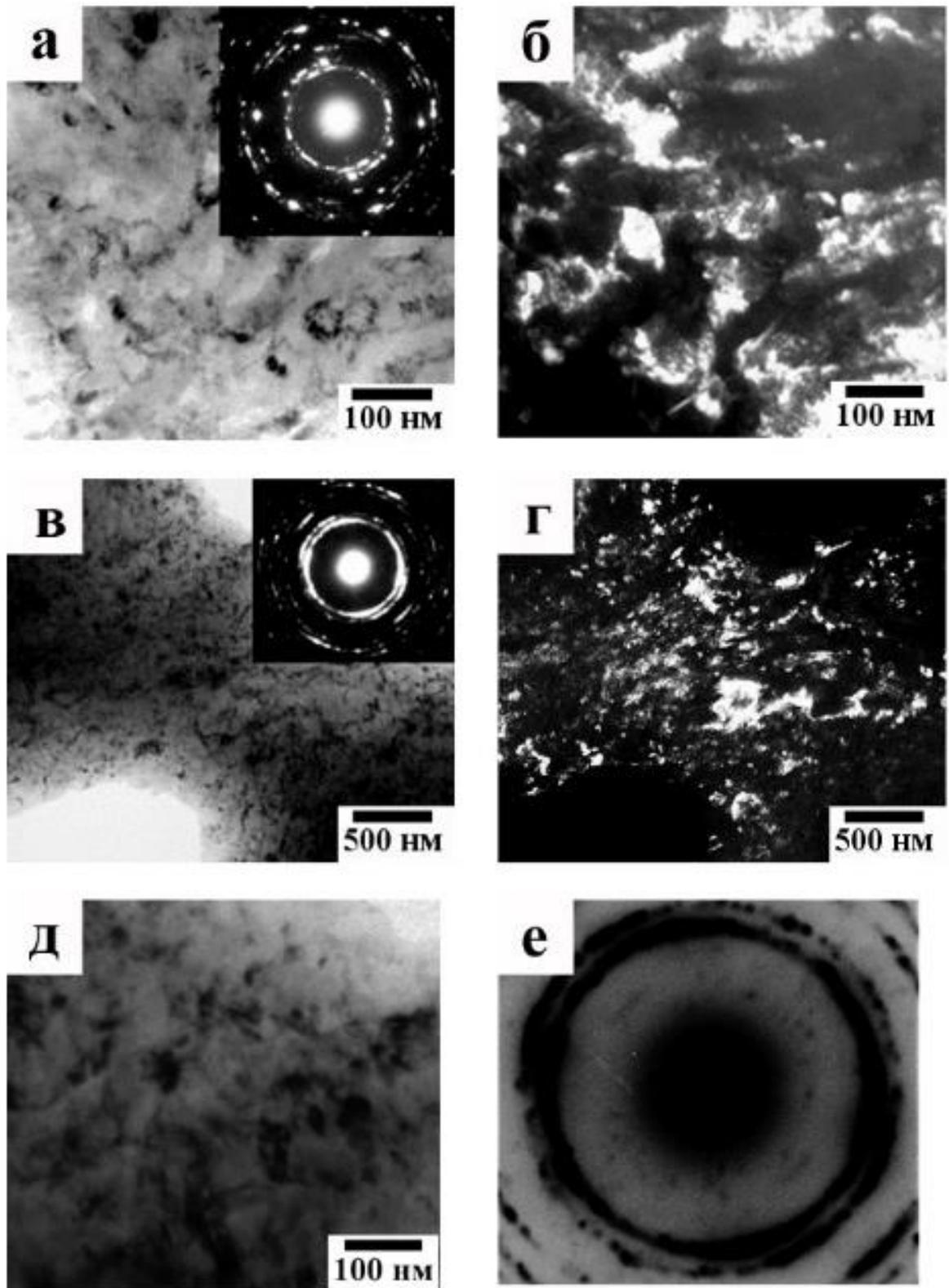


Рисунок 6.2. Типичные изображения микроструктуры, полученные методом ПЭМ, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 2 (а, б) и 5 (в, г, д, е) оборотов, а также соответствующие кольцевые микроэлектроннограммы на вставках и (е).

6.2 Локальный химический состав в сплаве после МПД (n=5 оборотов)

На рисунках 6.3-6.6 представлены ПЭМ-изображения и соответствующие им спектры ЭДС, а также и таблицы химического состава в отмеченных локальных объемах диаметром ~ 2 нм. Видно, что при образовании наноразмерных кристаллитов в сплаве при МПД произошло, во-первых, растворение имевшихся в исходном, полученном при БЗР-спиннинговании состоянии фаз, а, во-вторых, тем не менее сформировались многокомпонентные кластеры различных химических комбинаций. Так, по данным таблицы 6.3, на рис. 6.3 в области маркера O_1 имеют место кластеры состава $Cr_{19}Fe_{18}Co_{19}$ при заметном обеднении Cu. По данным табл. 6.4 кластеры $Cr_{27}Fe_{21}Co_{18}$ образуются при обеднении по Al, Ni и Cu. Иной тип кластеров демонстрирует рис. 6.5 и табл. 6.5: $Fe_{19}Co_{19}$ при близких к среднему значениях Cr, Ni, Cu и меньших – Al (~ 12 ат. %). Наконец, по данным рис. 6.6 и табл. 6.6 химический кластер содержит $Ni_{20}Co_{21}Fe_{20}$, а Al, Cr близки к средним при меди 6 ат. %.

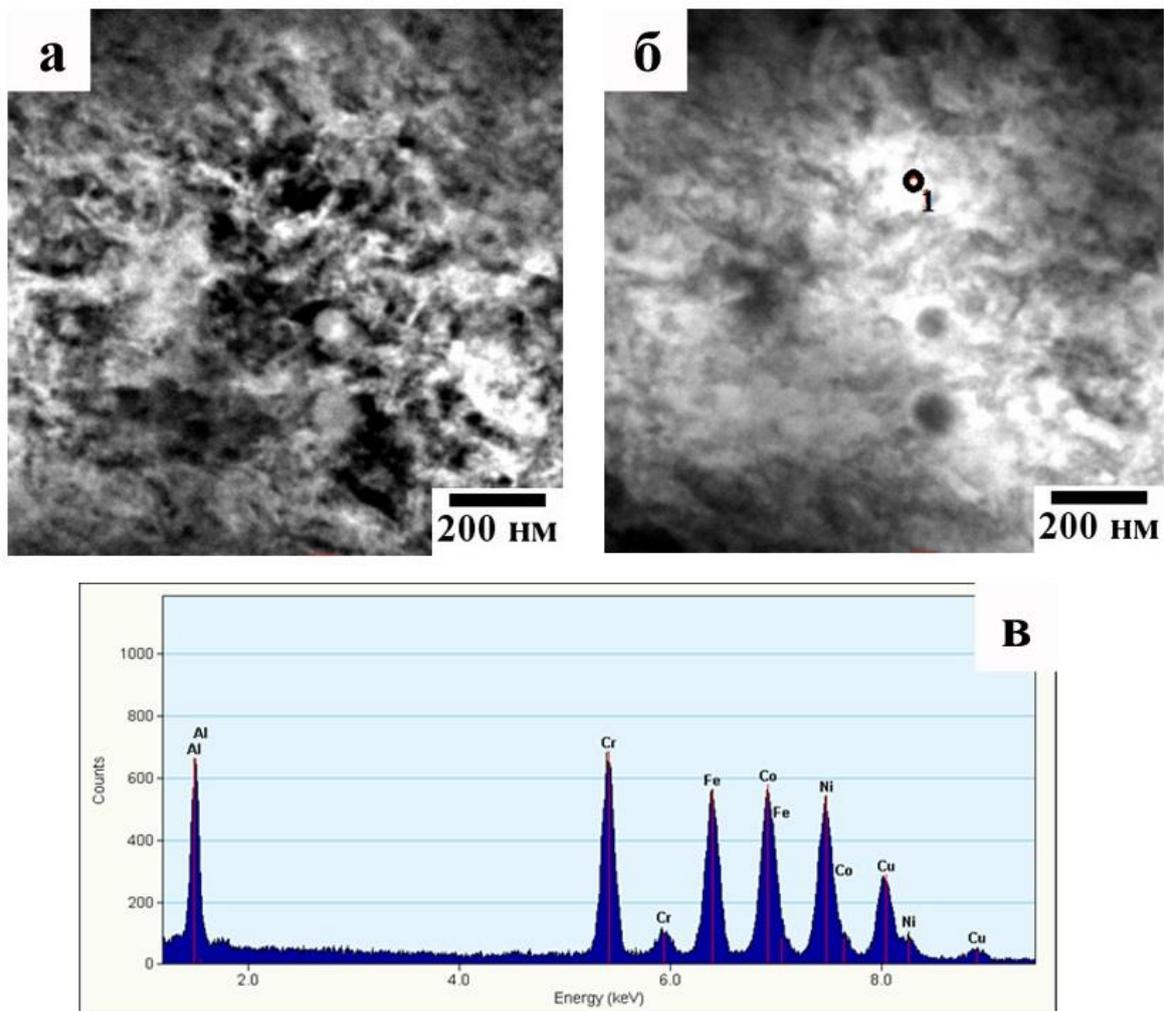


Рисунок 6.3. ПЭМ-изображения, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов (а, б) и соответствующий им ЭДС (в).

Таблица 6.3. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.3

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	9.1	17.5
Cr	19.1	19.1
Fe	19.3	17.9
Co	21.8	19.2
Ni	18.9	16.7
Cu	11.8	9.6

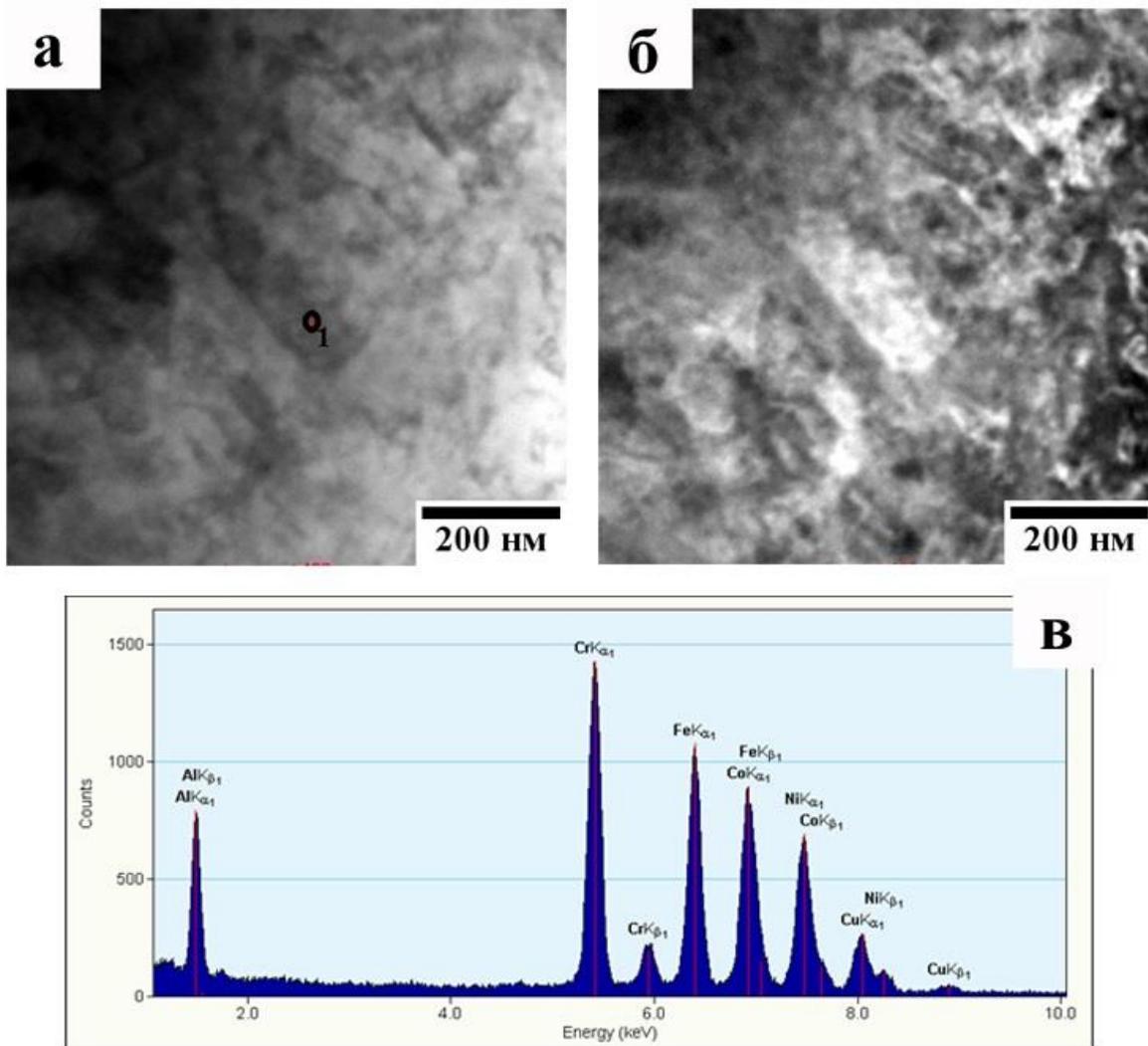


Рисунок 6.4. ПЭМ-изображения, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов (а, б) и соответствующий им ЭДС (в).

Таблица 6.4. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.4

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	7.2	14.0
Cr	26.8	26.9
Fe	22.3	20.9
Co	20.7	18.3
Ni	16.2	14.4
Cu	6.8	5.5

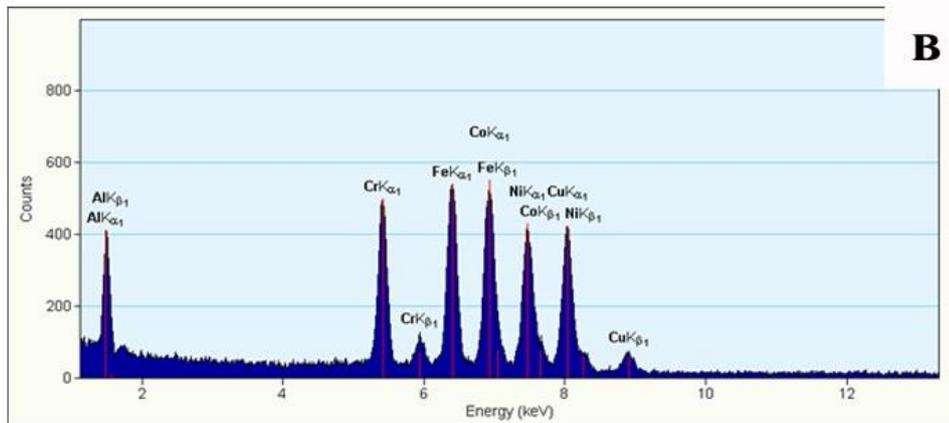
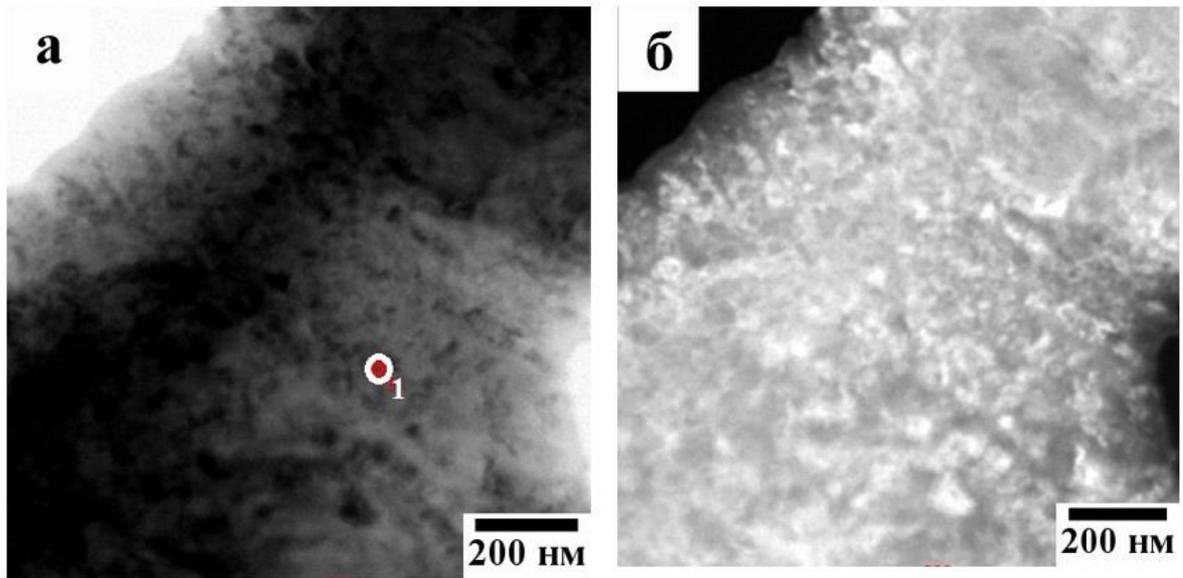


Рисунок 6.5. ПЭМ-изображения, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов (а, б) и соответствующий им ЭДС (в).

Таблица 6.5. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.5

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	5.9	12.0
Cr	16.2	16.8
Fe	19.4	18.8
Co	20.8	19.1
Ni	18.5	17.0
Cu	19.2	16.3

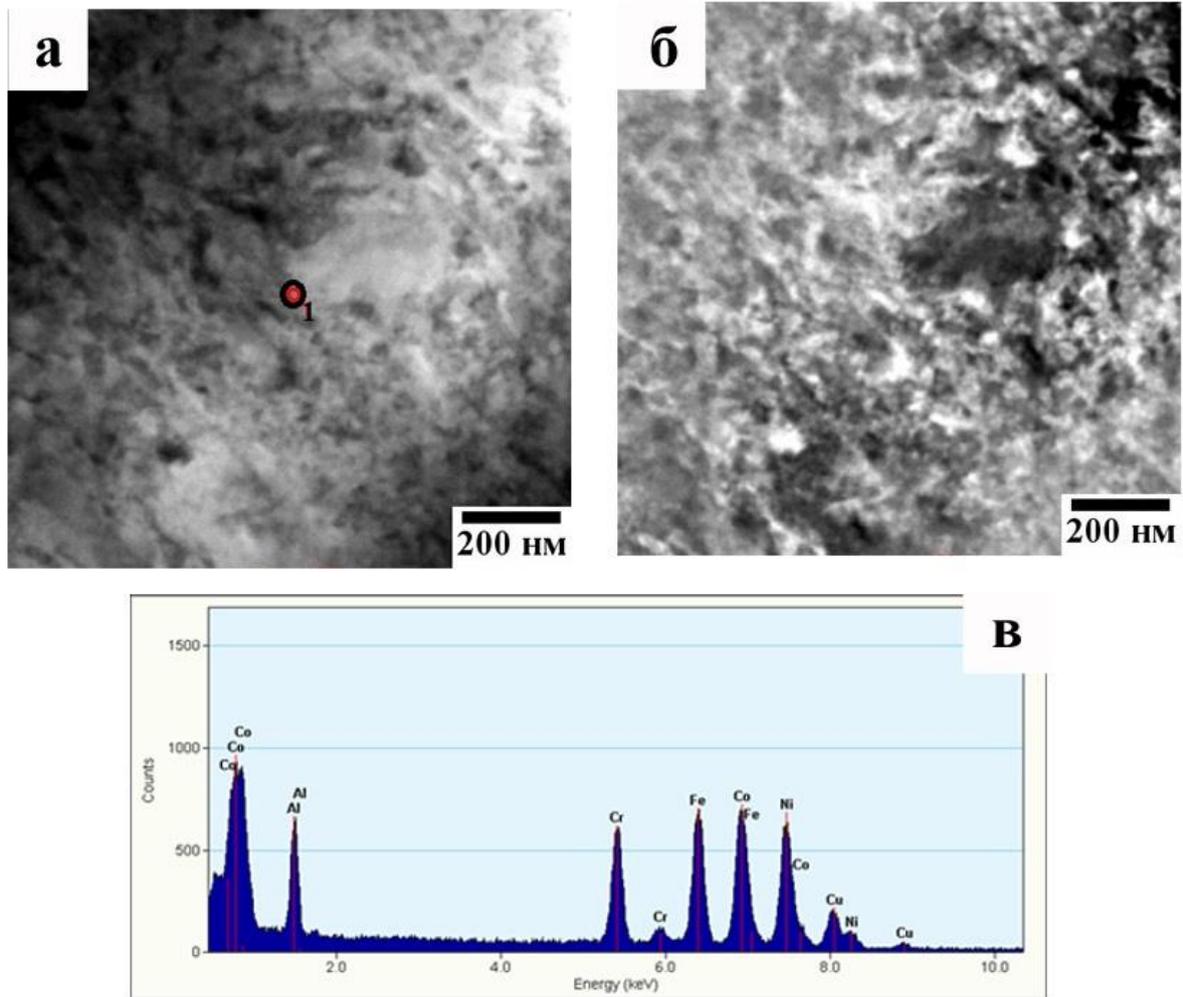


Рисунок 6.6. ПЭМ-изображения, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов (а, б) и соответствующий им ЭДС (в).

Таблица 6.6. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.6

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	8.5	16.6
Cr	16.7	16.7
Fe	21.5	20.1
Co	23.6	20.9
Ni	22.1	19.6
Cu	7.4	6.1

6.3 Влияние отжига при 300°C-2ч на локальный химический состав сплава после МПД (n=5 оборотов)

На рис. 6.7-6.15 и в табл. 6.7-6.14 по данным соответствующих спектров представлены результаты наблюдения особого кластерного химического строения нанокристаллического сплава после МПД (n=5 оборотов) и низкотемпературного отжига 300°C-2ч. Выявлены следующие варианты химических нанокластеров: $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{17}$ (рис. 6.7), $\text{Cu}_{44}\text{Co}_{15}$ (рис. 6.8), $\text{Cu}_{21}\text{Ni}_{22}$

(рис. 6.9), $\text{Cr}_{32}\text{Al}_{21}\text{Cu}_{19}$ (рис. 6.11), $\text{Cu}_{26}\text{Cr}_{19}$ (рис. 6.12), $\text{Cu}_{22}\text{Cr}_{19}$ (рис. 6.13), $\text{Ni}_{28}\text{Al}_{23}\text{Co}_{19}$ (рис. 6.14), $\text{Cu}_{22}\text{Al}_{19}$ (рис. 6.15). Их пространственное чередование носит случайный характер.

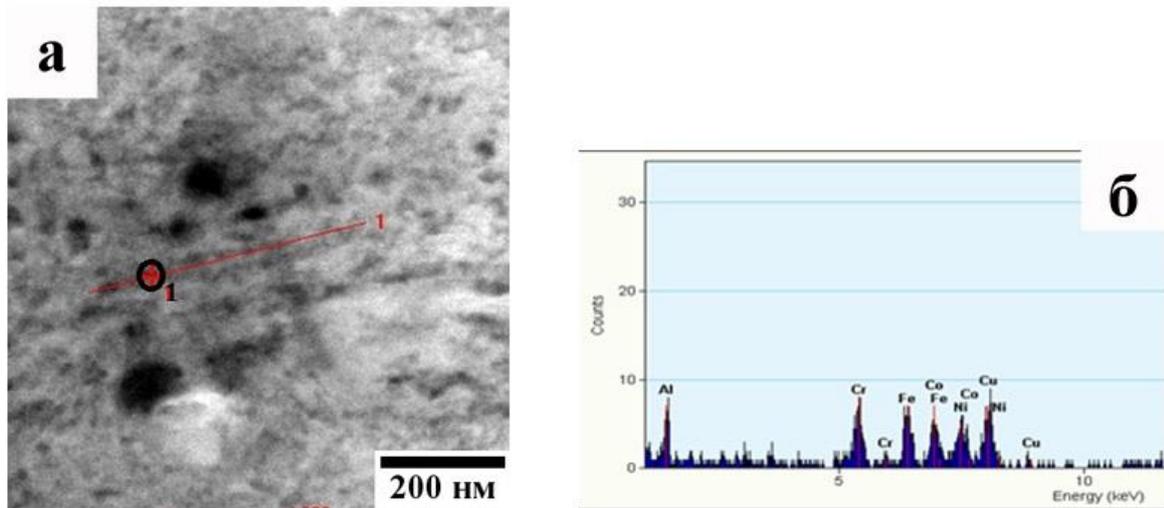


Рисунок 6.7. Светлопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига $300\text{ }^\circ\text{C}$ -2ч (а) и соответствующий маркеру на изображении ЭДС (б).

На рис. 6.10 и 6.16 представлены графические локальные распределения химических элементов в сплаве при сканировании вдоль заданного направления. Такие данные аналогичны по сути методам сканирования распределения элементов при 3D-АР томографии, и также однозначно демонстрируют флуктуационный характер кластерного распределения химических элементов по разным композициям.

Таблица 6.7. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.7

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	7.5	15.0
Cr	13.7	14.1
Fe	15.0	14.5
Co	15.8	14.4
Ni	18.7	17.2
Cu	29.3	24.8

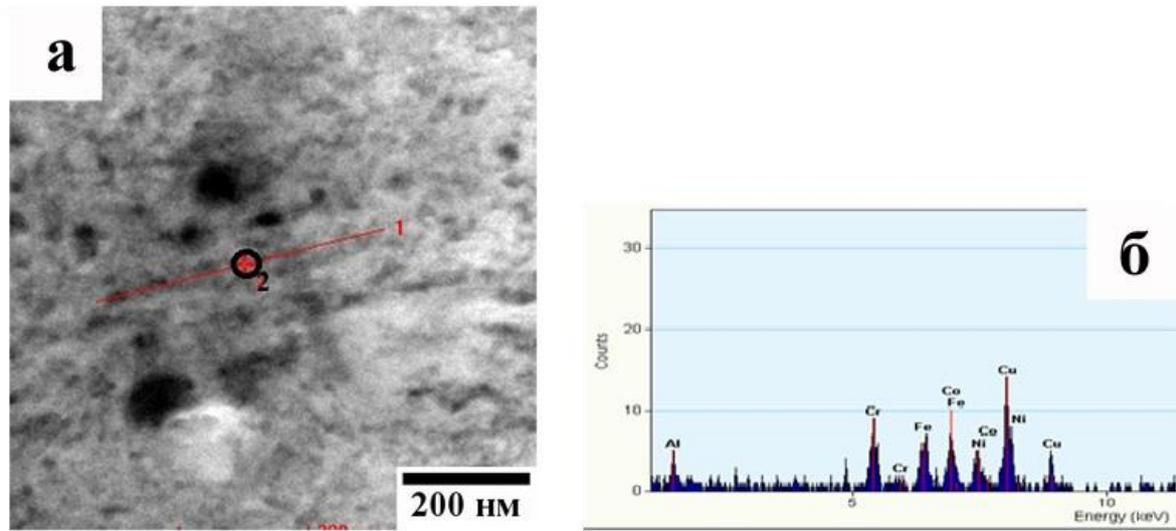


Рисунок 6.8. Светлопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига 300 °С-2ч (а) и соответствующий маркеру на изображении ЭДС (б).

Таблица 6.8. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.8

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	4.1	8.6
Cr	9.2	10.1
Fe	12.6	12.9
Co	15.5	14.9
Ni	9.9	9.7
Cu	48.7	43.8

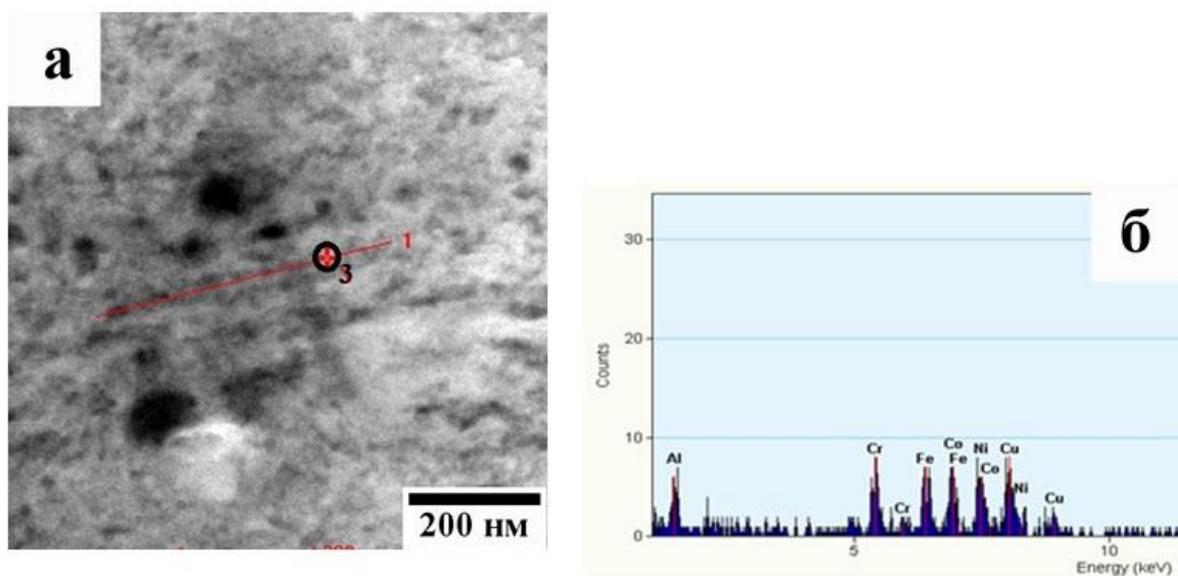


Рисунок 6.9. Светлопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига 300 °С-2ч (а) и соответствующий маркеру на изображении ЭДС (б).

Таблица 6.9. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.9

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	6.9	13.7
Cr	14.1	14.7
Fe	13.5	13.1
Co	17.1	15.7
Ni	23.8	21.9
Cu	24.6	20.9

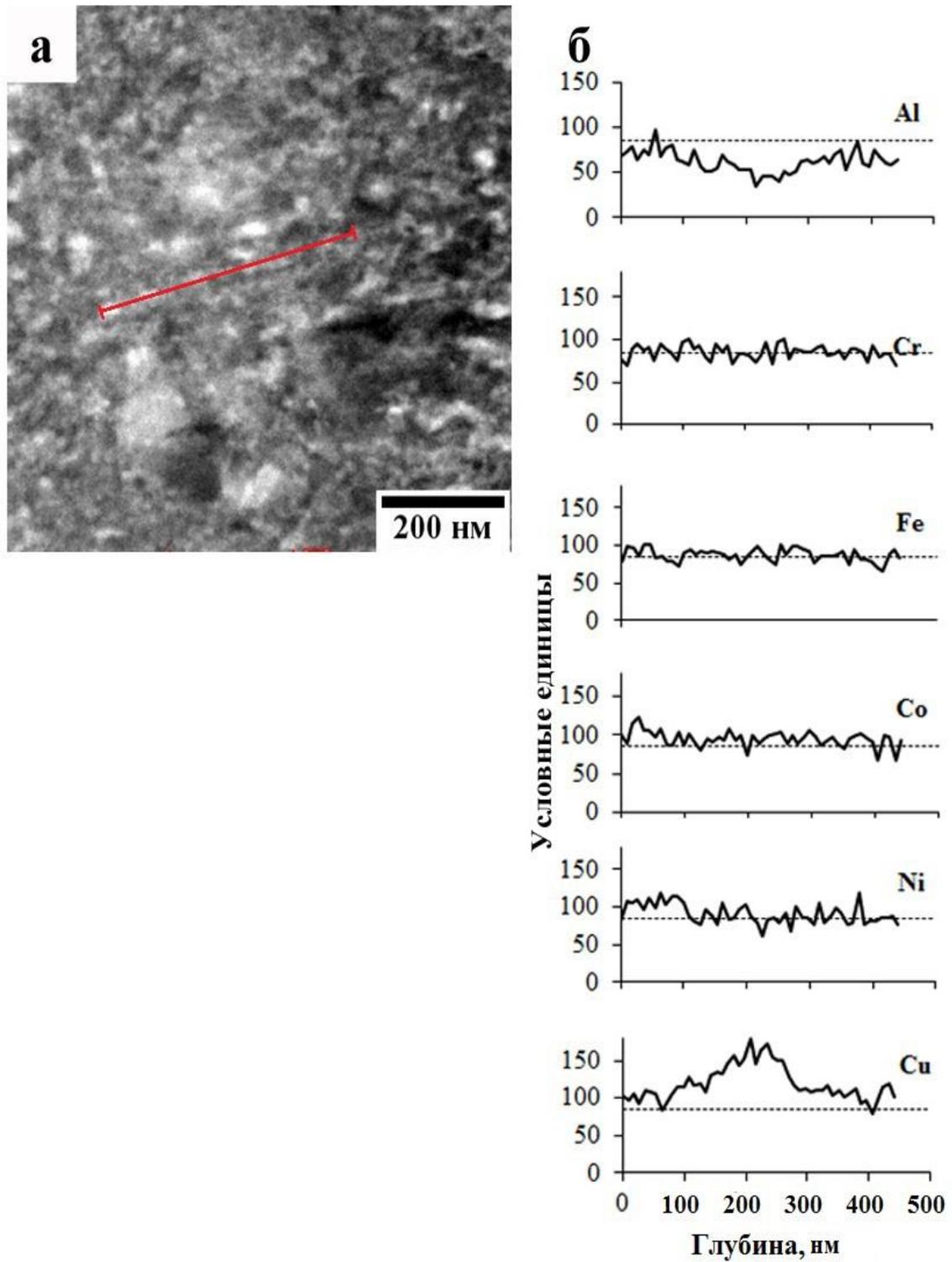


Рисунок 6.10. Темнопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига 300°C-2ч (а) и соответствующие ему типичные профили распределения концентраций химических элементов по глубине (б).

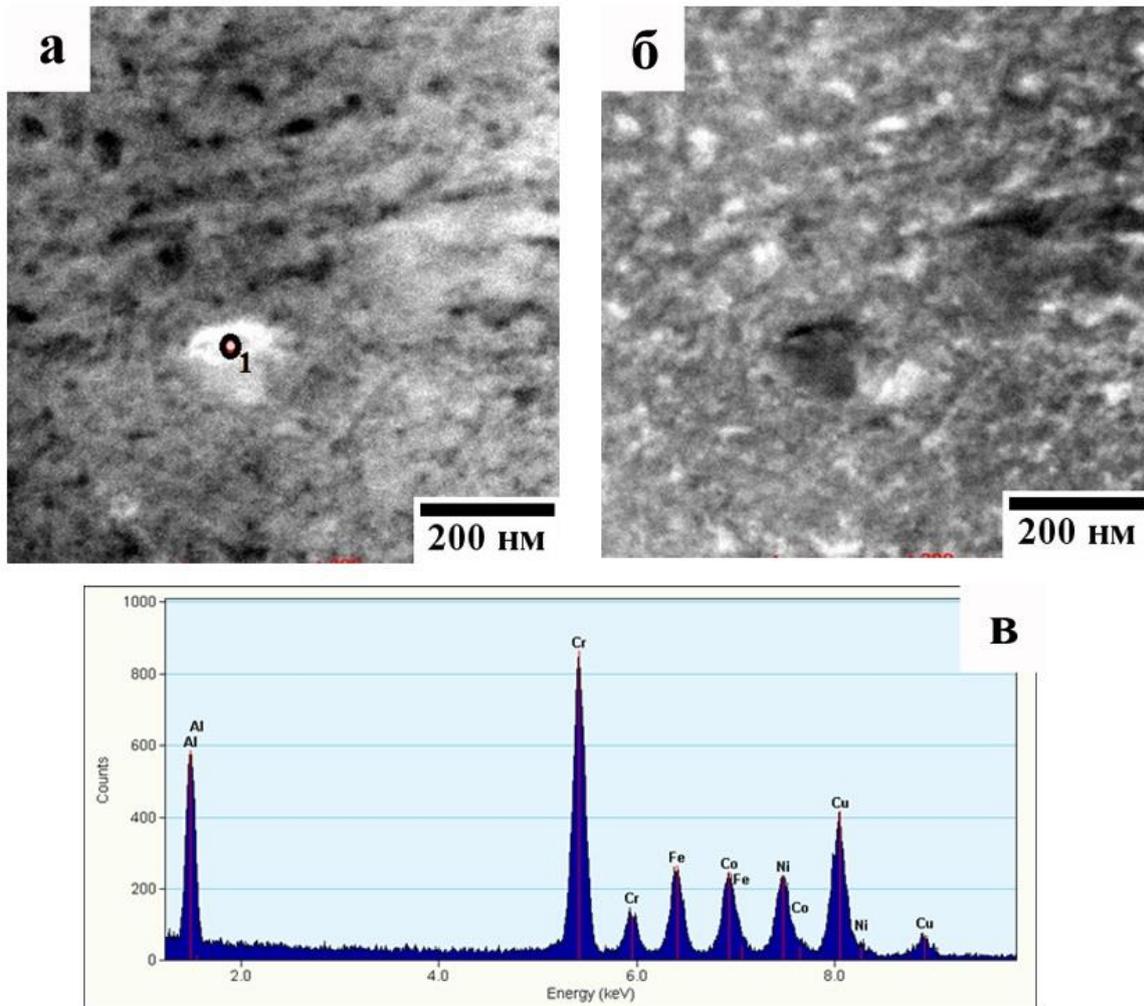


Рисунок 6.11. ПЭМ-изображения, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига 300 °С-2ч (а, б) и соответствующий им ЭДС (в).

Таблица 6.10. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.11

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	10.9	20.6
Cr	32.6	31.9
Fe	10.2	9.2
Co	11.3	9.7
Ni	11.3	9.7
Cu	23.7	18.9

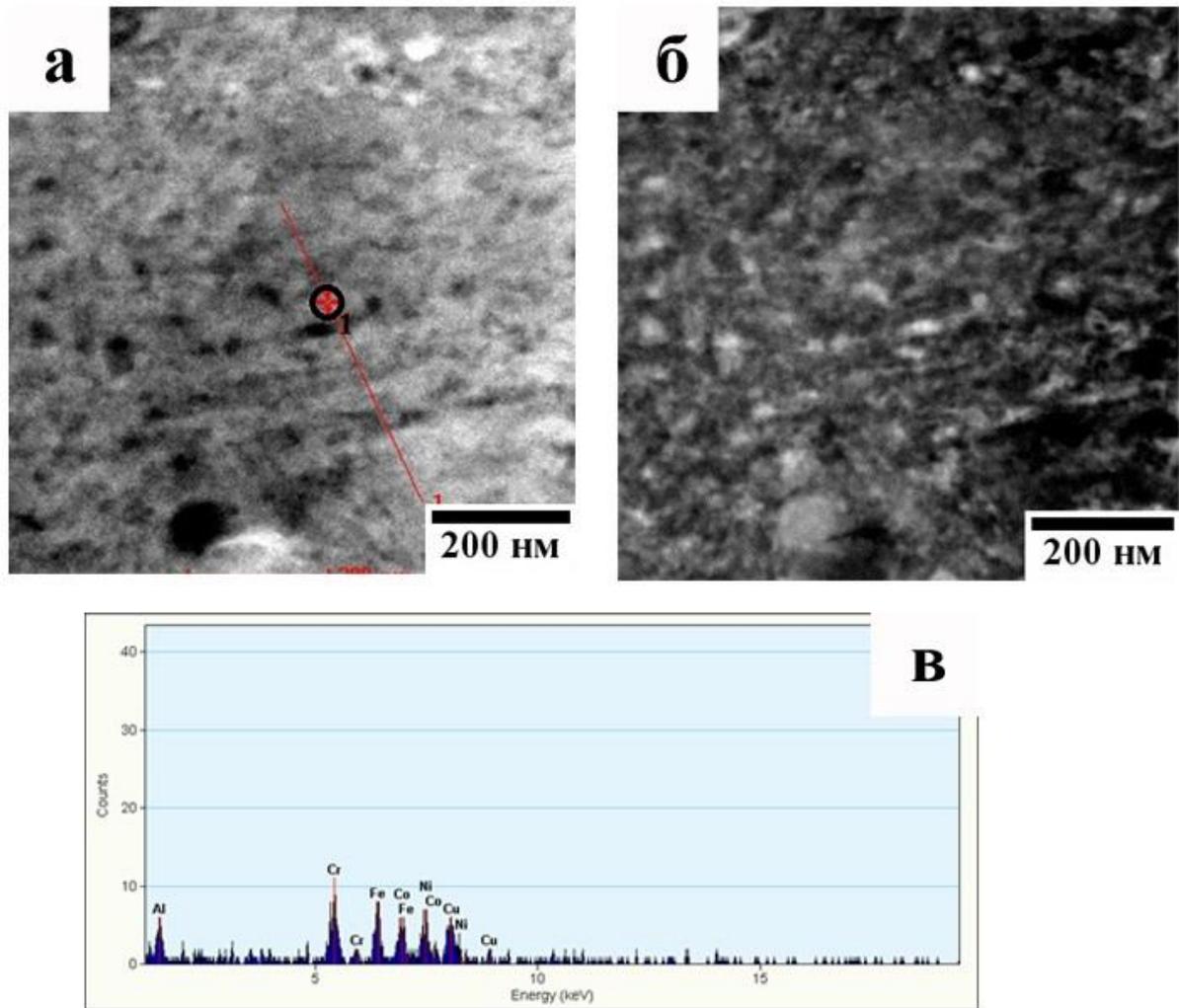


Рисунок 6.12. ПЭМ-изображения, светло- и темнопольные, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига 300 °С-2ч (а, б) и соответствующий им ЭДС (в).

Таблица 6.11. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.12

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	5.1	10.4
Cr	17.7	18.7
Fe	16.2	16.0
Co	17.1	15.9
Ni	13.7	12.9
Cu	30.2	26.1

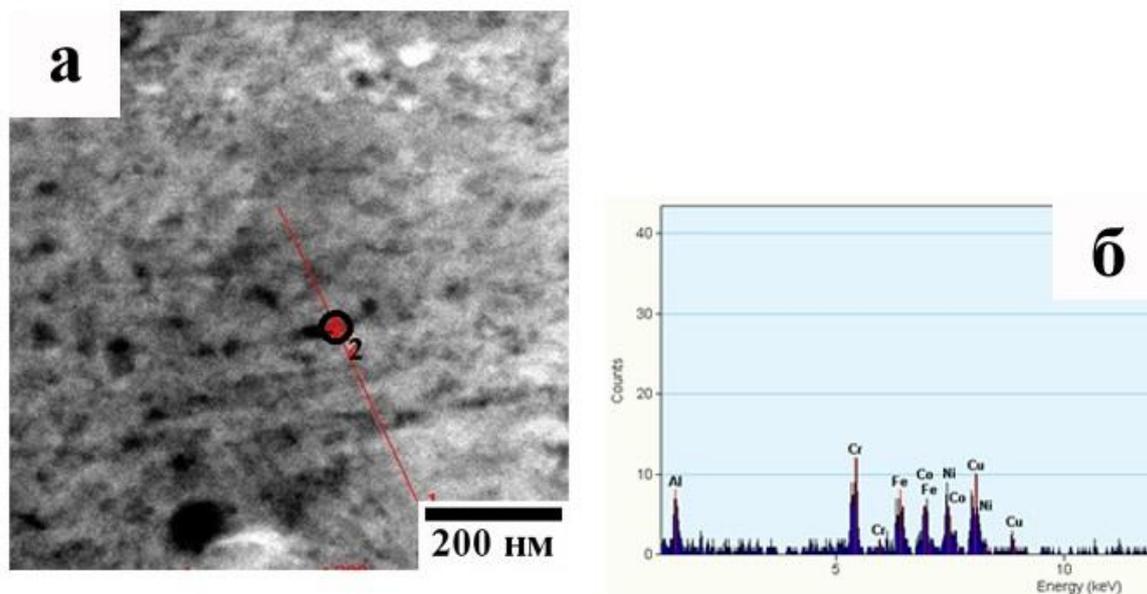


Рисунок 6.13. Светлопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературном отжиге 300°C-2ч (а) и соответствующий маркеру на изображении ЭДС (б).

Таблица 6.12. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.13

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	8.6	16.9
Cr	18.5	18.8
Fe	15.6	14.7
Co	16.4	14.6
Ni	14.9	13.4
Cu	26.0	21.6

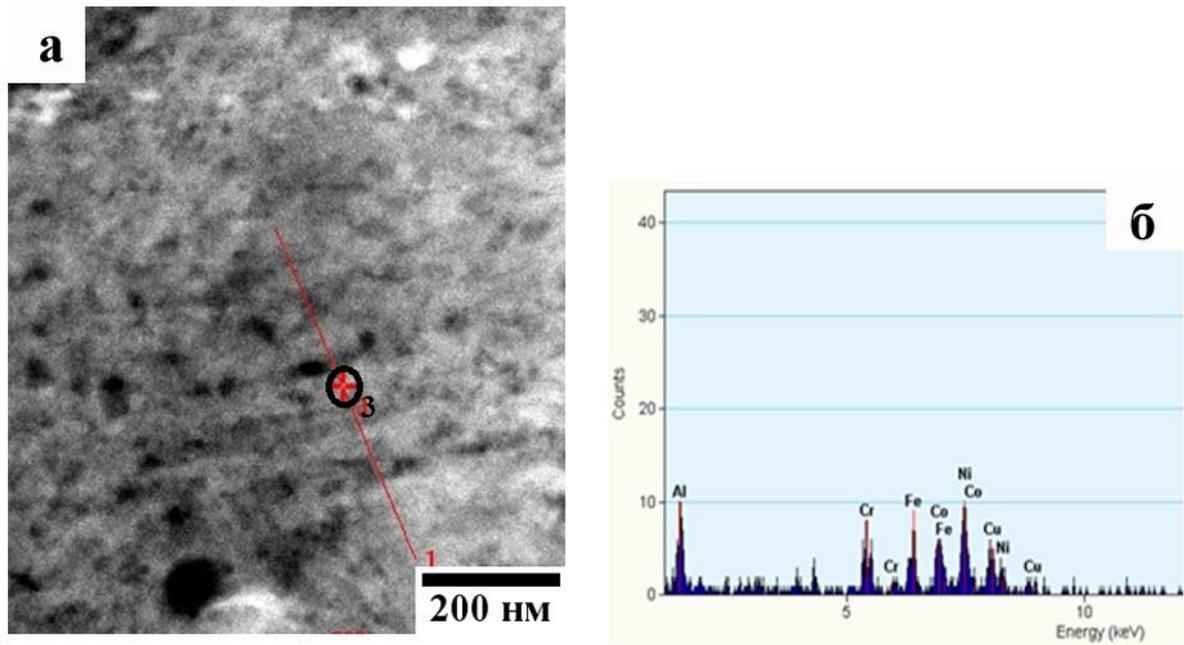


Рисунок 6.14. Светлопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературном отжиге 300 °С-2ч (а) и соответствующий маркеру на изображении ЭДС (б).

Таблица 6.13. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.14

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	11.9	22.7
Cr	7.9	7.8
Fe	11.2	10.3
Co	21.9	19.0
Ni	31.8	27.8
Cu	15.3	12.4

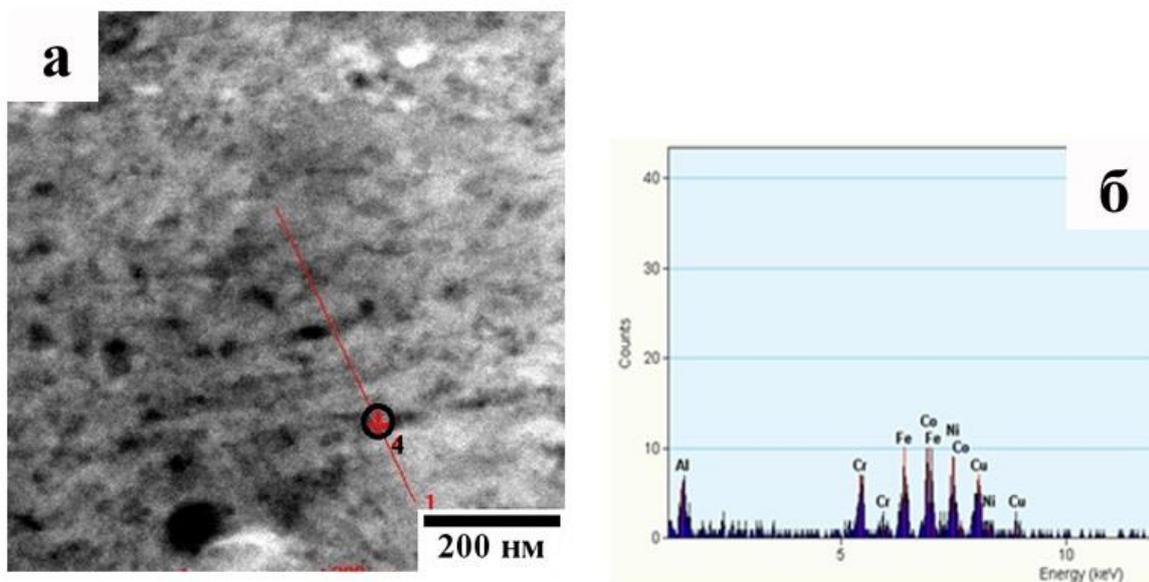


Рисунок 6.15. Светлопольное ПЭМ-изображение, БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературном отжиге 300 °С-2ч (а) и соответствующий маркеру на изображении ЭДС (б).

Таблица 6.14. Локальный химический состав, соответствующий рис. 6.15

Химический элемент	Масс. %	Ат. %
Al	9.9	19.1
Cr	16.0	16.1
Fe	13.4	12.6
Co	18.1	16.1
Ni	16.1	14.3
Cu	26.5	21.8

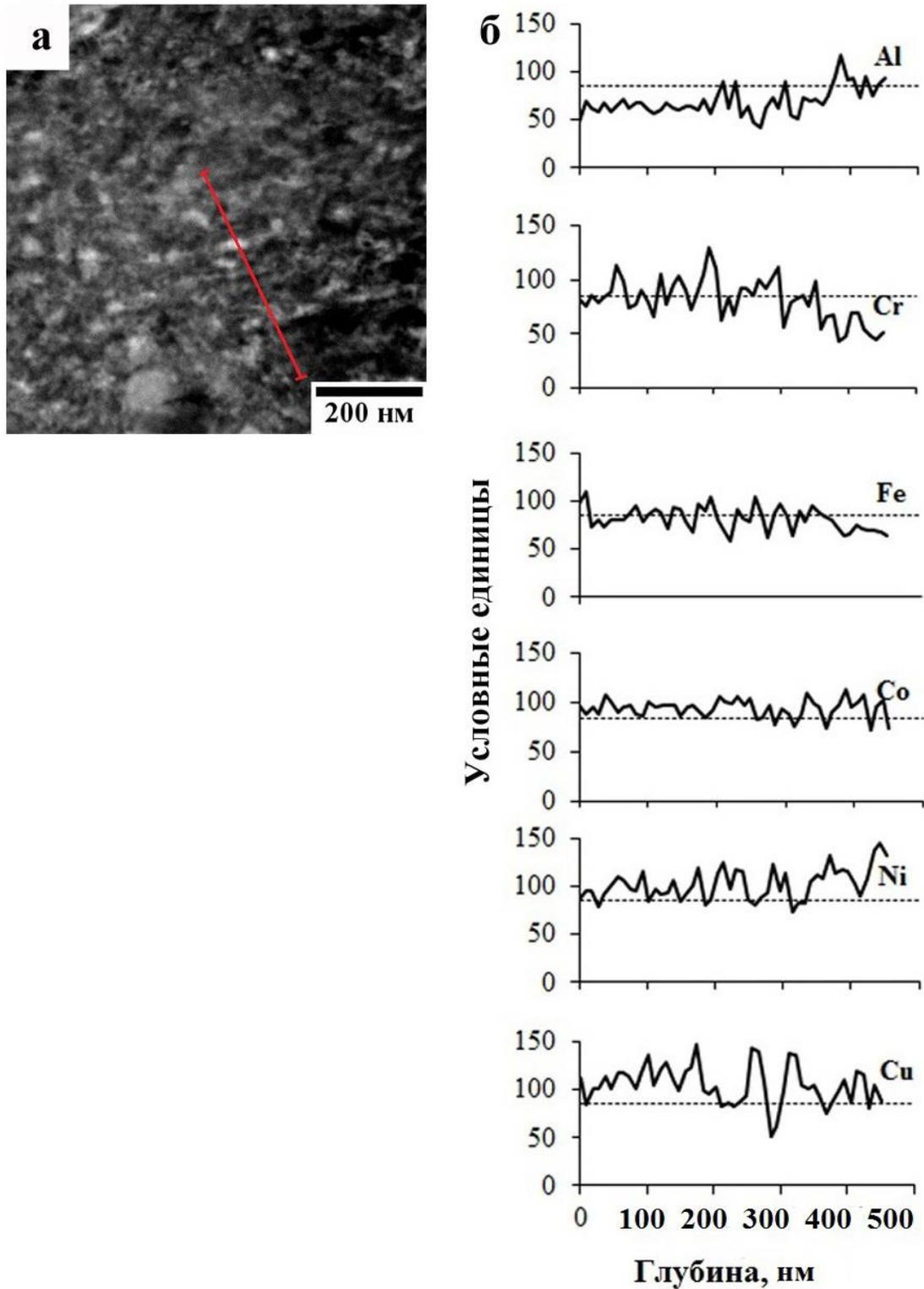


Рисунок 6.16. Темнопольное ПЭМ-изображение БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после МПД на 5 оборотов и низкотемпературного отжига 300 °С-2ч (а) и соответствующие ему типичные профили распределения концентраций химических элементов по глубине (б).

Краткие выводы по главе 6

Основные наиболее важные результаты комплексных исследований структурных и фазовых превращений в шестикомпонентном высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu, синтезированном закалкой расплава по методу спиннинга, после

мегапластической деформации кручением под высоким давлением 6 ГПа на 2 и 5 оборотов полученные в данной главе, состоят в следующем:

1. Обнаружено радикальное, вплоть до наноразмерного, измельчение всех структурно-фазовых составляющих и повышение твердости до 12 ГПа при применении к БЗР-сплаву AlCrFeCoNiCu мегапластической деформации кручением под высоким давлением 6 ГПа на 2 и 5 оборотов.

2. МПД приводит к механоиндуцированному ОЦК→ГЦК фазовому превращению в исходном БЗР-сплаве и практически полному растворению выделений имевшихся фаз.

3. Последующий отжиг восстанавливает исходное структурно-фазовое состояние путем обратного ГЦК→ОЦК фазового превращения при сохранении нанокристаллической структуры сплава.

4. Как в исходном, после МПД состоянии, так и после низкотемпературного отжига при 300 °С-2ч сплав имеет нанокластерное распределение химических элементов при разнообразных комбинациях, сорте и концентрации атомов.

Глава 7. Особенности физических свойств и их связь со структурой высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного сверхбыстрой закалкой из расплава методом спиннингования

В предыдущих главах методами аналитической трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, трехмерной атомной томографии (3D-AP), рентгеноструктурного и фазового анализа, измерений нано- и микротвёрдости, а также модулей упругости было показано, что в литом ($V_{\text{зак}}=10$ К/с) и БЗР ($V_{\text{зак}}=10^5-10^7$ К/с) сплаве эквиатомного состава AlCrFeCoNiCu формируется в основном однородная ультрамелкозернистая ОЦК-структура. Уже при закалке и особенно при последующем отжиге в данном сплаве имеет место распад с выделением в ОЦК матрице ряда наноразмерных фаз преимущественно равноосной морфологии, атомноупорядоченных (B2) и разупорядоченных (A2) с различным химическим составом. Кроме того, наблюдаются периодические концентрационные флуктуации и сегрегации химических элементов (размером в единицы нанометров), содержащие различные комбинации элементов. Все нанофазы также, как и кластеры являются многокомпонентными твёрдыми растворами, в том числе атомноупорядоченными и обогащенными несколькими элементами на основе систем Cu-Ni-Co-Al, Ni-Al-Co-Fe, Cr-Fe-Co, что сопровождается выраженной наномодуляцией элементного и фазового состава по объёму образца.

В настоящей главе впервые проведены комплексные исследования магнитных, электрических и оптических свойств высокоэнтропийного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu, полученного быстрой закалкой из расплава спиннингованием со скоростью охлаждения (10^5-10^6) К/с, в широком интервале магнитных полей ($H \leq 90$ kOe) и температур ($2 < T < 1000$) К. Установленные закономерности температурно-зависимого поведения физических свойств обсуждаются с учетом обнаруженных особенностей ультрамелкозернистой ОЦК-структуры сплава, содержащего многокомпонентные наноразмерные кластеры и фазы с изменяющимися при нагреве образцов атомным и магнитным порядком, химическим составом и периодом их пространственной модуляции [125, 132].

7.1 Магнитные свойства БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu

Результаты измерений магнитных свойств быстрозакалённого высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu представлены на рис. 7.1 – 7.3. Видно, что при температурах ниже комнатной кривые намагничивания $M(H)$ исследованного сплава ведут себя как для обычных поликристаллических 3d-ферромагнетиков (типа Ni или Fe). С ростом температуры от 2 К до 300 К величина намагниченности и интервал технических процессов намагничивания уменьшаются практически в два раза, а ширина петли гистерезиса ΔH сужается от 80 Oe до 24 Oe.

Согласно экспериментальным данным, приведенным на рис. 7.1, насыщение, то есть выход на горизонтальную прямую $M(H) = \text{const}$, даже в основном состоянии при $T = 2$ К, не достигается вплоть до максимального в наших экспериментах значения магнитного поля $H = 90$ кОе. Это возможно, если рассматриваемый ферромагнетик имеет зонную природу или, в случае локализованного магнетизма, обладает высокими значениями константы анизотропии. Следует отметить, что при больших значениях H (больше 20 кОе) в исследованном сплаве выполняется закон приближения к насыщению (закон Акулова [133]) для поликристалла:

$$M = M_S - B/H^2, \quad (7.1)$$

где M_S – намагниченность насыщения, постоянная $B = 4DK^2/M_S$, D – симметричный числовой коэффициент (для случая магнитноодносной анизотропии $D = 1/15$), K – константа анизотропии. Используя такую обработку данных, можно оценить фундаментальные характеристики при $T = 2$ К как: $M_S = 60.3$ Ам²/кг, $K = (5.3 \pm 0.5) \cdot 10^5$ эрг/г и поле анизотропии $H_A = 2K/M_S = (18 \pm 1)$ кОе. Высокая достоверность величины M_S не вызывает сомнений. В то же время величину H_A следует рассматривать как приближенную. Проверить достоверность полученной величины H_A другими способами в настоящее время не представляется возможным. Тем не менее, большая спонтанная намагниченность и наличие анизотропии свидетельствуют о локализованной природе магнетизма в исследованном сплаве.

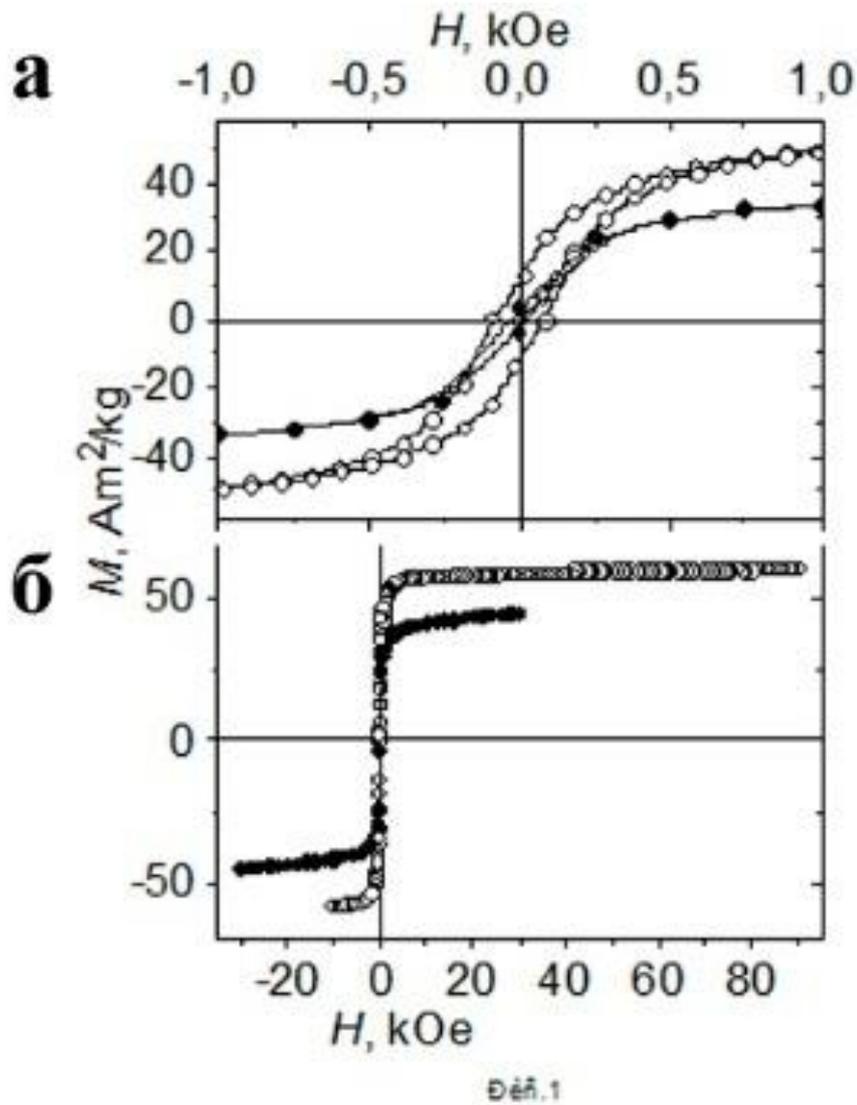


Рис. 7.1. Кривые намагничивания сплава AlCrFeCoNiCu: *a* – в слабых и *b* – в сильных магнитных полях. Значения, обозначенные •, получены при $T = 300 \text{ K}$, о – при $T = 2 \text{ K}$.

На рис. 7.2 и 7.3 видно, что реальная χ' и мнимая χ'' части начальной динамической магнитной восприимчивости, полученные при $H = 0$ в переменном магнитном поле амплитудой 4 Oe и частотой 80 Hz, имеют довольно сложные температурные зависимости. На рис. 7.2а и 7.2б при наиболее низких температурах $T < 50 \text{ K}$ обращают на себя внимание резкие особенности в виде максимумов на кривых $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, полученных практически в нулевом магнитном поле. Эти особенности сохраняются и после нагрева БЗР сплава до $T \sim 1000 \text{ K}$, когда, в образцах происходят существенные изменения структуры и химического состава отдельных нанофаз. Однако, как это видно из данных рис. 7.2в, в большом магнитном поле низкотемпературные аномалии на зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ исчезают. При $H = 20 \text{ kOe}$ с ростом температуры в исследованном интервале ($T \leq 300 \text{ K}$) наблюдается плавное увеличение составляющей $\chi'(T)$, характеризующей практически парапроцесс в рассматриваемом ферромагнетике. Вследствие

перехода образца в однодоменное состояние в большом магнитном поле составляющая $\chi''(T)$, отражающая энергетические потери в ферромагнетике, зануляется. Эти экспериментальные данные, представленные на рис. 7.2 и 7.3, свидетельствуют о том, что особенности на зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, полученные в области технической кривой намагничивания при $T < 50$ К, могут быть обусловлены изменением величин параметров ферромагнетика: коэрцитивной силы, константы анизотропии и намагниченности при увеличении температуры, то есть существенной перестройкой магнитного состояния исследованного сплава в области наиболее низких температур.

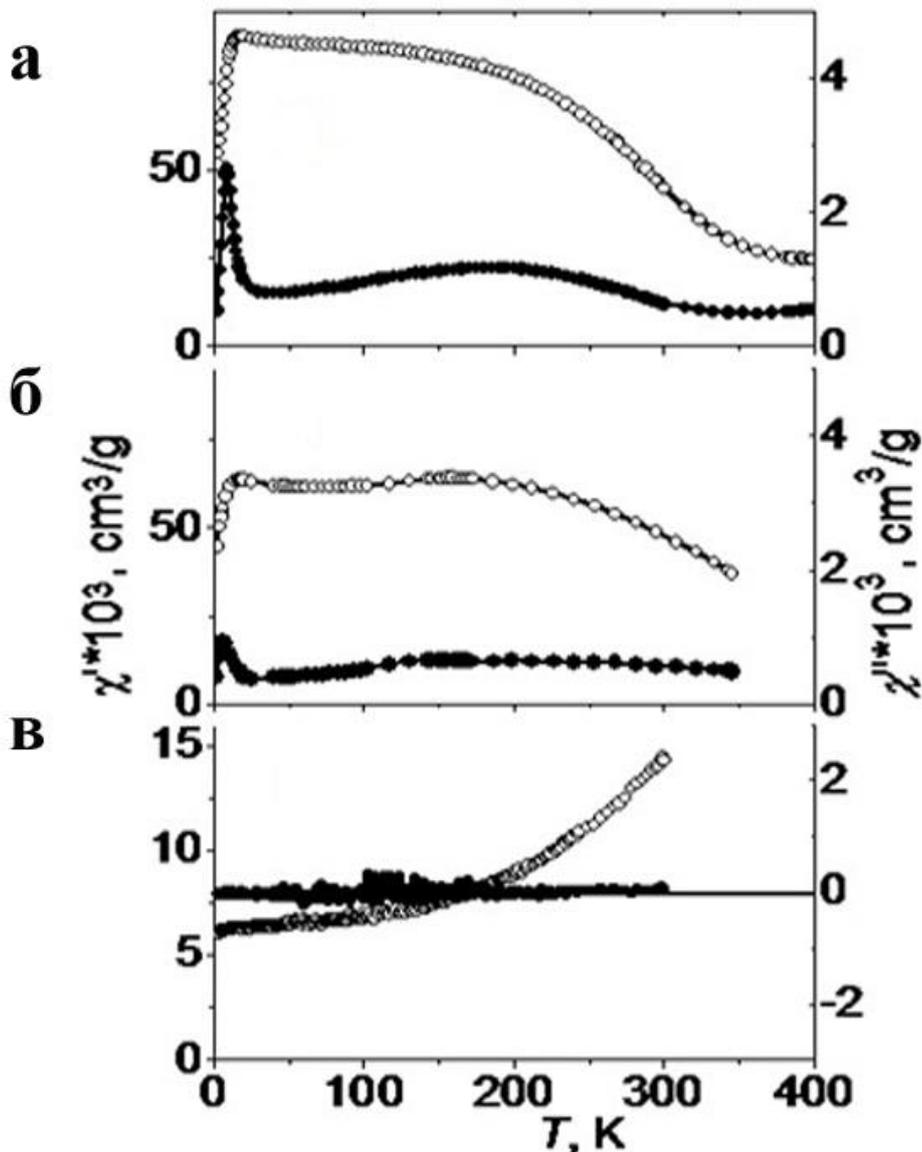


Рис. 7.2. Температурные зависимости реальной χ' (о) и мнимой χ'' (•) частей динамической магнитной восприимчивости, полученные при нулевом магнитном поле (а-исходный образец, б-после нагрева) и при $H = 20$ кОе (в-на исходном образце).

В области комнатной температуры наблюдается изменение величины реальной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей магнитной восприимчивости, полученных при $H = 0$, подобное тому, что имеет место в неоднородных ферромагнетиках (типа Ni, Fe) вблизи точки Кюри. Однако измерения магнитных свойств в сильных магнитных полях показывают (см. рис.7.1 и 7.3), что при более высоких температурах в рассматриваемом сплаве сохраняется ферромагнитно упорядоченное состояние. В частности, зависимости $M(H)$ свидетельствуют о наличии достаточно большой спонтанной намагниченности вплоть до $T = 400$ К. При дальнейшем увеличении температуры БЗР сплава на зависимости $\chi'(T)$ наблюдается еще три аномалии в виде максимумов вблизи 550 К, 750 К и, наконец, при 900 К.

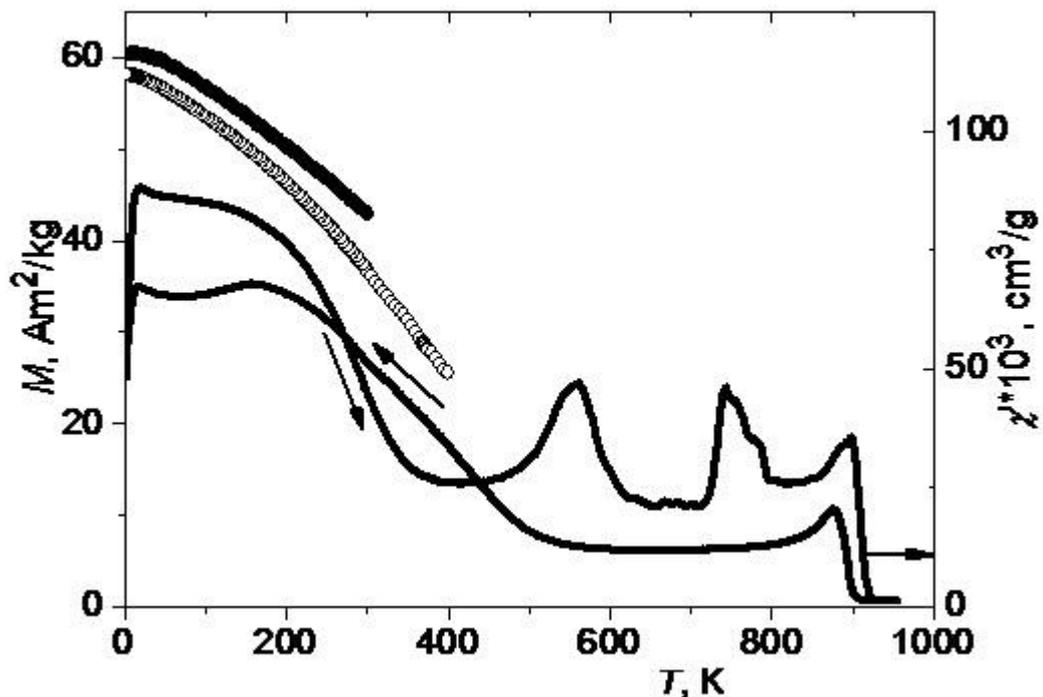


Рис. 7.3. Температурные зависимости намагниченности, измеренные при $H = 10$ кОе (○) и 90 кОе (●). Сплошная линия соответствует реальной части начальной динамической магнитной восприимчивости (ее ось ординат отмечена стрелкой). Стрелки также указывают направление изменения температуры и оси ординат.

Общий вид зависимости $\chi'(T)$, показанный на рис. 7.3, свидетельствует о том, что при нагреве БЗР сплава AlCrFeCoNiCu в нём происходит каскад магнитных и структурных фазовых превращений. С учетом микроструктурных данных можно сделать вывод, что вблизи комнатной температуры происходят изменения ферромагнитного порядка в основной ОЦК-матрице, а затем при $T \sim 550$ К и 750 К - структурные и фазовые превращения, связанные с образованием наноразмерных фаз и изменением их химического состава. Можно полагать, что в сплаве в

основном при 550 К имеет место формирование магнитноупорядоченных многокомпонентных кластеров, обогащенных Cr и Fe, а в области температуры (750-770 К) – выделение наномодулированных фаз, в том числе ОЦК магнитноупорядоченных (типа A2-Cr-Fe-Co, B2-Ni-Al-Co и B2-Cu-Ni-Al и др.). Последний максимум соответствует фазовому превращению низкотемпературной ферромагнитной α -ОЦК фазы Cr-Fe-Co в высокотемпературную парамагнитную ОЦК фазу. Как видно из рис. 7.3, при последующем медленном охлаждении сплава AlCrFeCoNiCu из-за формирования в нём более однородной по химическому и фазовому составу структуры промежуточные (при $T \sim 550$ К и 750 К) максимумы $\chi'(T)$ отсутствуют. Сохраняются только особенности на кривой $\chi'(T)$, соответствующие ферромагнитному упорядочению в α -фазе Cr-Fe-Co при $T \sim 900$ К и ферромагнитному превращению в обогащенной B2-ОЦК фазе Ni-Al-Co-Fe при $T \leq 500$ К.

Полученные результаты магнитных измерений подтверждают выводы, которые следуют из экспериментальных данных структурных исследований, свидетельствующих о структурной и фазовой неоднородности быстрозакалённого сплава AlCrFeCoNiCu.

7.2 Электрические свойства БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu

Результаты измерений электрических свойств: удельного электросопротивления $\rho(T)$, магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ и абсолютной дифференциальной термоэдс $S(T)$, представлены на рис. 7.4-7.6. Из экспериментальных данных, приведенных в главах 4, 5 и на рис. 7.4 б, видно, что нагрев БЗР сплава AlCrFeCoNiCu выше 300 К сопровождается необратимым уменьшением прироста величины $\rho(T)$, а выше 600 К его снижением. Это свидетельствует о структурной перестройке и изменении химического и фазового состава, происходящих как в отдельных областях, так и в целом по образцу при его нагреве. Причём данный процесс необратимых изменений, наблюдаемый в БЗР сплаве, с ростом температуры усиливается, достигая максимальной величины в интервале (700 – 800) К. Именно в этой области температур на кривых $\chi'(T)$ имеет место второй промежуточный максимум. При дальнейшем нагреве образца наблюдается вновь смена процесса уменьшения величины сопротивления на его увеличение с последующей реализацией на зависимости $\rho(T)$ аномалии типа максимума, отвечающего фазовому превращению в парамагнитное состояние при $T \sim 900$ К.

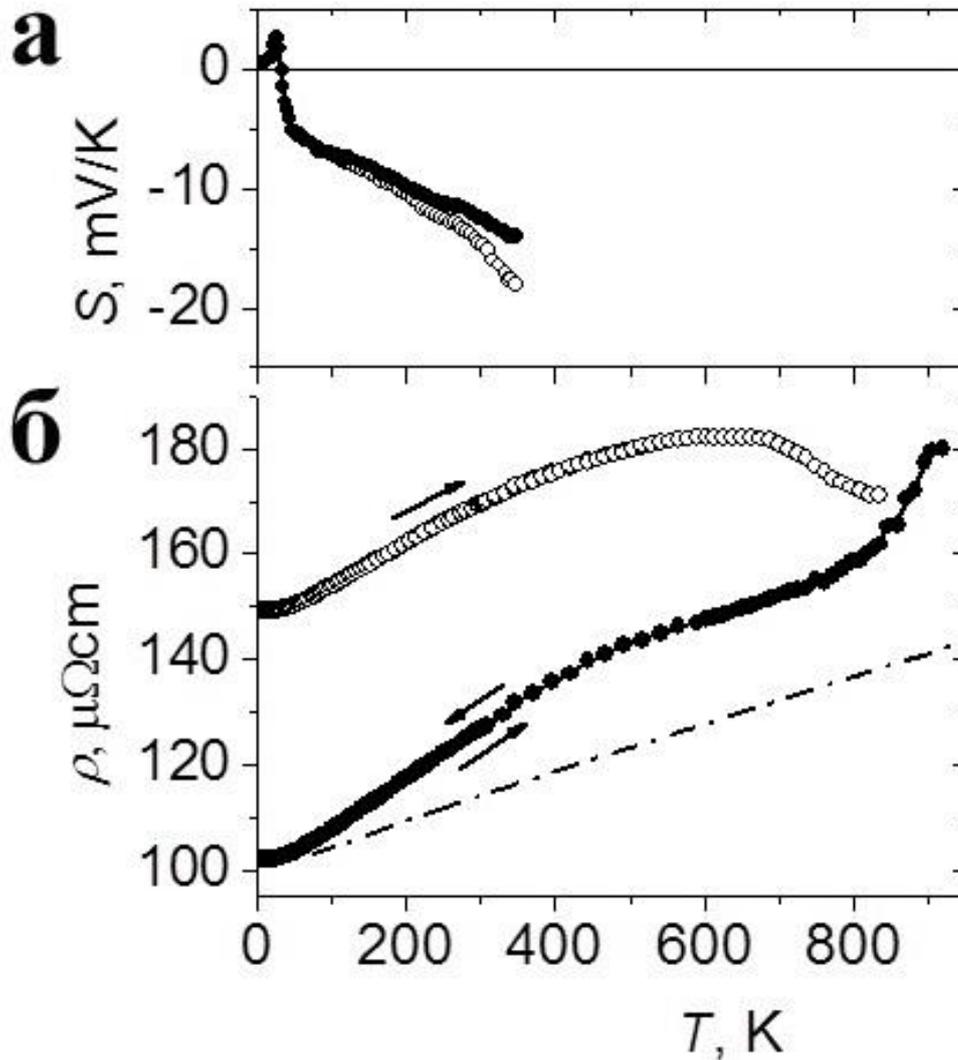


Рис. 7.4. Температурные зависимости электрических свойств сплава AlCrFeCoNiCu: а – абсолютная дифференциальная термоэдс $S(T)$, б – удельное электросопротивление $\rho(T)$. Светлые значки отвечают результатам измерений для БЗР сплава, тёмные – после его нагрева до 900 К. Стрелки указывают направление изменения температуры. Штрихпунктирная линия демонстрирует температурную зависимость фоновой составляющей электросопротивления.

При последующем охлаждении и нагреве образцов в интервале $T < 900$ К наблюдаются только обратимые изменения $\rho(T)$. При этом в области температур $300 < T < 600$ К, где согласно результатам измерений магнитных свойств при охлаждении реализуется переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние в основной α (ОЦК) фазе, происходит изменение наклона зависимости $\rho(T)$. В интервале $600 < T < 800$ К кривая $\rho(T)$ является линейной функцией, что характерно для парамагнитного состояния, когда магнитная составляющая сопротивления $\rho_m(T)$ достигла максимальных значений, а фоновый вклад $\rho_{ph}(T)$ пропорционален температуре (при условии $T > [T_C \text{ и } \theta_D]$, где θ_D – температура Дебая). Это позволяет оценить $\rho_{ph}(T)$ во всем исследованном интервале температур, используя табулированную функцию Блоха-Грюнайзена [134]

$$\rho_{\text{ph}} = B \cdot \left(\frac{T}{\theta_{\text{D}}}\right)^5 \cdot \int_0^{\theta_{\text{D}}/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad (7.2)$$

Ввиду отсутствия литературных данных для θ_{D} в исследованном сплаве её можно принять равной $\theta_{\text{D}} \sim 378$ К - среднеарифметическому значению температур Дебая, входящих в сплав элементов. Коэффициент B при интеграле в выражении (7.2) можно вычислить из наклона $\rho(T)$ в области её линейной зависимости. Из рис. 7.4 видно, что определенный таким образом вклад $\rho_{\text{ph}}(T)$ в исследованном интервале температур составляет ~ 20 $\mu\Omega \cdot \text{см}$, что сопоставимо с максимальной величиной ρ_{m} .

В низкотемпературной области ($T \ll [T_{\text{C}} \text{ и } \theta_{\text{D}}]$) составляющая $\rho_{\text{ph}}(T) = 10^{-9} \cdot T^5$ значительно меньше $\rho_{\text{m}}(T)$, как это видно на рис. 7.5. Если предполагать, что фононный вклад слабо изменяется после нагрева образца до $T \sim 900$ К, то магнитную составляющую сопротивления можно определить и для исходного БЗР сплава. Согласно результатам обработки экспериментальных данных, приведенных на рис. 7.5, зависимость $\rho_{\text{m}}(T)$ при низких температурах в пределах погрешности измерений описывается линейно-квадратичной функцией

$$\rho(T) = \rho_0 + a \cdot T + b \cdot T^2, \quad (7.3)$$

характерной для ферромагнитных сплавов [135]. Значения остаточного сопротивления ρ_0 , приведенные в Таблице, свидетельствуют о том, что структурная и фазовая перестройка в результате нагрева сплава AlCrFeCoNiCu до $T \sim 900$ К сопровождается существенным уменьшением его величины, то есть в сплаве происходят заметные процессы атомного расслоения и упорядочения. Однако, температурно зависящая часть сопротивления после отжига образца изменяется менее значительно.

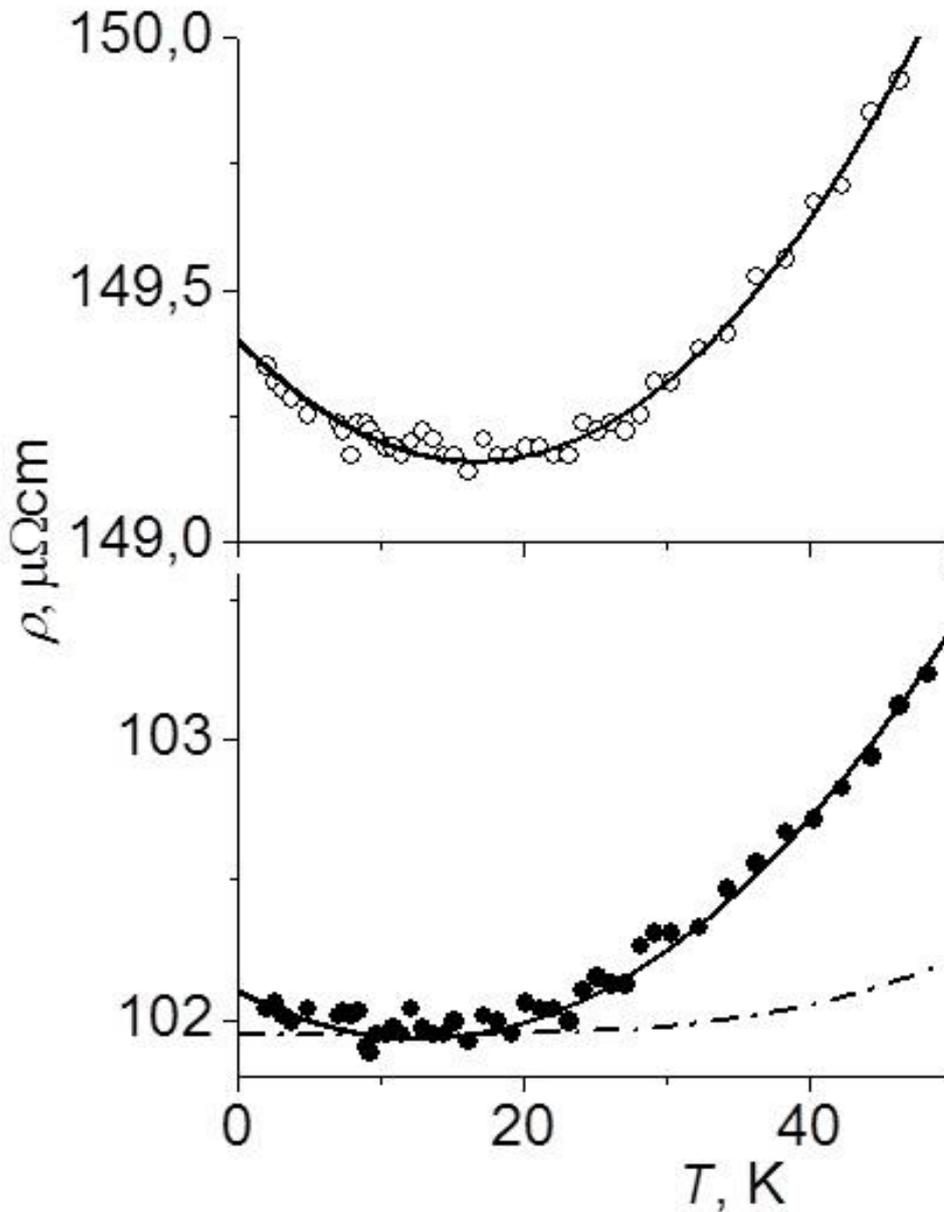


Рис. 7.5. Низкотемпературное электросопротивление сплава AlCrFeCoNiCu. Светлые значки показывают результаты измерений для БЗР сплава, тёмные – после его нагрева до 900 К. Штрихпунктирная линия – зависимость $\rho_{ph}(T)$.

Коэффициент b в формуле (7.3), как правило, связывается с механизмом электрон-электронного рассеяния, который становится существенным при низких температурах. Квадратичная температурная зависимость сопротивления может быть связана и с электрон-магнонным рассеянием, как это было установлено для ферромагнитных переходных металлов, например, в [136]. Согласно [136], коэффициент a в формуле (7.3) может иметь отрицательный знак, если он обусловлен механизмом рассеяния электронов проводимости на спиновых волнах. В таком случае величина и знак коэффициента a зависят от вида закона дисперсии для электронов проводимости. Как следует из данных, приведенных в Таблице, в магнитном поле

наиболее сильно уменьшается именно коэффициент a . Это также свидетельствует о том, что он, в отличие от коэффициента b , определяется, прежде всего, механизмом электрон-магنونного рассеяния. Следовательно, причина низкотемпературного минимума $\rho(T)$ в исследованном сплаве связана в основном с его магнитной составляющей. Однако необходимо отметить, что при высоком уровне сопротивления сплава AlCrFeCoNiCu в нем должны быть существенными процессы взаимодействия [137] и андерсоновской локализации [138] электронов проводимости, которые при низких температурах также дают отрицательный вклад в $\rho(T)$.

Определенную информацию о природе магнитного вклада в $\rho(T)$ исследованного сплава может дать магнитосопротивление, полевая $\Delta\rho/\rho_0(H)=[\rho(T=2\text{ К},0)-\rho(T=2\text{ К},H)]/\rho(0,0)$ и температурная $\Delta\rho/\rho_0(T)=[\rho(T,H=50\text{ kOe})-\rho(T,0)]/\rho(0,0)$ зависимости которого представлены на рис. 7.6. В данном случае рассматривается поперечное магнитосопротивление, измеренное в геометрии взаимно перпендикулярных направлений векторов магнитного поля и электрического тока через образец. Видно, что магнитосопротивление имеет отрицательный знак, то есть в основном оно определяется упорядочением магнитных неоднородностей в поле. Наибольшее изменение сопротивления в магнитоупорядоченном состоянии (при $T = 2\text{ К}$) наблюдается в области парапроцесса (при $H > 5\text{ kOe}$) и описывается выражением, обычным для ферромагнитных сплавов

$$\Delta\rho/\rho_0(T=2\text{ К}, H) \sim (M^2 - M_S^2) \sim A - B \cdot H + C \cdot H^2, \quad (7.4)$$

где A – член, обусловленный техническим намагничиванием. Положительный знак коэффициента C , по-видимому, связан с влиянием механизма лоренцевского закручивания электронов проводимости в магнитном поле.

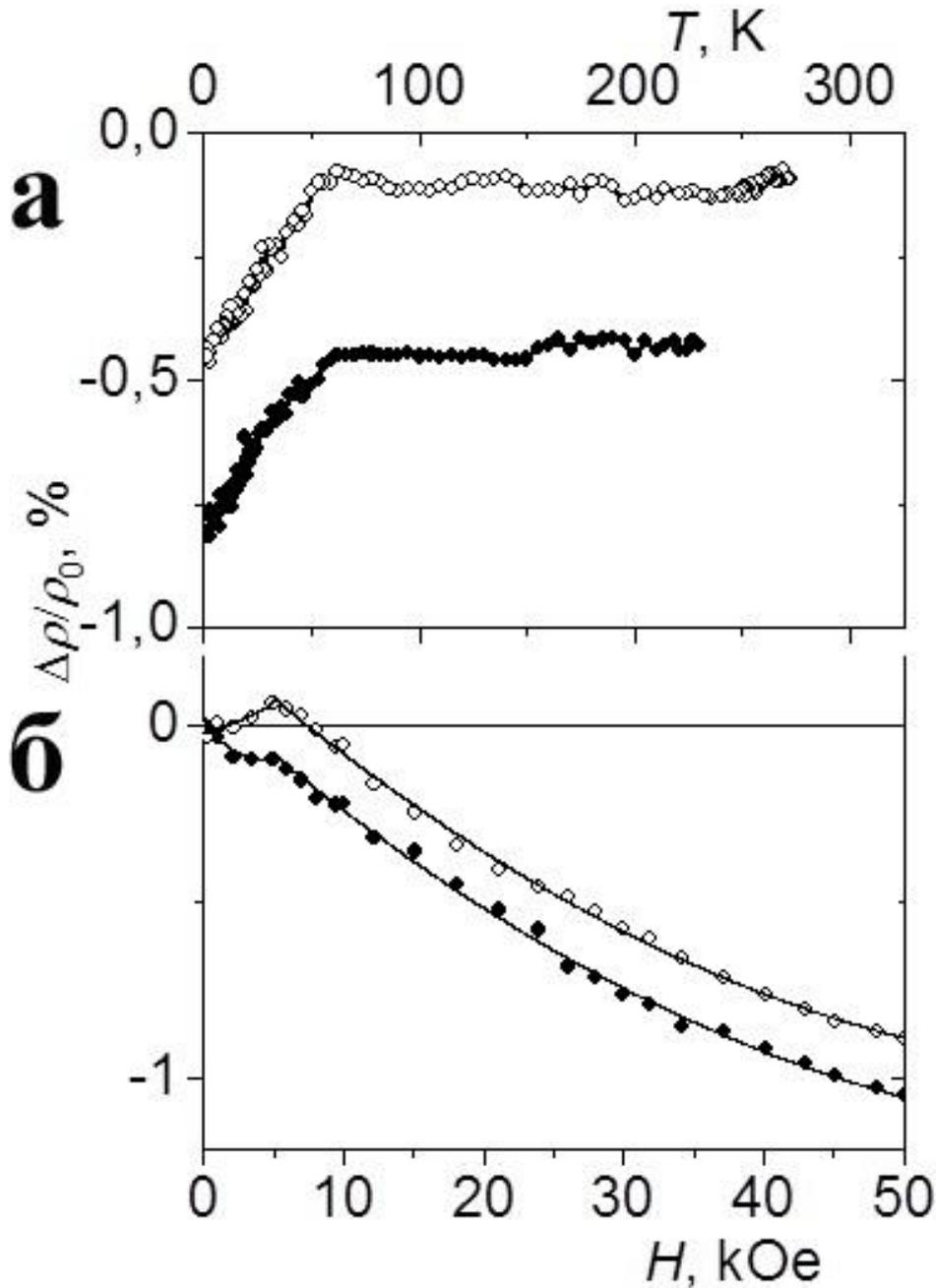


Рис. 7.6. Магнитосопротивление сплава AlCrFeCoNiCu: а – зависимость $[\rho(0, T) - \rho(H=50 \text{ kOe}, T)]/\rho(0, 0)$, б – зависимость $[\rho(0, T=2 \text{ K}) - \rho(H, T=2 \text{ K})]/\rho(0, 0)$. Светлые значки показывают результаты измерений для БЗР сплава, тёмные – после его нагрева до 900 К. Сплошные линии при $H > 5 \text{ kOe}$ отвечают результатам обработки экспериментальных данных согласно выражению (7.4).

Наиболее сильное уменьшение сопротивления в магнитном поле происходит в пределе низких температур при $T < 50 \text{ K}$. Именно здесь наблюдается anomalous поведение зависимостей $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$, свидетельствующее о перестройке магнитной структуры в исследованном сплаве (см. рис. 7.2 и 7.3). При $T > 50 \text{ K}$ вплоть до комнатных температур магнитосопротивление остается практически неизменным. Следует отметить, что величина $\Delta\rho/\rho_0$ в результате высокотемпературного отжига образцов увеличивается.

Абсолютная дифференциальная термоэдс высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu показана на рис. 7.4а. Очевидно [139], что зависимость $S(T)$ в рассматриваемом сплаве определяется диффузионной составляющей термоэдс, так как эффекты фононного и магннного увлечения в высокоомных сплавах при уровне $\rho \geq 100 \mu\Omega \cdot \text{см}$ обычно малы. Видно, что при $T > 50$ К она является линейной функцией температуры, по крайней мере, после нагрева образца до 900 К. Известно [139], что в ферромагнитных сплавах $S(T)$ определяется в основном раздвижкой подзон со спинами d-электронов, имеющими взаимно противоположные направления

$$S = -(\pi^2 k_B^2 T / 3 |e|) \cdot \left[\frac{3}{2} \cdot E_F - \frac{n_d'(\uparrow) + n_d'(\downarrow)}{n_d(\uparrow) + n_d(\downarrow)} \right]_{E_F}. \quad (7.5)$$

В формуле (7.5) стрелки указывают плотности состояний n_d и их первые производные n_d' на уровне Ферми E_F для d-подзон со спинами электронов вдоль (\uparrow) и против (\downarrow) вектора намагниченности. Экспериментально полученная достаточно большая величина термоэдс, по сравнению с немагнитными сплавами, указывает на определяющую роль второго члена в выражении (7.5). Отрицательный знак $S(T)$ свидетельствует о том, что E_F лежит на правом склоне кривой $n_d(E)$. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 7.4а, следует, что отжиг БЗР сплава слабо влияет на величину и температурную зависимость термоэдс. Ввиду отсутствия в настоящее время расчётов электронной зонной структуры исследованного сплава невозможно более подробно обсуждать величину и температурную зависимость его термоэдс.

Особо следует отметить наличие аномалии на кривой $S(T)$ при $T < 50$ К, которая, как и в случае температурных зависимостей реальной и мнимой частей начальной динамической восприимчивости, а также магнитосопротивления, может указывать на некоторые изменения магнитного состояния исследованного сплава в этой области температур, сопровождаемые существенной перестройкой его зонной структуры. Как уже отмечалось выше, в рассматриваемом высокоомном высокоэнтропийном сплаве при низких температурах нет оснований исключать существенную роль многочастичных эффектов в кинетике электронов проводимости, которые могут привести к формированию узкого пика плотности состояний d-зоны вблизи E_F . В этом случае с ростом температуры будет резко изменяться не только величина $n_d(E)$, но и знак производной n_d' , а следовательно и термоэдс, что согласуется с результатами измерений $S(T)$ при $T < 50$ К (см. рис. 7.4а).

7.3 Оптические свойства БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu

Определенные сведения об электронной структуре ферромагнитного сплава AlCrFeCoNiCu могут дать исследования его оптических свойств, которые проведены при

комнатной температуре в интервале длин волн $\lambda = 0.22-16$ мкм (0.078-5.64 eV). Эллипсометрическим методом были измерены оптические постоянные – показатель преломления $n(\lambda)$ и коэффициент поглощения $k(\lambda)$, по значениям которых построены энергетические зависимости оптической проводимости $\sigma(E)$ и отражательной способности $R(E)$ ($E = \hbar\omega$ - энергия световой волны, ω - частота, рис. 7.7). В низкоэнергетической области ($E < 0.5$ eV) поведение $\sigma(E)$ - наиболее чувствительного спектрального параметра, характеризующего интенсивность и частотную зависимость возбуждения электронов под действием света - определяется резким спадом ($\sigma \sim \omega^2$), характерным для внутризонного (друдевского) механизма возбуждения электронов электромагнитным полем световой волны. С ростом частоты света ход зависимости $\sigma(E)$ качественно меняется – монотонный спад сменяется подъемом, свидетельствующим о вступлении в действие механизма межзонных электронных переходов. Дисперсия оптической проводимости в этом интервале, характеризуемая наличием двух широких полос квантового поглощения света с максимумами при энергиях ~ 1.6 и 4.5 eV, определяется реальным строением энергетического спектра. Такое поведение опытной зависимости $\sigma(E)$ исследуемого сплава, где отчетливо проявляются частотные интервалы, соответствующие разным типам электронного возбуждения, является типичным для металлоподобных сред.

Однако следует отметить, что, в отличие от чистых металлов и их бинарных соединений, где спектры оптической проводимости, как правило, состоят из довольно резких максимумов и минимумов, профиль кривой $\sigma(E)$ данного многокомпонентного высокоэнтропийного сплава характеризуется размытостью и отсутствием элементов тонкой структуры. Кроме того, интенсивности двух широких абсорбционных полос невелики – в 2-3 раза ниже значений максимумов поглощения, проявляемых в спектрах отдельных металлов, из которых состоит данный сплав [140]. В целом, такой сглаженный характер дисперсии оптической проводимости сплава AlCrFeCoNiCu сходен со спектрами соответствующих зависимостей, полученных для различных аморфных металлических сплавов. Природу протяженной абсорбционной полосы при $E = (0.5 - 3)$ eV можно объяснить суперпозицией вкладов межзонного поглощения, связанных с конкретными металлами, входящими в сплав. Согласно экспериментальным данным [140], в данном интервале энергий локализованы фундаментальные полосы поглощения Co (максимум при ~ 1.6 eV), Al (~ 1.5 eV), Cr, Fe (~ 2 eV) и Cu (~ 2.4 eV). Наложение этих полос в ограниченной области энергий, наряду с вкладами от квантового поглощения в различных многокомпонентных наноразмерных фазах, формирующихся в сплаве, приводит к образованию интегрального бесструктурного широкого максимума, наблюдаемого в спектре оптической проводимости. Наличие второго менее интенсивного максимума при $E \sim 4.5$ eV (значении, соответствующем

энергии локализации максимума основной полосы поглощения металлического Ni) можно идентифицировать с электронными переходами между зонами, связанными с атомами данного металла.

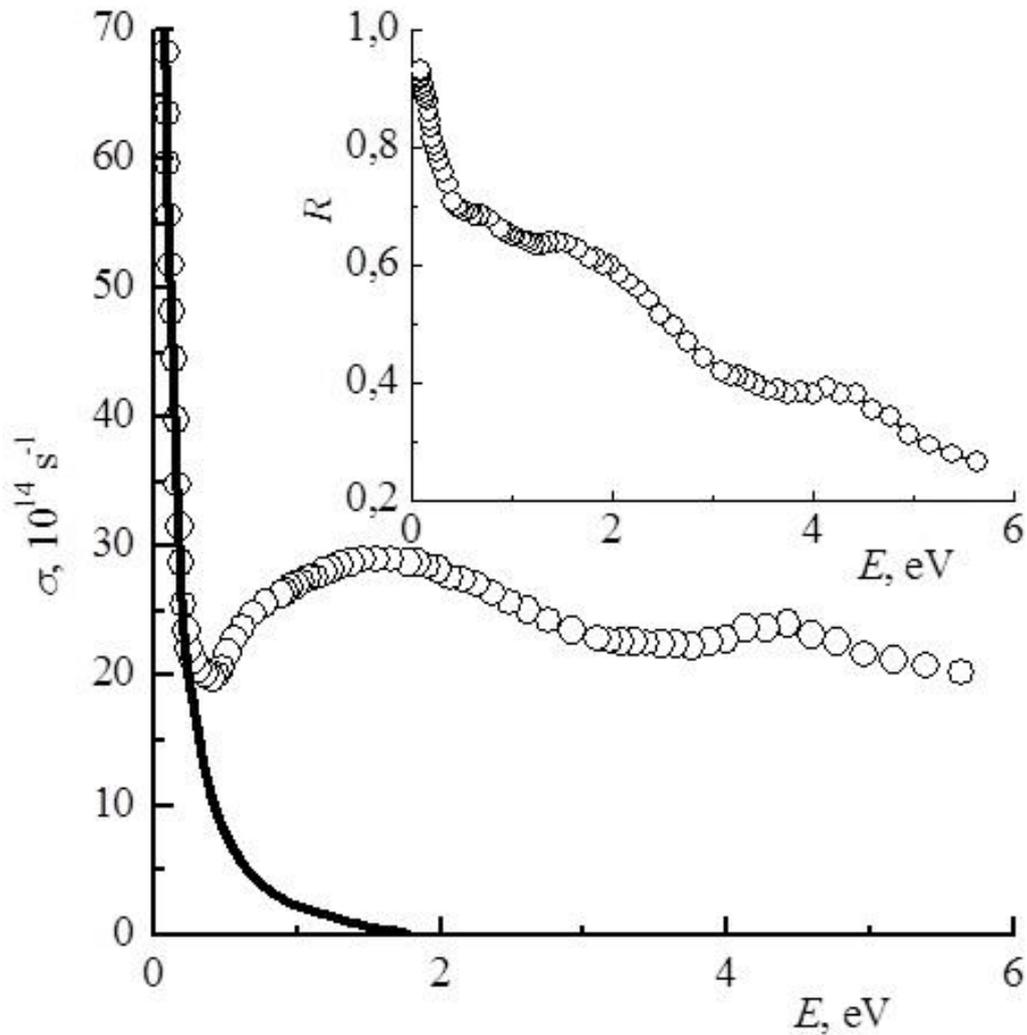


Рис. 7.7. Оптическая проводимость $\sigma(E)$ БЗР сплава AlCrFeCoNiCu. На вставке представлен коэффициент отражательной способности света R . Сплошная линия показывает друдевский вклад, рассчитанный по значениям плазменной и релаксационной частот электронов проводимости.

Характер дисперсионной зависимости отражательной способности сплава, представленной на вставке рис. 7.7, также соответствует тенденции, наблюдаемой в веществах с металлической проводимостью, - с ростом длины волны величина R стремится к единице. Из значений оптических постоянных, измеренных в друдевском интервале спектра, где влияние межзонных переходов на оптический отклик среды минимально, рассчитан ряд параметров, характеризующих электроны проводимости. Частота релаксации, учитывающая все виды рассеяния электронов, возбуждаемых электромагнитным полем, равна $\gamma = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, что в несколько раз превышает величину данного параметра для каждого из металлов,

присутствующих в сплаве. В свою очередь, численные значения квадрата плазменной частоты $\omega_p^2 = 27 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$ - параметра, феноменологически пропорционального плотности состояний на уровне Ферми, а также концентрации электронов проводимости $N = 0.85 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, по порядку величины близки к значениям, полученным для чистых металлов [141].

Краткие выводы по главе 7

Основные наиболее важные результаты исследований магнитных, электрических и оптических свойств быстрозакаленного высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu, состоят в следующем:

1. Исследования магнитных, электрических и оптических свойств быстрозакаленного высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu показывают, что он является неоднородным локализованным ферромагнетиком вплоть до $T \sim 900 \text{ К}$. При этом основная ОЦК фаза имеет точку Кюри $T_C \sim 500 \text{ К}$.

2. Исследованный сплав в БЗР состоянии обладает достаточно высоким сопротивлением $\rho_0 \sim 150 \mu\Omega \cdot \text{см}$. При нагреве образца до 900 К, из-за перестройки элементного и фазового состава по объёму образца, происходит необратимое уменьшение его сопротивления примерно на 20 %. В области низких температур ($T \ll [T_C \text{ и } \theta_D]$) магнитная составляющая сопротивления описывается линейно-квадратичной функцией, что характерно для обычных 3d-ферромагнетиков (типа Ni, Fe). Магнитосопротивление сплава AlCrFeCoNiCu имеет отрицательный знак и в основном связано с подавлением магнитных неоднородностей в поле. Термоэдс определяется диффузионной составляющей, которая имеет отрицательный знак и при $T > 50 \text{ К}$ пропорциональна температуре.

3. Результаты, полученные при измерениях магнитных и электрических свойств, указывают на значительное изменение магнитного состояния исследованного сплава в области низких температур (при $T < 50 \text{ К}$), сопровождаемое существенной перестройкой зонной структуры.

4. Дисперсия оптической проводимости в области межзонных переходов, определяемая реальным строением энергетического спектра, характеризуется наличием двух широких полос квантового поглощения света с максимумами при энергиях ~ 1.6 и 4.5 eV . Природу протяженной абсорбционной полосы при $E > 0.5 \text{ eV}$ можно объяснить суперпозицией вкладов межзонного поглощения, связанных с конкретными металлами, входящими в сплав. По значениям оптических постоянных (частоты релаксации и квадрата плазменной частоты) в друдевском интервале спектра при $E < 0.5 \text{ eV}$ определены параметры электронов проводимости - плазменная ω_p^2 и релаксационная γ частоты.

Основные результаты и выводы

1. Анализ результатов комплексного исследования атомной структуры, особенностей структурно-фазовых превращений и физических свойств литого высокоэнтропийного шестикомпонентного эквиатомного сплава AlCrFeCoNiCu показал, что в нем при охлаждении со скоростью 10 К/с образуется дендритная микроструктура, а затем после затвердевания происходил распад пересыщенных твердых растворов с образованием четырех фаз (фазы отличаются структурой, химическим составом и морфологией) в дендритах и двух фаз в междендритных, обогащенных медью, областях.

2. Полученные на литом сплаве микроструктурные данные свидетельствовали о реализации классического механизма зародышеобразования и роста наночастиц и не подтверждают вывод ряда исследователей, разработчиков данного сплава, о спинодальном механизме его распада. Все наночастицы являлись шестикомпонентными твердыми растворами, как атомнонеупорядоченными (типа A2 и A1), так и атомноупорядоченными (типа B2 и L1₂), обогащены конкретными химическими элементами, имели равноосную или пластинчатую морфологию, однородно и периодически распределены между собой и по объему сплава, сохраняя размерно-ориентационную и когерентную связь.

3. Обнаружено, что при затвердевании в условиях быстрого охлаждения расплава по методу спиннингования ($V_{\text{зак}} \approx 10^5$ К/с) в сплаве происходило преимущественное формирование однородной УМЗ ОЦК-структуры без дендритов (средний размер зерен составил 670 нм вместо 50-100 мкм в исходном литом сплаве). Вместе с тем, после БЗР не удалось сохранить пересыщенный твердый раствор и в сплаве помимо матричной (A2) было зафиксировано разделение на две основные наночастицы по системам B2-Al-Ni-Co и A2-Cr-Fe-Co и следы ГЦК (A1)-фазы. После изохронного отжига при 300 и 500 °С (2ч) фазовый состав в сплаве сохранялся, а после отжига 650 °С выделялась еще одна ГЦК (L1₂)-фаза, обогащенная медью (до 42 ат.%). Все наночастицы являлись шестикомпонентными и имеют выраженную пространственную нанопериодичность.

4. Установлено, что при затвердевании в условиях сверхбыстрого охлаждения расплава по методу сплэтинга ($V_{\text{зак}} \approx 10^6$ К/с) в сплаве удалось получить пересыщенный твердый раствор с УМЗ ОЦК-структурой без дендритов (средний размер зерен составил 560 нм), но с нанодоменным (размером ~ 2 нм) дальним порядком по типу B2-сверхструктуры, химически однородный при определении с максимальной латеральной локальностью до ~ 10 нм, используя ЭДС ПЭМ Tecnai G²30 Supertwin. В процессе отжига при 550 и 600 °С в сплаве происходил распад пересыщенного твердого раствора с последовательным выделением шестикомпонентных наночастиц на основе системы B2-Cu-Ni-Co-Al, а затем на основе A2-Cr-Fe-Co при увеличении времени от 2 до 5 ч при 550 °С, а при повышении температуры до 600 °С (2ч) добавилось

выделение атомноупорядоченных нанофаз по типу B2-Ni-Al-Co-Fe. Все фазы отличала выраженная наномодуляция и однородное пространственное расположение между собой.

5. Обнаружено, что в БЗР-сплаве AlCrFeCoNiCu, полученном спиннигованием, при мегапластической деформации кручением под высоким давлением 6 ГПа на 2 и 5 оборотов происходило радикальное, вплоть до наноразмерного измельчение всех структурно-фазовых составляющих. При этом МПД приводила к механоиндуцированному ОЦК→ГЦК превращению в исходном БЗР-сплаве и практически полному растворению имевшихся фаз, а последующий отжиг восстанавливал исходное структурно-фазовое состояние путем обратного ГЦК→ОЦК превращения при сохранении нанокристаллической структуры сплава.

6. Методами высоколокальной атомной 3D-AP томографии и рентгеновской ЭДС в просвечивающей электронной микроскопии в пределах всех наблюдаемых фаз во всех исследованных сплавах (после закалки, БЗР, МПД и отжигов) были обнаружены периодические (в единицы нанометров) концентрационные модуляции в виде локальных наносегрегаций различных композиций всех химических элементов, прежде всего Cr и Cu, сплава. Они сопряжены с выявляемыми нанофазами, демонстрируют нетривиальную сложную природу и структурно-фазовую организацию изученных высокоэнтропийных сплавов.

7. Показано, что исследованный сплав имел высокие механические свойства. Исходный литой сплав имел микротвердость 5.3 ГПа, БЗР-сплавы, полученные методом спиннинга в исходном состоянии и после отжига характеризовались высокой микротвердостью в пределах (6.3-7.8 ГПа). Твердость БЗР-сплава, полученного методом сплэтинга, составляла 4.5 ГПа, а после отжига при 550 °С заметно (в 1.5 – 2 раза) возрастал модуль упругости и, особенно, твердость, что сопровождалось существенным (в 7 раз) снижением ползучести БЗР-сплава. Микротвердость сплава после МПД достигала 12 ГПа.

Автор выражает благодарность научному руководителю диссертационной работы профессору, д.ф.-м.н. Владимиру Григорьевичу Пушкину за постановку задачи, внимание к работе и поддержку, за плодотворное обсуждение результатов и помощь на всех этапах выполнения работы и написания диссертации.

Автор искренне признателен за помощь в работе сотрудникам лаборатории цветных сплавов ИФМ УрО РАН – А.Н. Укусникову, Ю.М. Устюгову, Н.Н. Курановой, В.В. Макарову, Л.И. Кайгородовой, О.А. Елкиной, Т.Э. Кунцевич; сотрудникам лаборатории прикладных материалов в Институте имени Гельмгольца (г. Берлин, Германия), в частности, доктору Н. Вандерка; а также сотрудникам ИФМ УрО РАН – В.П. Пилюгину, Н.И. Коурову, А.В. Королеву, Ю.В. Князеву.

Список литературы

1. Курдюмов, Г.В. Явления закалки и отпуска / Г.В. Курдюмов. - М.: Metallurgizdat, 1960. – 64 с.
2. Энтин, Р.И. Превращения аустенита в стали / Р.И. Энтин. - М.: Metallurgizdat, 1960. – 252 с.
3. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. - М.: Metallurgiya, 1967. – 494 с.
4. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. - М.: Metallurgiya, 1967. – 790 с.
5. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка сплавов (в 2-х томах) / М.Л. Бернштейн. - М.: Metallurgiya, 1968. - 1172 с.
6. Химушин, Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф.Ф. Химушин. - М.: Metallurgiya, 1969. – 750 с.
7. Приданцев, М.В. Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин. - М.: Metallurgiya, 1969 – 248 с.
8. Колачев, Б.А. Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnykh metallov i spлавov / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. - М.: Metallurgiya, 1972. - 480 с.
9. Садовский, В.Ф. Структурная наследственность в стали / В.Ф. Садовский. - М.: Metallurgiya, 1973 – 205 с.
10. Курдюмов, Г.В. Превращения в железе и стали / Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, Р.И. Энтин. - М.: Наука, 1977. - 230 с.
11. Фридляндер, И.И. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / И.И. Фридляндер. - М.: Metallurgiya, 1979. - 208 с.
12. Гольдштейн, М.И. Дисперсионное упрочнение стали / М.И. Гольдштейн, В.М. Фарбер. – М.: Metallurgiya, 1979. – 208 с.
13. Банных, О.А. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадий содержащие стали / О.А. Банных, В.М. Блинов. – М.: Наука. 1980. – 190 с.
14. Пиккеринг, Ф.Б. Физическое metallovedenie i razrabotka staley / Ф.Б. Пиккеринг. – М.: Metallurgiya. 1982.- 182 с.
15. Глезер, А.М. Упорядочение и деформация сплавов железа / А.М. Глезер, Б.В. Молотилов. - М.: Metallurgiya, 1984. - 168 с.
16. Чуистов, К.В. Старение металлических сплавов / К.В. Чуистов. – Киев: Наук. Думка, 1985. – 226 с.
17. Коллингз, Е.В. Физическое metallovedenie titanovykh сплавов / Е.В. Коллингз. – М.: Metallurgiya, 1988. – 224 с.

18. Сагарадзе, В.В. Упрочнение аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. – М.: Наука, 1989. – 271 с.
19. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей / М.Л. Бернштейн, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошкин. – М.: Metallurgy, 1989. – 544 с.
20. Хачин, В.Н. Никелид титана: Структура и свойства / В.Н. Хачин, В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев. - М.: Наука, 1992. - 168 с.
21. Пушин, В.Г. Предпереходные явления и мартенситные превращения / В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 368 с.
22. Каблов, Е.Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е.Н. Каблов, Е.Р. Голубовский. - М.: Машиностроение, 1998. – 463 с.
23. Смирнов, М.А. Основы термической обработки стали / М.А. Смирнов, В.М. Счастливцев, Л.Г. Журавлев. – Екатеринбург.: УрО РАН, 1999. – 496 с.
24. Гринберг, Б.А. Интерметаллиды Ni3Al и TiAl: микроструктура и деформационное поведение / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2002. - 360 с.
25. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть 1. Структура, фазовые превращения и свойства / В.Г.Пушин, С.Д.Прокошкин, Р.З.Валиев, В.Браиловский, Э.З.Валиев, А.Е.Волков, А.М.Глезер, С.В.Добаткин, Е.Ф.Дударев, В.Т.Жу, Ю.Г.Зайнулин, Ю.Р.Колобов, В.В.Кондратьев, А.В.Королев, А.И.Коршунов, Н.И.Коуров, Н.В.Кудреватых, А.И.Лотков, Л.Л.Мейснер, А.А.Попов, Н.Н.Попов, А.И.Разов, М.А.Хусаинов, Ю.И.Чумляков, С.В.Андреев, А.А.Батулин, С.П.Беяев, В.Н.Гришков, Д.В.Гундеров, А.П.Дюпин, К.В.Иванов, В.И.Итин, М.К.Касымов, О.А.Кашин, И.В.Киреева, А.И.Козлов, Т.Э.Кунцевич, Н.Н.Куранова, Н.Ю.Пушина, Е.П.Рыклина, А.Н.Уксусников, И.Ю.Хмелевская, А.В.Шеляков, В.Я.Шкловер, Е.В.Шорохов, Л.И.Юрченко. - Екатеринбург: УрОРАН, 2006. - 438 с.
26. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. – М.: РИО УрО РАН, 2013. – 720 с.
27. Yeh, J.-W. High-entropy multielement alloys // J.-W. Yeh. Patent US 2002/0159914 A1 (приоритет от 07.11.2000).
28. Nanostructured High-Entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, C.-H. Tsau and S.-Y. Chang. // *Advanced Engineering Materials*. - 2004. – V.6, № 5. - P. 299-303.
29. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // *Mat. Sci. Eng.* – 2004. – A 375-377. – P. 213-218.
30. Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements / C.-J. Tong, Y.-L. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, C.-H. Tsau,

- S. Lin, and S.-Y. Chang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – V.36a. – P. 881-893.
31. Mechanical Performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements // C.-J. Tong, M.-R. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-J. Lin, and S.-J. Chang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2005. – V.36a. – P.1263-1271.
 32. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel // Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W. Yeh, H.C. Shih // Corrosion Science. – 2005. – V.47. – P.2257–2279.
 33. Hsu, Y.-J. Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution // Y.-J. Hsu, W.-C. Chiang, J.-K. Wu // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – V.92. – P.112–117.
 34. Effect of Vanadium Addition on the Microstructure, Hardness, and Wear Resistance of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloy / M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, and M.-H. Chuang // Metallurgical and Materials Transactions. – 2006. – V. 37a. – P.1363-1369.
 35. Yeh, J.-W. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin // Materials Science Forum. - 2007. - V.560. - P.1-9.
 36. Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi -based equimolar high-entropy alloys / U.S. Hsu, U.D. Hung, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, C.C. Yang // Materials Science and Engineering A. – 2007. - V460–461. – P.403–408.
 37. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys / X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen // Intermetallics. -2007. – V.15. - P. 357-362.
 38. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / C.-C. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, H.-C. Chen // Mat. Letters. -2007. – V.61. - P. 1-5
 39. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy / Y.P. Wang, B.S. Li, M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V.491. – P.154–158.
 40. Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high-entropy alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, X.D. Hui, M.L. Wang, G.L. Chen // Sci China Ser G-Phys Mech Astron. – 2008. - V.51, no. 4. – P.427-437.
 41. Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy / B.S. Li, Y.P. Wang, M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V.498. – P.482–486.
 42. Thermally stable amorphous $(\text{AlMoNbSiTaTiVZr})_{50}\text{N}_{50}$ nitride film as diffusion barrier in copper metallization / M.-H. Tsai, C.-W. Wang, C.-H. Lai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan // Applied Physics Letters. – 2008. – V.92. P.052109 (1-3).

43. Tsai, M.-H. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon / M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan // *Thin Solid Films*. – 2008. – V.516. – P.527–5530.
44. The microstructure and phase equilibrium of new high performance high-entropy alloys / K.-C. Hsieh, C.-F. Yu, W.-T. Hsieh, W.-R. Chiang, J.S. Ku, J.-H. Lai, C.-P. Tu, C. C. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.483, Issues 1–2. – P.209–212.
45. Shun, T.-T. Age hardening of the Al_{0.3}CoCrFeNiC_{0.1} high entropy alloy / T.-T. Shun, Y.-C. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.478. – P.269–272.
46. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys / H.-P. Chou, Y.-S. Chang, S.-K. Chen, J.-W. Yeh // *Materials Science and Engineering B*. – 2009. – V.163. – P.184–189.
47. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys / Y.-F. Kao, T.-J. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh // *Journal of Alloys and Compounds*. -2009. – V.488. –P.57–64.
48. Shun, T.-T. Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy / T.-T. Shun, Y.-C. Du // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.479. – P.157–160.
49. Microstructure and Mechanical Properties of New AlCo_xCrFeMo_{0.5}Ni High-Entropy Alloys / C.-Y. Hsu, W.-R. Wang, W.-Y. Tang, S.-K. Chen and J.-W. Yeh // *Advanced engineering materials*. – 2009. – V.11, P.1-6.
50. Wang, B.Y.P. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy / B.Y.P. Wang, B.S. Li, H.Z. Fu // *Advanced engineering materials*. – 2009. – V.11, P.641-643.
51. Microstructure and Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x (x = 0-2.0) High-Entropy Alloys / M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Y.-S. Huang and C.-P. Tu // *Materials Transactions*. – 2006. -V.47, No. 5. – P.1395-1401.
52. Li, A. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements / A. Li, X. Zhang // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. -2009. - V.22, N 3. – P.219-224.
53. Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy/ C.-W. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, C.-C. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V.490. – P.160–165.
54. Braic, M. Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering / M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – V.204. – P.2010-2014.
55. Huang, P.-K. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi (AlCrNbSiTiV)N coating element / P.-K. Huang, J.-W. Yeh // *Surface & Coatings Technology*. – 2010. – V.204. – P.1891-1896.

56. Effect of rare earth Y Addition on the microstructure and mechanical properties of high entropy AlCoCrCuNiTi alloys / Z. Hu, Y. Zhan, G. Zhang, J. She, C. Li // *Materials and Design*. – 2010. – V.31. – P.1599-1602.
57. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)O_x films / M.-I. Lin, M.-H. Tsai, W.-J. Shen, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. – 2010. – V.518. – P.2732-2737.
58. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis / V. Dolique1, A.-L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon // *Surface and Coatings Technology*. - 2010. – V.204, Issues 12-13. – P.1989–1992.
59. Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy / K.B. Zhang, Z.Y. Fua, J.Y. Zhang, J. Shi, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V.502. – P.295–299.
60. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S.Singh, N. Wanderka, U. Glatzel, J. Banhart // *Acta Materialia*. - 2011. – V.59. - P. 182-190.
61. Effect of decomposition of the Cr–Fe–Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties / S. Singh, N.Wanderka, K.Kiefer, K.Siemensmeyer, J.Banhart // *Ultramicroscopy*. – 2011. – V.111. – P.619–622.
62. Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys / M.S. Lucas, L. Mauger, J.A. Munoz, Y. Xiao, A.O. Sheets, S.L. Semiatin, J. Horwath, Z. Turgut // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V.109. – p07E307.
63. Senkov, O.N. Miracle Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2011. - V. 509. - P. - 6043—6048.
64. Effect of aluminum content on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys / C.-Y. Hsu, C.-C. Juan, S.-T. Chen, J.-W. Yeh, S.-K. Chen // *JOM*. – 2013. - V.65, N 12. –P.1840-1847.
65. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. T. Liu // *Journal of applied physics*. - 2011. - V.109. – P.103505(1-5).
66. Micromechanical characterization of casting-induced inhomogeneity in an Al_{0.8}CoCrCuFeNi high-entropy alloy / Z. Liu, S. Guo, X. Liu, J. Ye, Y. Yang, X.-L. Wang, L. Yang, K. An, C.T. Liu// *Scripta Materialia*. – 2011. V.64. – P.868–871.
67. Guo, S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C. T. Liu // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V.21. – P.433–446
68. The Property Research on High-entropy Alloy Al_xFeCoNiCuCr Coating by Laser Cladding / X. Ye, M. Ma, Y. Cao, W. Liu, X. Ye, Y. Gu // *Physics Procedia*. – 2011. – V.12. – P.303–312.

69. Solid/liquid interaction between a multicomponent FeCrNiCoMnAl high entropy alloy and molten aluminum / H.-H. Yang, W.-T. Tsai, J.-C. Kuo, C.-C. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V.509. – P.8176–8182.
70. Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high-entropy alloys / M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Acta Materialia*. – 2011. – V.59. – P.6308–6317.
71. Lin, C.-M. Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy $Al_{0.5}CoCrFeNi$ alloy / C.-M. Lin, H.-L. Tsai // *Intermetallics*. – 2011. – V.19. – P.288-294
72. Microstructure and the properties of $FeCoCuNiSn_x$ high entropy alloys / L. Liu, J.B. Zhu, C. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // *Materials Science and Engineering A*. – 2012. – V.548. – P.64-68.
73. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy / A. Manzoni, H. Daoud, R. Völkl, U. Glatzel, N. Wanderka // *Ultramicroscopy*. – 2013. V.132. – P.212-215.
74. Investigation of phases in $Al_{23}Co_{15}Cr_{23}Cu_8Fe_{15}Ni_{16}$ and $Al_{18}Co_{17}Cr_{17}Cu_8Fe_{17}Ni_{33}$ high entropy alloys and comparison with equilibrium phases predicted by Thermo-Calc / A. Manzoni, H. Daoud, S. Mondal, S. van Smaalen, R. Völkl, U. Glatzel, N. Wanderka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. –V.552. – P.430–436.
75. Structure and properties of $FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x$ high-entropy alloy / B.-Y. Li, K. Peng, A.-P. Hu, L.-P. Zhou, J.-J. Zhu, D.-Y. Li // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. -2013. –V.23. –P.735–741.
76. Qiu, X.W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy / X.-W. Qiu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.555. – P.246–249.
77. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy / N.H. Tariq, M. Naeem, B.A. Hasan, J.I. Akhter, M. Siddique // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V.556. – P.79–85.
78. Microstructure and Tensile Behavior of $Al_8Co_{17}Cr_{17}Cu_8Fe_{17}Ni_{33}$ (at. %) High-Entropy Alloy / H.M. Daoud, A. Manzoni, R. Volkl, N. Wanderka // *JOM*. – 2013. - V.65. – P.1805-1814.
79. Atomic-scale compositional characterization of a nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high-entropy alloy using atom probe tomography / K.G. Pradeep, N. Wanderka, P. Choi, J. Banhart, B.S. Murty, D. Raabe // *Acta Materials*. – 2013. – V.6. – P.4696-4706.
80. A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures / K.M. Youssef, A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, C.C. Koch // *Material Research Letters*. – 2014. DOI. 10.1080/21663831.2014.985855.
81. Hot deformation behaviour and microstructure control in AlCrCuNiFeCo high entropy alloy / N. Nayan, G. Singh, S.V.S.N. Murty, A. K. Jha, B. Pant, K. M. George, U. Ramamurty // *Intermetallics*, - 2014. – V.55. – P.145-153.

82. Thermal Analysis and Nanoindentation Studies on Nanocrystalline AlCrNiFeZn High Entropy Alloy / C.S. Babu, N.T.B.N. Koundinya, K. Sivaprasad, J.A. Szpunar // *Procedia Materials Science*. – 2014. – V.6. – P.641-647.
83. Age Hardening of AlCrMoNiTi High Entropy Alloy Prepared by Powder Metallurgy / R. Bo, M. Jianhui, Z. Ruifeng, G. Shaokang, Z. Hongsong // *Rare Metal Materials and Engineering*. - 2014. V.43, Issue 6. – P.1286-1290.
84. Otto, F. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries / F. Otto, N.L. Hanold, E.P. George // *Intermetallics*. – 2014. – V.54. – P.39-48.
85. Segregation and migration of species in the CrCoFeNi high entropy alloy / S.C. Middleburgh, D.M. King, G.R. Lumpkin, M. Cortie, L. Edwards // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V.599. – P.179–182.
86. Fan, Q.C. Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al_xCu_y high-entropy alloys / Q.C. Fan, B.S. Li, Y. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – V.614. – P.203–210.
87. Jones, N.G. Phase equilibria of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu High Entropy Alloy / N.G. Jones, A. Frezza, H.J. Stone // *Materials Science & Engineering A*. – 2014. – V.615. – P.214–221.
88. Microstructure characterization of Al_xCo₁Cr₁Cu₁Fe₁Ni₁ (x = 0 and 2.5) high-entropy alloy films / Z.F. Wu, X.D. Wang, Q.P. Cao, G.H. Zhao, J.X. Li, D.X. Zhang, Jian-Jun Zhu, J.Z. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2014. - V.609. - P.137–142.
89. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский, Н. А. Мамека // *Материаловедение*. - М.: Наука и Технологии. - 2007. - № 11. - С.26-31.
90. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, Н.И. Даниленко, М.В. Карпец // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2008. - Вып. 17. – С.126—139.
91. Механические свойства многокомпонентного титанового сплава / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, Н.И. Даниленко, М.В. Карпец // *Проблемы прочности*. -2010. - № 5. – С.187-198.
92. Фирстов, С.А. Новые методологические возможности определения механических свойств современных материалов методом автоматического индентирования / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Э.П. Печковский // *Наука та інновації*. - 2010. - Т. 6, № 5. - С. 7-18.
93. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, А.О. Андреев, Н.А. Крапивка // *Наука та інновації*. - 2013. - Т. 9. - № 5. - С. 32—39.

94. Влияние микроструктуры на механические свойства при растяжении высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi / А.В. Кузнецов, Г.А. Салищев, О.Н. Сеньков, Н.Д. Степанов, Д.Г. Шайсултанов // Научные ведомости, Серия: Математика. Физика. - 2012. - №11(130). Вып. 27. - 191-205 с.
95. Особенности фазообразования и формирования структуры в ВЭС системы AlCrFeCoNiCu_x (X=0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0) / Н.А Крапивка, С.А. Фирстов, М.В. Карпец, А.Н. Мысливченко, В.Ф. Горбань // Физика металлов и металловедение в печати 2014.
96. Древинг В. П. Правило фаз с изложением основ термодинамики / В. П. Древинг, Я. А. Калашников. - изд. 2-е, Изд. МГУ, 1964. – 455-611 с.
97. Thermodynamics of Solids, 2nd ed. / R.A. Swalin, E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl. – John Wiley & Sons, New York, NY, 1991. P. 21-87.
98. Oates, W.A. Configurational Entropies of Mixing in Solid Alloys/ W. A. Oates // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2007. – V.28. – P.79-89.
99. Волькенштейн, М. В. Энтропия и информации / М. В Волькенштейн. - М.: Наука, 1986. - 192 с.
100. Шульце, Г. Металлофизика / Г. Шульце под ред. Я. С. Усманский. - М. Мир, 1971. - 477 с.
101. Физико-энергетическая природа энтропии смешения / А.М. Савченко, О.И. Юферов, С.В. Маранчак, С.А. Ершов. - ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, 2004. - 6 с.
102. Кнорре, Д. Г. Физическая химия / Д.Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. - М.: Высшая школа, 1990. - 416 с.
103. Люборский, Ф.Е. Аморфные металлические стекла / под редакцией Ф.Е. Люборского. - М.: Металлургия, 1987. - 584с.
104. Дюнтеродт, Г. Металлические стекла. Ионная структура. Электронный перенос и кристаллизация/ под редакцией Г. Дюнтеродта и Г. Герка/ М.: Мир, 1983. - 376с.
105. Proceedings of international Conference “Rapid solidification processing principles and technologies”, Claitor s Publishing Division, Baton Rouge, LA, 1978.
106. Герман, Г. Сверхбыстрая закалка жидких сплавов / под редакцией Г. Германа. - М.: Металлургия, 1986. - 374с.
107. Proceedings of the International Conference “Developments in the structural chemistry of alloy phases”, Plenum press, New York, 1979.
108. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов, Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая, А.П. Жилияев, Е.Ф. Дударев, К.В. Иванов, М.Б. Иванов, О.А. Кашин, Е.В. Найденкин. - Новосибирск: Наука, 2001. - 232с.

109. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. - М.: Логос, 2000. 272 с.
110. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы / Р.З. Валиев, И.В. Александров. - М.: Академкнига, 2007. - 340 с.
111. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. - М.: МИСИС, 2005. - 432 с.
112. Еременко, В.Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы / В.Н. Еременко В.Н., Ю.В. Найдич, И.А. Лавриненко. - Киев: Наукова думка, 1968. - 122 с.
113. Третьяков, В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В.И Третьяков. - М.: Metallurgia, 1976. - 527 с.
114. Valiev, R.Z Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation / R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Muljukov // Material Science Engineering. - 1993. - V.A168. - P.141-148.
115. Mechanical alloying of Ti-Ni alloys under high pressure / A.V. Dobromyslov, R.V. Churbaev, V.A. Elkin, T.L. Trenogina // Scripta Materialia. - 1999. V.41, №9. - P.1015-1021.
116. Добромыслов, А.В. Механическое легирование сплавов системы титан-медь под давлением / А.В. Добромыслов, Р.В. Чурбаев, В.А Елькин // Физика металлов и металловедение. - 1999. Т.87, №2. - С.144-150.
117. Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying/ К.В. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, J. Shi, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V.485. – P.31–34
118. Хейкер, Д.М. Рентгеновская дифрактометрия / Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин. - Издательство: М.: Физматгиз, 1963. - 380 с.
119. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. –М.: Мир, 1984. – 303 с.
120. Морис, Ф. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Мориса, Л. Мени, Р. Тискье. – М.: Metallurgia, 1995. – 392 с.
121. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. – М.: Metallurgia, 1973. – 584 с.
122. Электронная микроскопия тонких кристаллов (под редакцией Л.М. Утевского) / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. –Издательство: М.: Мир, 1968. – 573 с.
123. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu / М.В. Ивченко, В.Г. Пушин, А.Н. Уксусников, N. Wanderka // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114, № 6. – С. 561-568.

124. Ивченко, М.В. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты / М.В. Ивченко, В.Г.Пушин, N.Wanderka // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 2. - С. 57-69.
125. Структура и физические свойства быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королёв, Ю.В. Князев, Н.Н. Куранова, М.В. Ивченко, Ю.М. Устюгов, N. Wanderka // Физика твердого тела. – 2015.
126. Особенности микроструктуры литых высокоэнтропийных сплавов AlCrFeCoNiCu, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава / М.В. Ивченко, В.Г.Пушин, А.Н.Укусников, N.Wanderka, Н.И. Коуров // Физика металлов и металловедение. – 2013. - Т. 114, № 6. - С. 549-560.
127. Кондратьев, В.В. Предмартенситное состояние в металлах, их сплавах и соединениях: экспериментальные результаты, модели структуры, классификации / В.В. Кондратьев, В.Г. Пушин // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 60, № 4. – С. 629-650.
128. Пушин, В.Г. Исследование предпереходных состояний и мартенситного превращения в В2-сплавах Ni-Al / В.Г. Пушин, С.П. Павлова, Л.И. Юрченко // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т. 67, № 1. – С. 164-174.
129. Электронномикроскопические и рентгенографические исследования предмартенситных явлений в В2-сплавах системы Ni-Al / В.Г. Пушин, Л.И. Юрченко, А.Ю. Соколова, Л.Ю. Иванова // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 78, № 6. – С. 104-113.
130. Пушин, В.Г. Структурные и фазовые превращения в квазибинарных сплавах системы TiNi-TiCu, быстрозакаленных из расплава. I / В.Г. Пушин, С.Б. Волкова, Н.М. Матвеева // Физика металлов и металловедение. – 1997. – Т. 83, № 3. – С. 68-77.
131. Кунцевич, Т.Э. Микроструктура и свойства быстрозакаленных бинарных сплавов TiNi, обогащенных титаном, с эффектом памяти формы / Т.Э. Кунцевич, В.Г. Пушин // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 105, № 1. – С. 62-69.
132. Peculiar Features of Physical Properties of the Rapid Quenched AlCrFeCoNiCu High-Entropy Alloy / M.V. Ivchenko, N.I. Kourov, V.G. Pushin, A.V. Korolev, Yu.V. Knyazev, Yu.M. Ustyugov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 636. – P. 304-309.
133. Акулов, Н.С. Ферромагнетизм / П.С. Акулов. – М.: ГОНТИ, 1939. - 156 с.
134. Займан, Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. - М.: ИИЛ, 1962. - 488 с.
135. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. М.: Наука, 1971. - 1032 с.
136. Туров, Е.А. Электропроводность ферромагнитных металлов при низких температурах / Е.А. Туров // Известия Академии Наук СССР. Серия физическая. - 1955. - Т. 19, №4. - С. 474-480.

137. Туров, Е.А. Электропроводность ферромагнитных металлов при низких температурах. II / Е.А. Туров // Физика металлов и металловедение. - 1958. - Т. 6, № 2. - С. 203-213.
138. Альтшулер, Б.Л. К теории неупорядоченных металлов и сильнолегированных полупроводников / Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов // ЖЭТФ. – 1979. – Т. 77, № 5. - С. 2028-2037.
139. Anderson, P.W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices / P.W. Anderson // Physical Review. – 1958, V. 109. – P. 1492-1503.
140. Термоэлектродвижущая сила металлов / Ф.Дж.Блатт, П.А.Шредер, ФК.Лойлз, Д.Грейг, Пер. с англ. Под ред. Д.К.Белашенко. – М.: Металлургия, 1980. - 248 с.
141. Носков М.М. Оптические и магнетооптические свойства металлов / М.М. Носков. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. - 220 с.