

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.017.15

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeNiCu ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ

© 2023 г. М. В. Поляков^{a, b, *}, Д. Ю. Ковалев^a, Л. С. Волкова^b, С. Г. Вадченко^a, А. С. Рогачев^a

^aИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),
ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

^bИнститут нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
Ленинский просп., 32а, Москва, 119991 Россия

*e-mail: maxsimpolykovv@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2023 г.

После доработки 28.07.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

Исследована термическая стабильность высокоэнтروпийного сплава (ВЭС) CoCrFeNiCu при длительном отжиге в течение 204 сут в температурном интервале 873–1273 К. Сплав, полученный механическим сплавлением порошков металлов в планетарной мельнице в течение 120 мин в среде Ar, является твердым раствором замещения на основе высокоэнтропийной фазы с гранцентрированной кубической структурой (ГЦК). При отжиге исходная ГЦК-фаза в течение 1–3 сут распадается на обогащенную медью фазу ГЦК1 и обедненную медью ГЦК2 с близкими параметрами кристаллической решетки – 3.60 и 3.57 Å соответственно. На протяжении всего времени отжига происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий фаз ГЦК1 и ГЦК2, динамика и характер которого зависит от температуры, и длительности процесса. После первых трех суток и до конца термообработки ВЭС сохраняет ГЦК-структуру твердого раствора замещения, а параметры элементарных ячеек образовавшихся ГЦК-фаз остаются постоянными с погрешностью 0.1% вплоть до 204 сут. Пятикомпонентная матрица, образовавшаяся после отжига, имеет химический состав $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ и является стабильной. Также в течение всего периода термообработки наблюдается увеличение размера зерен: сначала, когда происходит активная перестройка структуры, размер увеличивается быстро, затем в период от 1 до 30 сут рост зерен лимитируется диффузией компонентов, а на очень больших временных отрезках рост зерен еще больше затормаживается.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, длительный отжиг, эволюция структуры, СЭМ, ПЭМ, РФА, механическое сплавление

DOI: 10.31857/S001532302360082X, EDN: RFDKYG

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это металлические сплавы, содержащие 5 и более элементов, взятых в равных или близких мольных долях и образующие, как правило, однофазные неупорядоченные твердые растворы замещения со структурой на основе простых ОЦК- или ГЦК-упаковок [1–4]. Образование термодинамически устойчивых многоэлементных твердых растворов замещения с простыми структурными типами становится возможным благодаря высокому значению конфигурационной энтропии, которая понижает свободную энергию системы. ВЭС обладают высокой пластичностью при низких температурах, замедленной диффузией и коктейльным эффектом [5], благодаря которым сплав приобретает свойства, превосходящие свойства его компонентов [6, 7].

Важным условием потенциального применения ВЭС является их термическая стабильность. Установлено, что изменение фазового состава ВЭС при нагреве зависит от состава сплава и способа синтеза [1, 8–11]. Известно несколько методов синтеза ВЭС [1, 6]. Преимущественно ВЭС получают металлургическими методами при кристаллизации многокомпонентных расплавов [1–6]. Недостатком этих методов является неоднородная микроструктура ВЭС. Для получения структурно однородных ВЭС необходимо проводить их термическую обработку. Перспективным способом получения ВЭС является механическое сплавление (МС) [12–14]. Метод МС позволяет синтезировать многоэлементный гомогенный сплав при комнатной температуре.

Среди ВЭС широко изучается сплав CoCrFeNiCu в виде тонких пленок и покрытий, нанесенных

методом магнетронного распыления [15, 16], и объемных материалов — механохимически сплавленные порошки и консолидированные образцы [17–23].

Большинство ВЭС CoCrFeNiCu были синтезированы методом вакуумной дуговой плавки с последующей закалкой [17–19]. Только в нескольких работах [20–23] сообщается об использовании в качестве метода синтеза МС.

В работе [20] был получен двухфазный, содержащий ГЦК- и ОЦК-фазы CoCrNiFeCu ВЭС методом МС в течение 15 ч. В случае синтеза методом искрового плазменного спекания при 1173 К образовался однофазный (ГЦК) нанокристаллический материал.

В работе [21] изучали фазовую стабильность однофазных ГЦК ВЭС CoCrFeNiCu , полученных методом МС в планетарной мельнице в течение 5 и 50 ч при скорости вращения 350 и 200 об./мин соответственно. Отжиг в течение 1 ч однофазного порошка ВЭС CoCrFeNiCu показал его термическую стабильность до 1073 К. При более высоких температурах он распадается на две фазы ГЦК, одна из которых обогащена медью. При 1273 К наблюдалось выделение частиц Cr из матрицы.

В работе [22] изучали ВЭС CoCrFeNiCu , полученный методом МС в течение 65 ч. Синтезированный сплав являлся двухфазным: в ОЦК-фазе присутствует небольшое количество ГЦК-твердого раствора. Причем ОЦК-фаза обогащена Fe , а ГЦК — Cu . Сплав становился однофазным ГЦК после отжига в течение 2 ч при температуре 1073 К.

В работе [23] изучали влияние времени МС на структурообразование и фазовый состав эквивалентной смеси порошков Cr—Co—Fe—Ni—Cu . Было показано, что обработка в течение 120 мин в среде Ag приводит к формированию однофазного твердого раствора замещения с ГЦК-элементарной ячейкой. Отжиг в течение 1 ч при 873 К привел к выделению ОЦК-фазы. Вместе с тем при 1073 К ОЦК-фаза исчезала, и наблюдалось выделение новой ГЦК-фазы, обогащенной медью с параметром элементарной ячейки 3.608 Å.

Работы [20–23] демонстрируют противоречивые результаты при длительности отжига не превышающей суток. Сплав из однофазного становился двухфазным в работе [21], а в работе [22] — наоборот. Причем один и тот же метод синтеза приводил к образованию как ГЦК-исходной структуры, так и ОЦК. Учитывая данные противоречия, необходимы дальнейшие исследования, в том числе при больших временах отжига.

Исследования термической стабильности в течение длительного, более 10 сут, отжига пятикомпонентных ВЭС, аналогичных сплаву Кантора, были проведены в работах [24–26]. В [24] отжиг составил 500 суток при температурах 773, 973 и 1173 К для ВЭС CrMnFeCoNi . Сплав остается ста-

бильным на протяжении всего времени отжига при температуре 1173 К. При 773 и 973 К в сплаве появляется вторая фаза. В работе [25] была исследована кинетика образования σ - фазы в неэквивалентном сплаве $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$. Температуры отжига составили от 873 до 1353 К, длительность отжига от 0.05 до 1000 ч. В работе [26] объектом исследования служил близкий к эквивалентному ВЭС $\text{Co}_{0.18}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.19}\text{Ti}_{0.19}$, полученный методом МС в течение 90 мин. Длительность отжига доходила до 204 суток при температурах 873, 1073 и 1273 К. Синтезированный сплав получился метастабильным, состоящим из неупорядоченной и частично аморфизованной смеси ГЦК- и ОЦК-фаз. В результате отжига концентрация Ti в пятикомпонентной матричной фазе уменьшилась примерно в 3 раза вследствие выпадения вторичных фаз. Полученный состав $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.6}$, состоящий из двух ГЦК фаз с близкими параметрами кристаллической решетки и практически неотличимыми химическими составами, сохранялся после 204 суток отжига в температурном диапазоне 873–1273 К. Основные фазовые превращения произошли в первые сутки отжига, но рост зерен продолжался вплоть до 204 сут.

В литературе отсутствуют данные о фазовых и структурных превращениях ВЭС CoCrFeNiCu при отжиге более 6 ч. Поэтому исследование эволюции структуры и фазового состава ВЭС при длительном отжиге представляет большой научный и практический интерес для решения вопроса о возможности эксплуатации данных сплавов в качестве высокотемпературных конструкционных и функциональных материалов. Цель нашей работы — экспериментальное исследование структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава Co—CrFeNiCu , полученного механическим сплавлением, после весьма продолжительного, до 204 сут, непрерывного изотермического отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Коммерческие порошки, характеристики которых представлены в табл. 1, были использованы для синтеза ВЭС. МС порошков металлов в эквивалентном соотношении проводили в планетарной мельнице Активатор-2S с использованием цилиндрических контейнеров и шаров из нержавеющей стали диаметром 7 мм. Во всех случаях массовое соотношение шары/порошок составляло 20 : 1. Контейнер предварительно откачивали и затем заполняли аргоном при давлении 0.4 МПа. Скорость вращения водила планетарной мельницы составляла 694 об./мин, барабанов 1388 об./мин (параметр мельницы $K = 2$). Время МС составило 120 мин. Из полученного порошка ВЭС прессовали образцы диаметром 5 мм и высотой 10 мм с пористостью 30–40%, массой 1 г. Образцы обёрты-

Таблица 1. Исходные порошки, использованные для механического сплавления

Порошок	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм	Кристаллическая структура	Атомный радиус, Å [6]	Концентрация валентных электронов (КВЭ) [6]
Co	ПК–1у	>99.35	<70	ГПУ	1.2510	9
Cr	ПХ–1М	>98.5	<125	ОЦК	1.2491	6
Fe	P10	>99.9	~3	ОЦК	1.2412	8
Ni	НПЭ–1	>99.5	~150	ГЦК	1.2459	10
Cu	MP10	>99.5	45–60	ГЦК	1.278	11

вали Ni фольгой толщиной 100 мкм и помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления 1.33 Па и запаивали. В ампулы помещалась также спрессованная таблетка порошка Ti, служащая геттером остаточного кислорода (рис. 1). Отжиг порошков в ампулах проводили при температурах 873, 1073 и 1273 К в электропечах марки КЭП10/1250ПВ. Постоянная температура печей поддерживалась контроллером ОВЕН ТРМ251 в течение 204 сут. Для каждой температуры отжига было подготовлено 7 ампул. В течение изотермического отжига из печей через 1, 3, 10, 30, 185 и 204 сут извлекали по 1 ампуле для анализа структуры и фазового состава сплава.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре ДРОН 3 (CuK α -излучение). Для минимизации флуоресцентного излучения элементов группы железа на вторичном пучке был установлен графитовый монохроматор. Интервал регистрации $2\theta = 25^\circ - 100^\circ$, шаг 0.02° , время в точке – 3 с. Анализ фазового состава ВЭС проводили на основе базы данных порошковой дифракции ICDD PDF2. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки фаз сплава в исследуемый порошок добавляли эталон Si (NIST SRM 640D). Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводили в пакете JANA2006 последовательно методами Ле Бейля и Ритвельда. Уточнялись фон, сдвиг нуля, профильные параметры рефлексов, параметры элементарной ячейки, текстура и содержание фаз. Структурные параметры фаз не уточнялись. Элементный состав фаз для структурной модели задавали на основе результатов энергодисперсионного спектрального микроанализа (ЭДС).

Анализ микроstructures порошков проводили на шлифах на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP (Германия, Carl Zeiss) с приставкой ЭДС INCA 300.

Изучение тонкой микроstructures и химического состава проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100 Plus (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенный энергодисперсионным анализатором JEOL EX-24261M1G5T (Япония). Подготовку проб осуществляли при помощи

двухлучевого сканирующего электронного микроскопа Helios G4CX FEI (США). Процедура пробоподготовки описана в работе [27]; вырезание ламели, а также ее полировку осуществляли ионами Ga⁺. С помощью ЭДС в режиме растровой просвечивающей электронной микроскопии (ПРЭМ) были получены карты распределения элементов с высоким разрешением. По микрофотографиям ПРЭМ был определен средний размер зерна методом случайных секущих [28]. Аппроксимацию экспериментальной зависимости проводили в программе OriginPro 2018.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Механосинтезированный ВЭС

В результате МС-порошковой смеси CoCrFeNiCu в течение 120 мин происходит механохимическое сплавление металлов. На дифрактограмме порошка наблюдаются рефлексы ГЦК и ОЦК фаз (рис. 2). Полнопрофильный анализ дифрактограммы показал, что уширение рефлексов ГЦК-фазы вызвано микроискажениями решетки, а не уменьшением размером областей когерентного рассеяния. Порошок после высокэнергетического

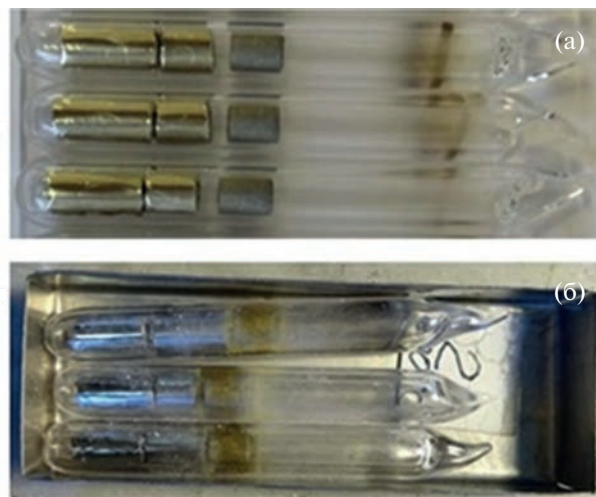


Рис. 1. Исследуемые образцы в запаянных ампулах до отжига (а) и после (б).

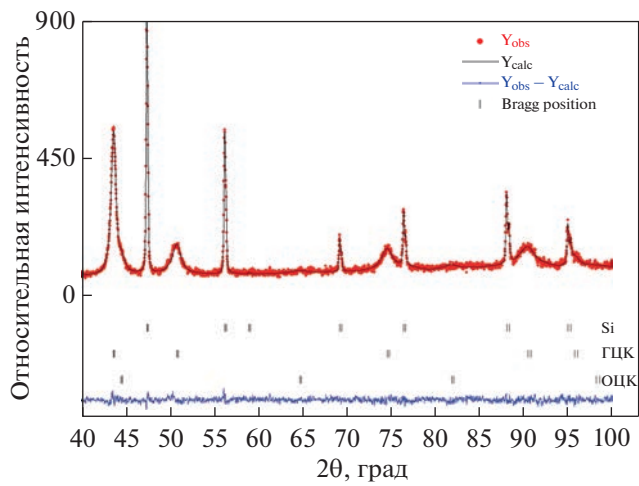


Рис. 2. Дифрактограммы (экспериментальная, расчетная и разностная) смеси порошков Co–Cr–Fe–Ni–Cu после МС в течение 120 мин.

тической механической обработки (механического сплавления) укрупняется, размер частиц достигает 250–700 мкм. Параметр элементарной ячейки ГЦК-твердого раствора составил 3.5988(2) Å, что существенно выше, чем у Ni (3.5238 Å) и ниже, чем у Cu (3.6150 Å), – элементов, имеющих ГЦК-структуру.

Исследование микроструктуры ВЭС методами СЭМ показывает, что полного механохимического сплавления элементов не произошло. В матрице присутствуют включения размером 2–6 мкм, содержащие по данным ЭДС более 98 ат. % Cr. Результаты СЭМ подтверждаются данными РФА: на дифрактограмме (рис. 2), наряду с интенсивными рефлексами ГЦК фазы, наблюдаются рефлексы ОЦК-фазы, угловое положение которых соответствует рефлексам Cr. Количественный РФА показал, что содержание фазы Cr (ОЦК), не

перешедшей в сплав, составляет 8.6 мас. %. Фазовый состав полученного ВЭС, содержащего преимущественно ГЦК-фазу соответствует данным [20, 23], где также методом МС были синтезированы практически однофазные ВЭС CoCrFeNiCu на основе ГЦК-твердого раствора замещения. Таким образом, в результате МС порошков металлов образуется двухфазный ВЭС, основная фаза которого является твердым пятикомпонентным ГЦК-раствором замещения с пониженным относительно эквимольного состава содержанием хрома – $\text{CoCr}_{1-x}\text{FeNiCu}$ и фаза на основе ОЦК–Cr. Наличие в сплаве второй фазы, по-видимому, связано с присутствием в исходном порошке хрома фракции с крупным размером частиц, которые за время механохимического синтеза не полностью переходят в ВЭС.

2. ВЭС после длительного отжига

На рис. 3 представлены дифрактограммы ВЭС после отжигов длительность от 1 до 204 сут при 873 1073 и 1273 К. Изменение фазового состава ВЭС наблюдается уже после отжига при 873К в течение 3 сут (рис. 3а). Происходит распад ГЦК твердого раствора на 2 фазы – ГЦК1 и ГЦК2. Параметры одной из них – ГЦК1, увеличиваются относительно исходной фазы до значений, близких к параметрам ячейки Cu, а второй ГЦК2 уменьшаются (табл. 2). Более подробно динамика перехода исходной ГЦК-фазы с широкими пиками в две ГЦК-фазы с близкими параметрами решетки будет обсуждена далее.

Наряду с изменением фазового состава ВЭС наблюдается снижение дефектности кристаллической структуры механосинтезированного сплава – дифракционные рефлексы ГЦК-фаз сужаются. На основе результатов РФА можно заключить, что отжиг при 1073 и 1273 К приводит к распаду ГЦК-фазы ВЭС, образовавшейся при МС, на две ГЦК-фазы начиная с первых суток отжига. Параметры элементарной ячейки ГЦК-фаз изменяются в течение трех суток отжига (рис. 4а) и далее практически не изменяются. ЭДС-анализ ГЦК-фаз показал, что одна из них ГЦК1 обогащена медью, и ее состав близок к $\text{Co}_{0.04}\text{Cr}_{0.04}\text{Fe}_{0.04}\text{Ni}_{0.04}\text{Cu}_{0.84}$, вторая ГЦК2 фаза обеднена медью – $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$.

Данное соотношение элементов в фазах было использовано для задания структурной модели при проведении количественного РФА. Важное значение имеет вопрос о том, какая из фаз является вторичной. С одной стороны, параметр решетки ГЦК1 наиболее близок к параметру исходной ГЦК-фазы до отжига. Но фаза ГЦК1 состоит преимущественно из меди, а электронная микроскопия выявила выпадение обогащенной медью фазы только после отжига; в исходном ВЭС эта

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек ГЦК-фаз

Материал	Фаза (ICDD PDF2 Card №)		Параметр элементарной ячейки, Å
Cu	ГЦК (№ 004-0836)		3.6150
Ni	ГЦК (№ 004-0850)		3.5238
CoCrFeNiMn	ГЦК (№ 065-0528)		3.589
CoCrFeNiCu	Исходный	ГЦК	3.5988(2)
	873К	ГЦК1	3.608(2)
	185 суток	ГЦК2	3.569(2)
	1073К	ГЦК1	3.602(2)
	204 дня	ГЦК2	3.566(2)
	1273К	ГЦК1	3.603(3)
	204 дня	ГЦК2	3.570(1)

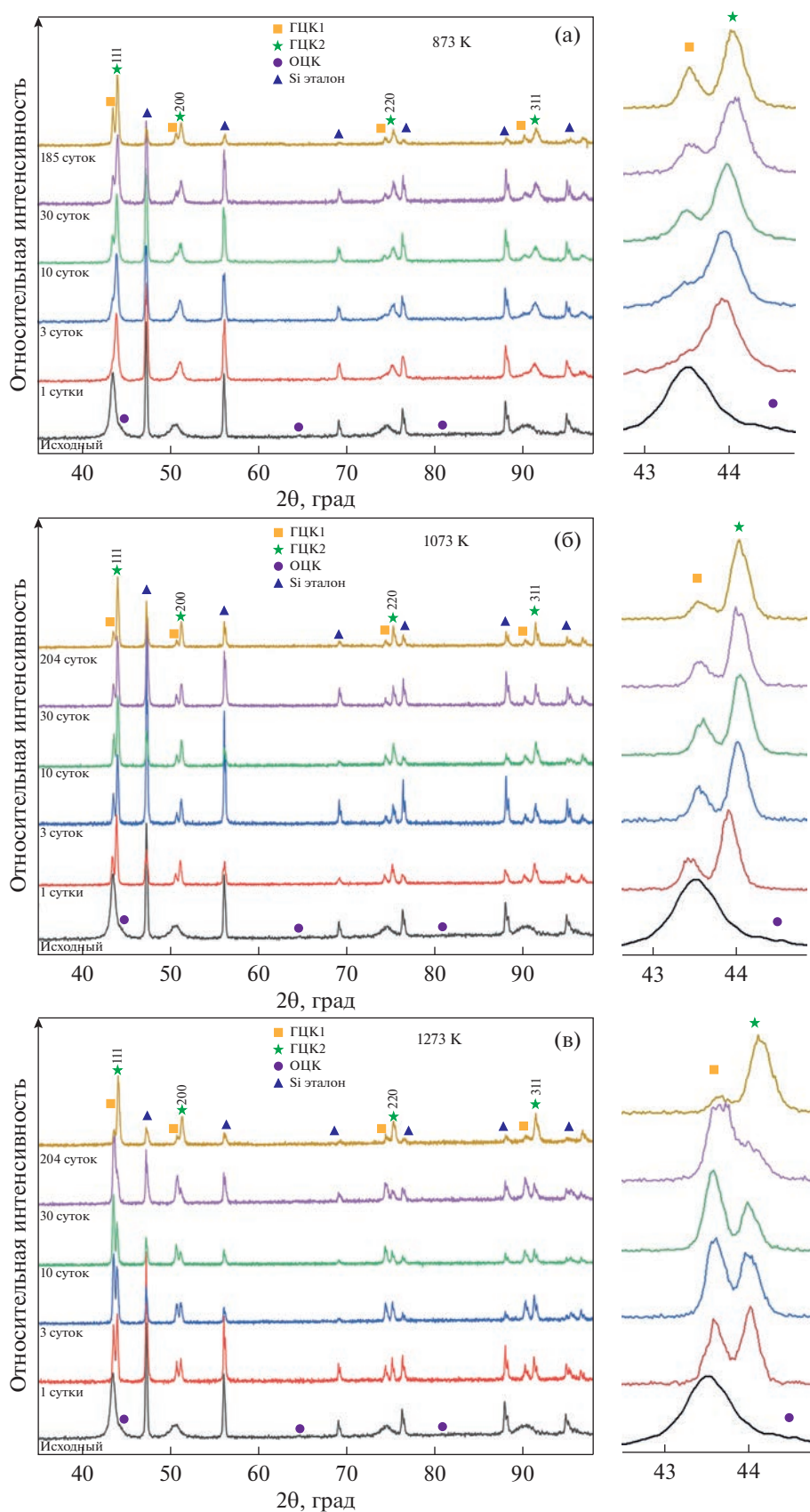


Рис. 3. Дифрактограммы (с фрагментом справа в области $2\theta = 42^\circ\text{--}46^\circ$) ВЭС CoCrFeNiCu после отжига при 873 (а), 1073 (б) и 1273 К (в) разной длительности.

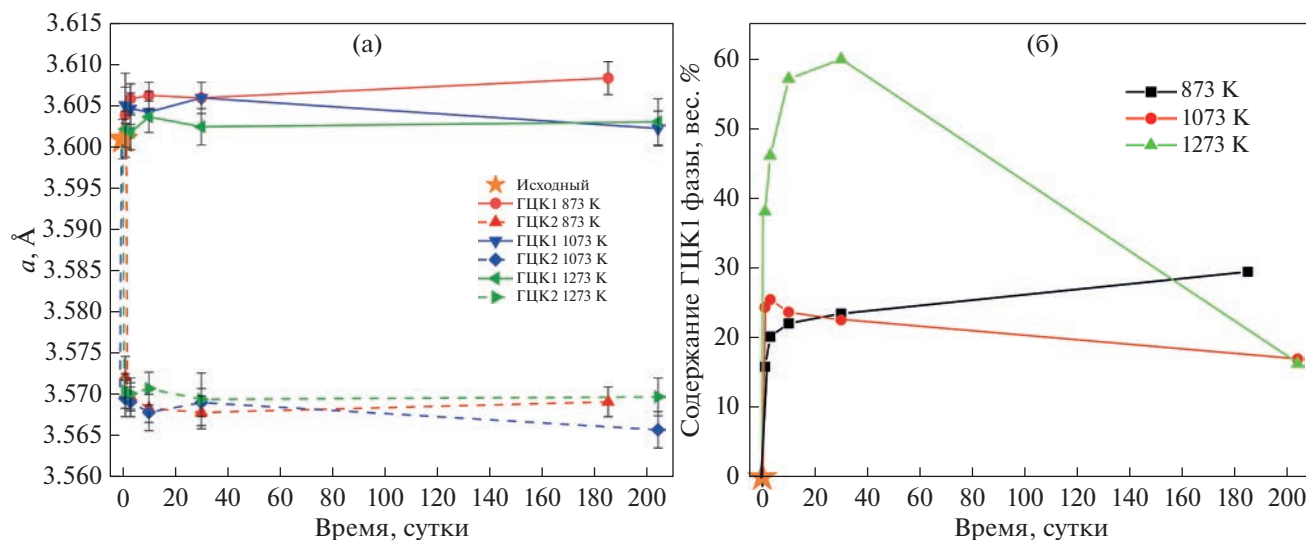


Рис. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки (а) и содержания ГЦК1 фазы (б) от длительности отжига.

фаза отсутствовала. Для фазы ГЦК2 наблюдается резкое падение параметра решетки по сравнению с исходным ВЭС после первых суток отжига, но эта фаза, по данным электронной микроскопии, представляет собой матрицу сплава. Таким образом, можно предположить, что фаза ГЦК2 является прямой “наследницей” исходной метастабильной ГЦК-фазы и образует матрицу отожженного сплава, а фаза ГЦК1 выпадает как вторичная.

На рис. 4б представлена зависимость содержания обогащенной медью фазы ГЦК1 от длительности отжига. Как видно из рис. 3 и 4, в течение первых суток отжига при температурах 1073 и 1273 К исходный широкий пик ГЦК-фазы МС ВЭС, максимум которого находится близко к пику 111 ГЦК1-фазы, расщепляется на два, из которых наиболее интенсивным является пик 111 ГЦК2. В дальнейшем происходит перераспределение интенсивности между двумя этими пиками, скорость и характер этого процесса зависят от температуры. При 873 К вначале, после первых суток, появляется пик 111 ГЦК2, который имеет ассиметричную форму, указывающую на присутствие слабого пика ГЦК1. При дальнейшем отжиге пик 111 ГЦК1 медленно вырастает “на склоне” пика 111 ГЦК2, но не достигает его интенсивности; даже после 185 сут. относительная интенсивность пика ГЦК1 соответствует ~30 мас. % ГЦК1-фазы (рис. 3а, рис. 4б). При 1073 К пики ГЦК1 и ГЦК2 появляются одновременно после первых суток отжига, затем относительная интенсивность пика ГЦК1 монотонно уменьшается, соответствуя ~17 мас. % фазы ГЦК1 после 204 сут (рис. 3б, рис. 4б). При 1273 К содержание обогащенной медью ГЦК1-фазы сначала быстро растет, достигая 60 мас. % на 30-е сутки отжига, но затем резко падает до 16 мас. % при 204 сутках (рис. 3в, 4б).

Можно предположить, что наблюдаемое после длительного отжига при 1273 К снижение содержания фазы ГЦК1 связано с уходом меди из образца сплава. Подтверждением этого является изменение состава Ni фольги, в которую обертывали образцы ВЭС перед отжигом. РФА фольги после длительного отжига при высоких температурах показал существенное увеличение параметров элементарной ячейки Ni, что указывает на образование твердого раствора NiCu. Причем в фольге со стороны, контактировавшей с образцом ВЭС, параметр элементарной ячейки максимален и близок к параметру ячейки Cu. Выход меди, приводящий к уменьшению ее содержания в образце, может, таким образом, происходить вследствие диффузии Cu в никелевую фольгу, а также и вследствие испарения меди в вакууме (на последнее указывает небольшой розовый налет на внутренней поверхности ампулы, появляющийся после длительного отжига при 1273 К).

На рис. 5 представлена микроструктура образцов после максимальной длительности отжига при температурах 873, 1073 и 1273 К и исходного образца. По результатам ЭДС-анализа основные темно-серые области представляют ГЦК2-фазу, обедненную медью. Более светлые области относятся к фазе ГЦК1, обогащенной медью, темные округлые включения — частицы Сг, присутствующие в исходном ВЭС. Черные дисперсные включения представляют собой частицы алмаза, используемого в пасте для полировки шлифов. С увеличением температуры отжига наблюдается увеличение размера основных микроструктурных элементов — областей фаз ГЦК1 и ГЦК2.

На рис. 6 представлены данные ПЭМ: светлорольные изображения структуры и электронная дифракция (ЭД) выбранной области. Диаметр

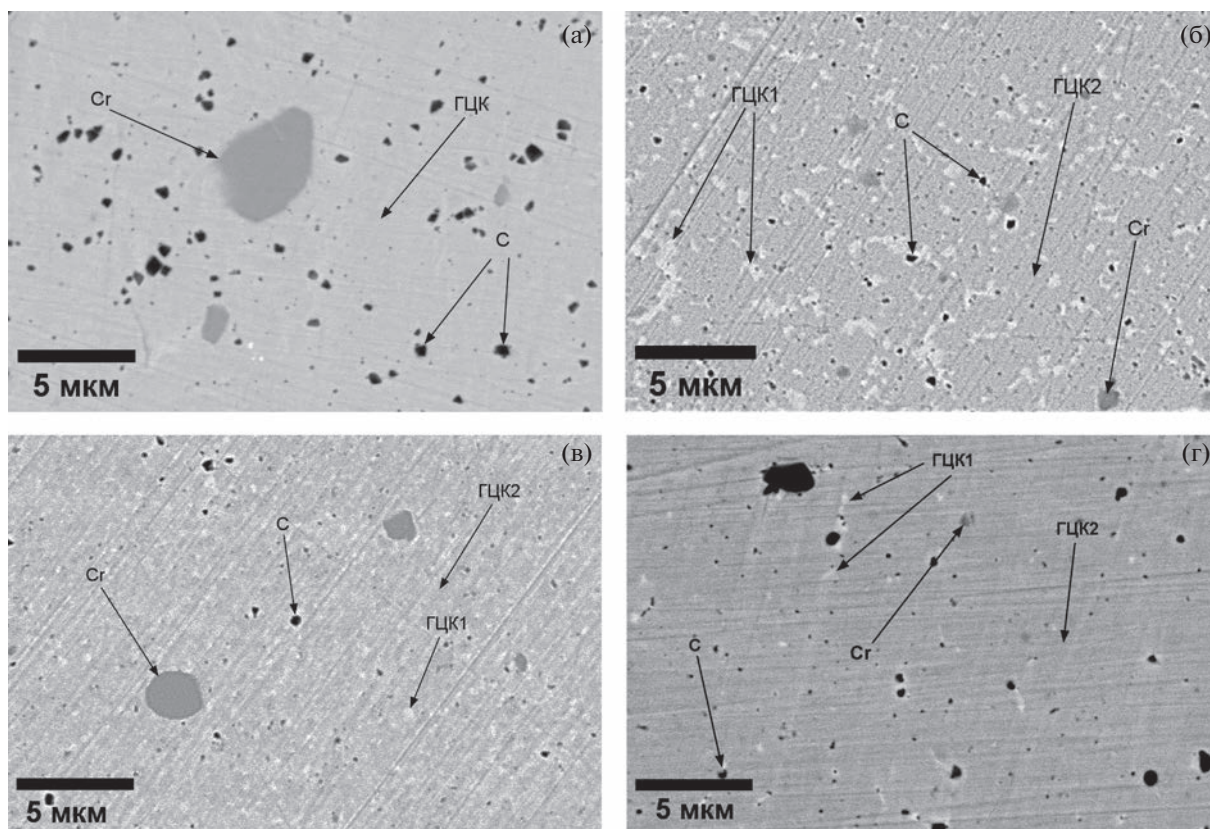


Рис. 5. Микроструктура (СЭМ) исходного (а) ВЭС CoCrFeNiCu и после отжига в течение 185 суток при 873 К (б), 204 суток при 1073 К (в) и 1273 К (г).

области дифракции составляет 1.2 мкм, и в эту область попадает несколько кристаллитов, которые дают отдельные яркие пятна на кольцах Дебая–Шеррера. Межплоскостные расстояния, определенные по картинам ЭД, соответствуют ГЦК-структуре и согласуются с данными РФА (табл. 2). При этом точность определения межплоскостных расстояний на основании дифракции электронов заметно ниже по сравнению с точностью метода рентгеновской дифракции, что не позволяет различить фазы ГЦК1 и ГЦК2 на рис. 6. На микрофотографиях (ПЭМ, светлое поле) внутри и по границам кристаллических зерен наблюдаются очень мелкие темные точки и цепочки точек, которые могут быть проявлением дислокаций, нано-включениями или же результатом воздействия ионных пучков при подготовке образцов для ПЭМ.

С увеличением длительности отжига количество отдельных пятен на кольцах Дебая–Шеррера уменьшается, что свидетельствует об увеличении размера кристаллитов. Зависимость среднего размера зерна от длительности отжига представлена на рис. 7.

Аппроксимация экспериментальных данных, приведенных на рис. 7, с помощью степенной функции:

$$D^n - D_0^n = kt, \quad (1)$$

где D — средний размер зерен в момент времени t , D_0 — исходный средний размер зерен, дала наилучшее согласие для значений показателя степени $n = 5$ и $k = (2.9 \pm 0.05) \times 10^{10}$ нм⁵/сут (красная штриховая кривая на рисунке). Это говорит о сильном торможении роста зерен при длительном отжиге. Обработка тех же данных для временного интервала от 1 до 30 сут отжига показала удовлетворительное соответствие степенной функции третьего порядка ($n = 3$), при этом $k = (2.15 \pm 0.55) \times 10^6$ нм³/сут. В течение первых суток скорость роста заметно выше, а после 30 суток — ниже, и данные за все время отжига можно аппроксимировать только функцией пятого порядка.

Интересно сопоставить эти данные с кинетикой роста зерен новой фазы в твердой матрице или в расплаве (т.н. оствальдовское созревание).

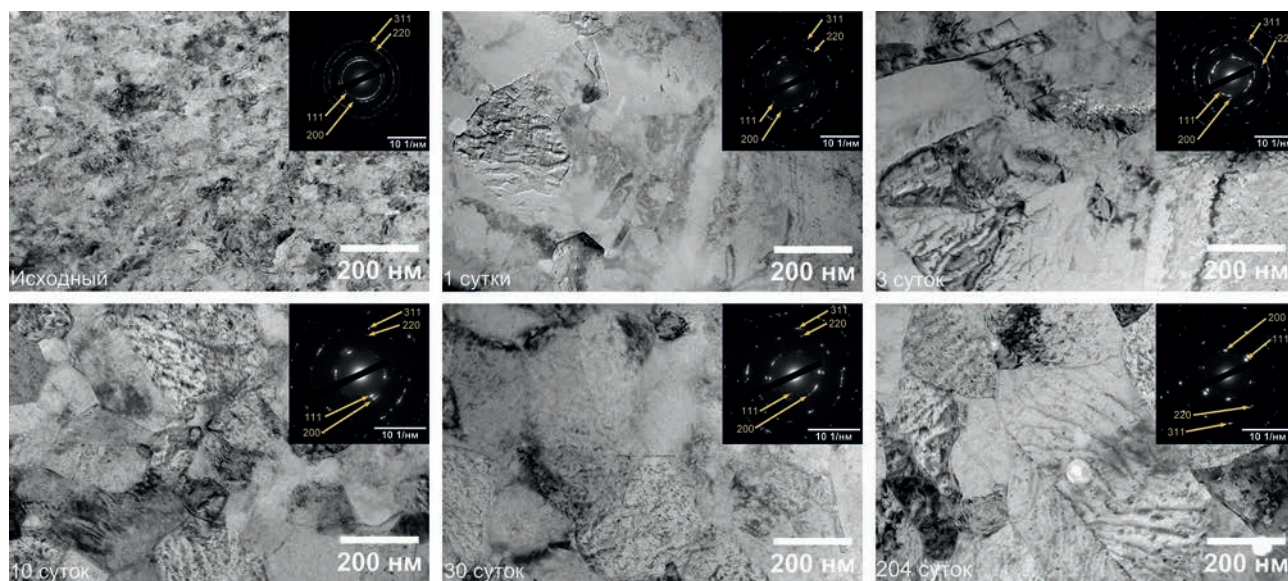


Рис. 6. Эволюция микроструктуры (светлопольная ПЭМ и ЭД) CoCrFeNiCu ВЭС после отжига при 1073 К.

Несмотря на существенные различия, движущая сила роста зерен одинакова в обоих случаях — уменьшение энергии системы за счет снижения удельной поверхности зерен (или межзеренных границ, когда большие зерна растут за счет уменьшения маленьких). Математически оствальдовское созревание описывается теорией Лифшица—Слезова—Вагнера, которая предсказывает степенную зависимость типа (1) для разных механизмов роста зерен новой фазы, причем диффузионному режиму роста зерен соответствует значение $n = 3$, кинетическому $n = 2$ [29]. Можно предположить, что, в период от 1 до 30 сут рост зерен лимитируется диффузией, так как показатель степени для

экспериментальной кривой близок к трем. В течение первых часов отжига размер кристаллических зерен увеличивается быстро вследствие активной перестройки структуры, а на очень больших временных отрезках рост зерен затормаживается.

На рис. 8 представлены карты распределения химических элементов, полученные методом ЭДС в ПРЭМ, где выделены области характерные для зерен фазы ГЦК1 и ГЦК2. Зерна фаз ГЦК1 и ГЦК2 соразмерны и не отличаются в режиме ПРЭМ; различить их можно только по картам распределения элементов с высоким разрешением. Области, обогащенные медью, соответствуют фазе ГЦК1, обедненные медью — ГЦК2.

Резюмируя результаты данной работы и сравнивая их с результатами других исследований аналогичного высокоэнтропийного сплава, необходимо подчеркнуть следующее.

Во-первых, возможность механического синтеза однофазного эквиатомного сплава CoCrFeNiCu с ГЦК-структурой определяется режимами механического сплавления. В работе [22] синтез проводился при скорости вращения планетарной мельницы 200 об/мин с добавлением толуола; в результате после 65 часов механической обработки была получена лишь ОЦК-фаза с небольшим количеством фазы ГЦК, которая была характеризована как остаточная, то есть не растворившаяся в основной матрице медь. В работе [21] в качестве смазки в порошковую смесь добавлялся 1 вес. % стеариновой кислоты; в результате для формирования однофазного ГЦК-сплава при скорости вращения 200 об/мин потребовалось 50 ч, а при скорости 350 об/мин однофазный нанокристаллический ГЦК ВЭС образовался уже через 5 ч. В

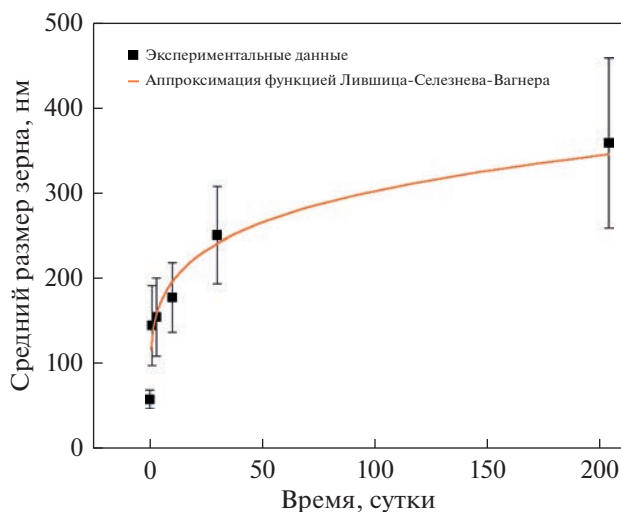


Рис. 7. Зависимость среднего размера зерен по данным ПРЭМ от времени отжига при 1073 К.

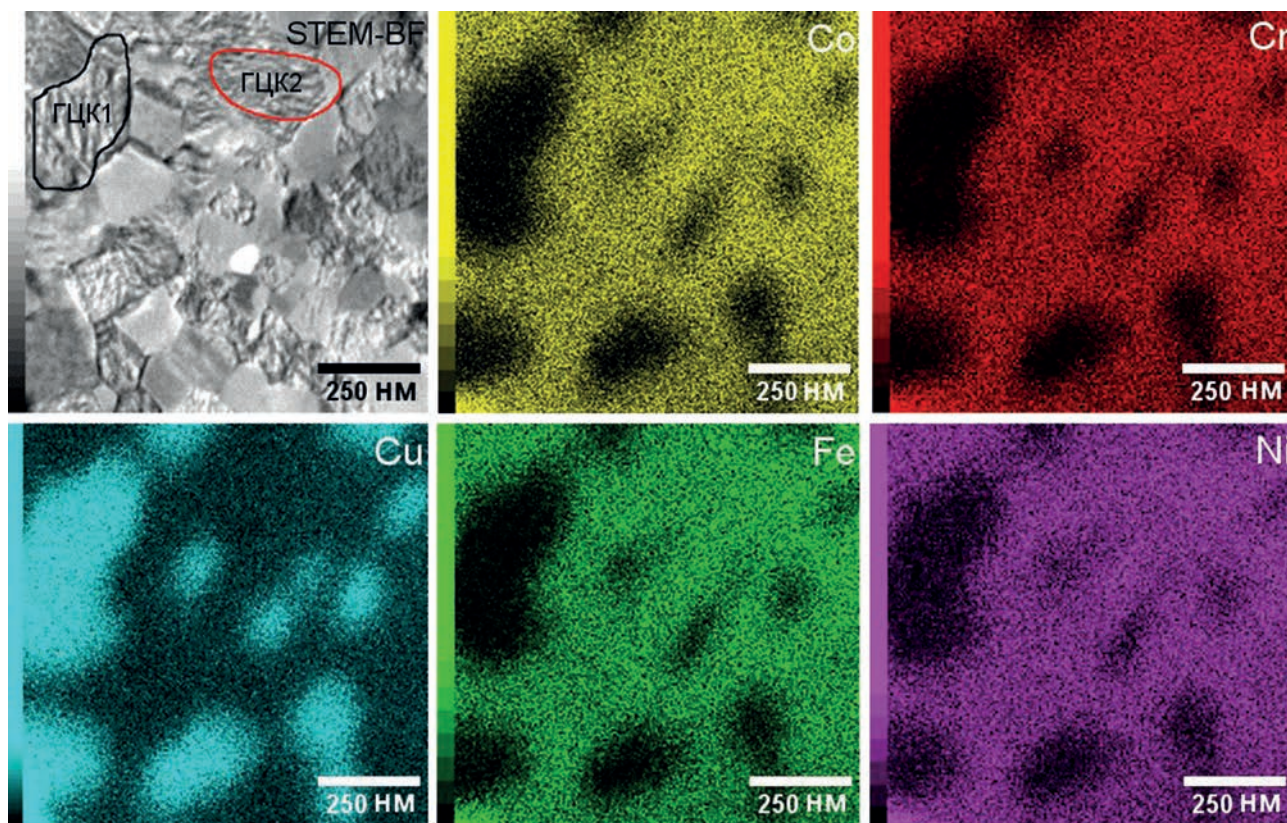


Рис. 8. Микроструктура (ПРЭМ) и карты распределения элементов (ЭДС) ВЭС CoCrFeNiCu. Длительность отжига 3 сут, температура 1073 К.

работе [23] скорость была 694 об/мин, а смазка не использовалась, что позволило получить ГЦК ВЭС за время менее 2-х ч. Этот же режим механического сплавления применялся и в настоящей работе. Использование добавок углеводородов уменьшает трение и налипание пластичных металлов на поверхности размоленных шаров и барабанов. Но взаимное растворение металлов, необходимое для формирования многокомпонентного твердого раствора, происходит именно на поверхностях трения, и может тормозиться прослойкой смазки между трущимися поверхностями. Кроме того, при добавках углеводородов часто наблюдается образование карбидов. Таким образом, эффективное получение однофазного сплава CoCrFeNiCu с ГЦК-структурой достигается в режиме сухого размола с максимальной скоростью вращения планетарной мельницы.

Во-вторых, полученная таким образом эквивалентная ГЦК-фаза является метастабильной. При повышенной температуре из нее образуются две фазы, обе имеющие структуру ГЦК и близкие параметры элементарной кристаллической ячейки (различие составляет менее 1%). Наиболее вероятный механизм такого превращения состоит в том, что из кристаллической решетки исходной эквивалентной ГЦК-структуры “выталкиваются”

атомы меди. Образуется новая фаза ГЦК1, параметр ячейки которой 3.602–3.608 Å, примерно на 0.2% больше параметра исходной фазы (3.599 Å), но химический состав сильно отличается от эквивалентного, так как она содержит более 80 ат. % меди. При этом кристаллическая структура многокомпонентной матрицы сжимается, переходя в фазу ГЦК2 с параметром ячейки 3.566–3.570 Å, что на 0.8% меньше исходного, а концентрация меди в ГЦК2 уменьшается до 8 ат. %. Это картина в целом согласуется с литературными данными. Так, в работе [21] полученная механическим сплавлением фаза ГЦК с параметром 3.602 Å распадается после отжига на две ГЦК-фазы с параметрами 3.619 и 3.595 Å. Распад на обогащенную и обедненную медью ГЦК-фазы с параметрами 3.608 и 3.572 Å соответственно, наблюдался также после отжига при 1073 К в течение 2 ч в работе [23]. Хотя в работе [22] утверждается, что после отжига при 1073 К образуется одна стабильная ГЦК-фаза с параметром 3.62 ± 0.02 Å, на представленных в этой работе дифрактограммах четко видно расщепление дифракционных пиков отожженного сплава. Таким образом, выделение обогащенной медью вторичной фазы наблюдается во всех работах. Объяснение этого явления сталкивается с определенными трудностями.

Атомный радиус Cu (1.278 Å) очень близок к размерам других атомов этой системы: Co (1.251 Å), Cr (1.249 Å), Fe (1.241 Å) и Ni (1.246 Å) [6]. Размерный фактор для эквивалентного сплава δ , который вычисляется по формуле

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i} \right)^2}, \quad (2)$$

где c_i и r_i — концентрация и атомный радиус i -го компонента в n -компонентном твердом растворе [30, 31], составляет $\delta = 1.03\%$. Это намного меньше критического значения 4% [5] и говорит в пользу стабильности твердого раствора. Расчет средней концентрации валентных электронов (КВЭ) для этой системы дал КВЭ = 8.8 [22], что предполагает стабильность ГЦК-фазы (фаза ГЦК стабильна при КВЭ > 8, а фаза ОЦК при КВЭ < 6.87 [5, 32]). Тем не менее исходный твердый раствор выталкивает атомы меди. Сравнение электроотрицательностей элементов дает противоречивые результаты. При оценке по классическому методу Малликена (Mulliken) [33, 34] электроотрицательность Cu близка к Ni и Co, но намного больше, чем у Fe и Cr (см. [5], рис. 2а); при оценке по методу Филиппова—Горбунова [35] значения для меди сильно отличаются от характеристик всех других компонентов системы ([5], рис. 2б) Анализ диаграмм состояний двойных систем показывает, что медь образует непрерывный ряд твердых растворов только с никелем. С кобальтом и железом она смешивается в расплаве, но практически не образует твердого раствора, а с хромом атомы меди не смешиваются ни в твердом, ни в жидком состоянии. Можно предположить, что атомы меди удерживаются в многокомпонентном разупорядоченном твердом растворе вблизи атомов никеля, но отталкиваются атомами хрома, железа и кобальта. Природа такого взаимодействия требует, на наш взгляд, более тщательного изучения.

В связи с наблюдаемым распадом пятикомпонентной фазы возникает вопрос: проходит ли этот процесс до конца, то есть с образованием четырехкомпонентного раствора CoCrFeNi и обогащенной медью фазы или же стабильная после отжига матричная фаза, хотя и обедненная медью, содержит все пять элементов? Интересно, что в литературе этот четырехкомпонентный сплав, полученный дуговым плавлением, также характеризуется как метастабильный, матрица которого после отжига при 1023 К в течение 800 ч имела ГЦК-структуру с двумя постоянными решетками, 3.66 и 3.55 Å [36]. При этом период решетки варьировался в матрице волнообразно, без формирования вторичной фазы и границ зерен. Ампли-

туда такого варьирования, как видно из приведенных данных, достигает 3%. В нашей работе постоянная решетки матричной фазы ГЦК2 близка к меньшему значению для четырехкомпонентного сплава, но плавных колебаний межплоскостных расстояний не наблюдалось, а происходил распад на две фазы с очень близкими, но четко различающимися параметрами решетки. Даже после 204 суток (около 5000 ч) непрерывного отжига при разных температурах матрица продолжает удерживать около 8 ат. % меди, оставаясь пятикомпонентной. После первых трех суток отжига параметр кристаллической структуры остается неизменным с погрешностью менее 0.1%. По-видимому, атомы меди стабилизируют ГЦК-структуру матрицы, и такую пятикомпонентную фазу можно считать стабильной.

Существенный рост кристаллических зерен происходит на протяжении всего длительного отжига (рис. 6 и 7), но замедляется после первых 30 сут. Торможение роста зерен наблюдалось ранее в сплаве CoCrFeNi и объяснялось образованием тонкодисперсных оксидных частиц, которые тормозят движение границ зерен при собирательной рекристаллизации (т.н. зинеровское закрепление — Zener Pinning), а также торможением межзеренных границ в присутствии двух фаз [37]. Можно предположить, что оба эти эффекта применимы и к исследуемому в данной работе сплаву CoCrFeNiCu. Как показано выше (рис. 8), в результате отжига образуется поликристаллическая смесь двух фаз, в которой рост зерен происходит медленнее, чем в однофазном поликристаллическом материале. После длительного отжига (см. микроструктуру после 204 сут на рис. 6) по границам зерен видны цепочки тонкодисперсных темных точек. Идентификация этих микроструктурных элементов с целью более глубокого понимания механизмов роста зерен является предметом дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Методом механического сплавления эквивалентной смеси порошков Cr—Co—Fe—Ni—Cu в планетарной мельнице в течение 120 мин в среде Ag получен порошок сплава, основная фаза которого является пятикомпонентным ГЦК твердым раствором замещения.

2. Исходная ГЦК-фаза, образовавшаяся после механического сплавления, метастабильна и при отжиге распадается на две фазы с близкими структурами, но сильно различающиеся по содержанию меди: ГЦК1-фаза содержит ~84 ат. %, а ГЦК2 содержит ~8 ат. % меди, при этом ГЦК1 выделяется в виде включений и прослоек в матрице ГЦК2. Распад исходной фазы ВЭС происходит в течение 1—3 сут, и его полнота увеличивается с повышением температуры отжига. Разделение фаз

вызвано, по-видимому, плохой совместимостью атомов Cu с атомами Cr, Fe и Co в кристаллической структуре твердого раствора. На протяжении всего времени отжига происходит перераспределение интенсивностей дифракционных линий ГЦК1 и ГЦК2-фаз. Динамика и характер этого процесса зависит от температуры.

3. После первых трех суток и до конца термообработки ВЭС сохраняет ГЦК-структуру твердого раствора замещения. Параметры элементарной ячейки ГЦК-фаз, образовавшихся при распаде ВЭС, практически не изменяются вплоть до 204 сут отжига. Пятикомпонентная фаза ГЦК2, образовавшаяся после отжига, имеет химический состав $\text{Co}_{0.23}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Cu}_{0.08}$ и является стабильной высокоэнтропийной фазой.

4. В течение всего периода термообработки наблюдается рост кристаллических зерен. В течение первых суток, когда происходит активная перестройка структуры, размер зерен увеличивается быстро, а на очень больших временных отрезках рост зерен затормаживается.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277 П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murty B.S., Ranganathan S., Yeh J.W., Bhattacharjee P.P. High Entropy Alloys. Elsevier. 2019. 388 p.
2. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Adv. Eng. Mater.* 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.
3. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 375–377. № 1–2 SPEC. ISS. P. 213–218.
4. Cantor B. Progress in Materials Science Multicomponent high-entropy Cantor alloys // *Prog. Mater. Sci.* 2021. V. 120. Art. 100754.
5. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.
6. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
7. Yeh J.-W. Recent progress in high-entropy alloys // *Ann. Chim. Sci. des Mater.* 2006. V. 31. P. 633–648.
8. Wang X.F., Zhang, Y., Qiao Y., Chen G.L. Novel microstructure and properties of multicomponent Co-CrCuFeNiTi alloys // *Intermetallics*. 2007. V. 15. № 3. P. 357–362.
9. Tong C.J., Chen Y.L., Chen, S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Tsau C.H., Lin S.J., Chang S.Y. Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements // *Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 2005. V. 36. № 4. P. 881–893.
10. Wang J., Zhang Y., Niu S.Z., Wang W.Y., Kou H.C., Li J.S., Wang S.Q., Beaunon E. Formation of a hexagonal closed-packed phase in $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *MRS Commun.* 2017. V. 7. P. 879–884.
11. Syed Ghazi S., Ravi K.R. Phase-evolution in high entropy alloys: Role of synthesis route // *Intermetallics*. 2016. V. 73. P. 40–42.
12. Koch C.C. Nanocrystalline high-entropy alloys // *J. Mater. Res.* 2017. V. 32. P. 3435–3444.
13. Shkodich N.F., Spasova M., Farle M., Kovalev D.Y., Nepapushev A.A., Kuskov K.V., Vergunova Y.S., Scheck Y.B., Rogachev A.S. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering // *J. Alloy. Compd.* 2020. V. 816. Art. 152611. P. 1–14.
14. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying // *J. Alloy. Compd.* 2008. V. 460. P. 253–257.
15. An Z., Jia H., Wu Y., Rack P.D., Patchen A.D., Liu Y., Ren Y., Li N., Liaw P.K. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition // *Mater. Res. Lett.* 2015. V. 3. P. 203–209.
16. Arfaoui M., Radnóczy G., Kis V.K. Transformations in CrFeCoNiCu high entropy alloy thin films during in-situ annealing in TEM // *Coatings*. 2020. V. 10. P. 1–15.
17. Park N., Watanabe I., Terada D., Yokoyama Y., Liaw P.K., Tsuji N. Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Metall. Mater. Trans. A. Phys. Metall. Mater. Sci.* 2015. V. 46. P. 1481–1487.
18. Lin C.M., Tsai H.L., Bor H.Y. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy // *Intermetallics*. 2010. V. 18. P. 1244–1250.
19. Zheng H., Chen R., Qin G., Li X., Su Y., Ding H., Guo J., Fu H. Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. V. 38. P. 19–27.
20. Praveen S., Murty B.S., Kottada R.S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 534. P. 83–89.
21. Thangaraju S., Bouzy T.E., Hazotte A. Phase stability of a mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy // *Adv. Eng. Mater.* 2017. V. 19. Art. 1700095.
22. Pandey V.K., Shivam V., Sarma B.N., Mukhopadhyay N.K. Phase evolution and thermal stability of mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. Art. 1655b9.
23. Shkodich N.F., Kovalev I.D., Kuskov K. V., Kovalev D.Y., Vergunova Y.S., Scheck Y.B., Vadchenko S.G., Politano O., Baras F., Rogachev A.S. Fast mechanical synthesis, structure evolution, and thermal stability of nanostructured CoCrFeNiCu high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 893. Art. 161839. P. 1–13.
24. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběňová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 40–52.

25. Laplanche G., Berglund S., Reinhart C., Kostka A., Fox F., George E.P. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2018. V. 161. P. 338–351.
26. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev D.Y., Kochetov N.A., Zhukovskiy, M., Orlova T., Mukasyan A.S. Long term stability of a high-entropy CoCrFeNiTi alloy fabricated by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 931. Art. 167470. P.1–14.
27. Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Moskovskikh D., Kuskov K., Volkova L., Poliakov M., Pogozhev Y., Yudin S., Yakushko E., Nepapushev A. Hard Wear-Resistant Ti–Si–C Coatings for Cu–Cr Electrical Contacts // *Materials*. 2023. V. 16. № 3. P. 2–3.
28. ГОСТ 21073.0–75. Металлы цветные. Определение величины зерна. Общие требования. Дата введения: 01.07.1976.
29. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977. 280 с.
30. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. P. 1–93.
31. Wang Z., Huang Y., Yang Y., Wang J., Liu C.T. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys // *Scripta Mater.* 2015. V. 94 P. 28–31.
32. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 10. Art. 103505. P. 1–5.
33. Mulliken R.S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities // *J. Chemical Physics*. 1934. V. 2. № 11. P. 782–793.
34. Mulliken R.S. Chemical bonding // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1978. V. 29. P. 1–30.
35. Филиппов Г.Г., Горбунов А.И. Новый подход к выбору практической шкалы электроотрицательностей атомов // *Российский химический журн.* 1995. Т. 39. Вып. 2. С. 39–42.
36. He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures // *Scripta Materialia*. 2017. V. 126. P. 15–19.
37. Praveen S., Basu J., Kashyap S., Kottada R.S. Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline Co–CrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 662. P. 361–367.

Evolution of the Structure and Phase Composition of a High-Entropic CoCrFeNiCu Alloy during Prolong Annealing

M. V. Poliakov^{1, 2, *}, D. Yu. Kovalev¹, L. S. Volkova², S. G. Vadchenko¹, and A. S. Rogachev¹

¹*Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Moscow Region, 142432 Russia*

²*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Leninsky Av., 32a, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: maxsimpolykovv@gmail.com

Abstract—The thermal stability of a high-entropy alloy (HEA) CoCrFeNiCu was studied during long-term annealing for 204 days in the temperature range 873–1273 K. The alloy obtained by mechanochemical alloying of metal powders in a planetary mill during 120 min in an Ar environment is a substitutional solid solution based on a high-entropy phase with a face-centered cubic structure (FCC). Upon annealing, the initial FCC phase decomposes within 1–3 days into a copper-enriched FCC1 phase and a copper-depleted FCC2 phase with similar crystal lattice parameters of 3.60 and 3.57 Å, respectively. During the entire annealing time, the intensities of the diffraction lines of the FCC1 and FCC2 phases are redistributed, the dynamics and nature of which depends on the temperature and duration of the process. After the first three days and until the end of the annealing, the HEA retains the FCC structure of the substitutional solid solution, and the unit cell parameters of the formed FCC phases remain constant with an error of 0.1% up to 204 days. The five-component matrix formed after annealing has the chemical composition Co_{0.23}Cr_{0.23}Fe_{0.23}Ni_{0.23}Cu_{0.08} and is stable. Also, during the entire period of annealing, an increase in the grain size is observed: at first, when an active rearrangement of the structure occurs, the size increases rapidly, then, in the period from 1 to 30 days, grain growth is limited by the diffusion of components, and at very long time intervals, grain growth is even more inhibited.

Keywords: high entropy alloy, long-term annealing, structure evolution, SEM, TEM, XRD, mechanical alloying