Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



Лю Юаньсюнь

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $AlCoCrFeNiNb_x$

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Ковалевская Жанна Геннадьевна

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 6

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 18

1.1 Термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов 19

1.2 Методы получения высокоэнтропийных сплавов 28

1.3 Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ и близких систем 31

1.4 Влияние термообработки на свойства высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ и близких систем 39

1.5 Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийных сплавов с помощью расчетных фазовых диаграмм 45

1.6 Возможные применения высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ и близких систем 46

Выводы по главе 1 50

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 54

2.1 Выбор компонентов сплава 54

2.2 Методы получения сплава 56

2.2.1 Получение порошков сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ механическим легированием 56

2.2.2 Получение объемных образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ искровым плазменным спеканием и дуговой плавкой 57

2.2.3 Термическая обработка образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученных методом МЛ + ИПС или дуговой плавкой 59

2.3 Методы анализа структурно-фазового состояния и микроструктуры исследуемых сплавов 60

2.4 Измерение физико-механических свойств и механические испытания 61

Вывод по главе 2 64

ГЛАВА 3 СТРУКТУРА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $AlCoCrFeNiNb_X$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ 65

3.1 Исследование влияния времени МЛ на фазовый состав и микроструктуру сплава AlCoCrFeNi 65

3.1.1 Структурно-фазовое состояние порошка сплава при различном времени механического легирования 65

3.1.2 Морфология и микроструктура порошка сплава при различном времени МЛ 69

3.2 Исследование влияния Nb на фазовый состав и микроструктуру сплава $AlCoCrFeNiNb_x$, полученного методом МЛ 75

3.2.1 Структурно-фазовое состояние порошков сплавов с разным содержанием Nb 76

3.2.2 Морфология и микроструктура порошков сплавов с разным содержанием Nb 79

3.2.3 Превращение фазы при нагреве в порошках сплавов с разным содержанием Nb 86

Выводы по главе 3 89

ГЛАВА 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $AlCoCrFeNiNb_X$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО

ЛЕГИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ 91

4.1 Консолидация порошков $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС 91

4.2 Структурно-фазовое состояние и микроструктура сплавов, полученных методом МЛ + ИПС 91

4.3 Механические свойства сплавов, полученных методом МЛ + ИПС 102

Вывод по главе 4 108

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ 109

5.1 Выбор скорости охлаждения при термической обработке сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ 110

5.1.1 Структурно-фазовое состояние сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ 110

5.1.2 Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ 112

5.2 Влияние времени выдержки при термической обработке на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС 114

5.2.1 Структурно-фазовое состояние сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС 114

5.3.2 Микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС 117

5.3.3 Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного

методом МЛ + ИПС 121

5.3 Влияние термообработки на строения и механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов 124

5.3.1 Структурно-фазовое состояние сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов 127

5.3.2 Микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов 129

5.3.3 Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов 135

Выводы по главе 5 147

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 149

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 151

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 152

Приложения 169

Приложение А – Акт 1 169

Приложение Б – Акт 2 170

Приложение В – Акт 3 171

Приложение Г – Акт 4 172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Развитие ключевых отраслей промышленности – морской, аэрокосмической, энергетической и транспортной – сопровождается ужесточением требований к конструкционным материалам, эксплуатируемым в экстремальных условиях: при высоких температурах, в агрессивных средах и при интенсивных механических нагрузках. Традиционные сплавы на основе одного главного элемента в значительной степени исчерпали ресурс повышения комплекса свойств, поскольку улучшение прочности в них, как правило, достигается ценой снижения пластичности и вязкости. В этой связи необходим принципиально иной подход к проектированию металлических материалов [1-3].

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), предложенные в начале 2000-х годов, представляют собой новую парадигму создания металлических материалов, основанную на смешении пяти и более элементов в эквиатомных или близких к эквиатомным концентрациях. Благодаря высокой энтропии смешения в таких системах подавляется образование избыточных интерметаллидных фаз и формируются относительно простые твердые растворы с кубической решеткой, обладающие уникальным сочетанием прочности, пластичности, термической стабильности и коррозионной стойкости. Совокупность этих характеристик делает ВЭС перспективными для применения в качестве конструкционных, жаропрочных и износостойких материалов [4, 5].

Среди множества исследованных систем ВЭС особое место занимает пятикомпонентная система AlCoCrFeNi, которая в литом состоянии демонстрирует

благоприятное сочетание прочности и пластичности, а ее фазовый состав и свойства могут целенаправленно регулироваться варьированием содержания отдельных элементов [6-8]. Одним из наиболее эффективных легирующих элементов для данной системы является ниобий (Nb). Введение Nb, обладающего существенно большим атомным радиусом по сравнению с основными компонентами, создает значительное искажение кристаллической решетки, что способствует твердорастворному упрочнению, а при определенных концентрациях приводит к формированию упрочняющей фазы Лавеса. Вместе с тем, несмотря на растущее число публикаций, посвященных системе $AlCoCrFeNiNb_x$, большинство из них ограничено исследованием сплавов, полученных традиционным литьем. Влияние концентрации Nb на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ применительно к порошковым технологиям получения остается практически неизученным.

Метод механического легирования (МЛ) в сочетании с искровым плазменным спеканием (ИПС) является перспективной альтернативой традиционному литью для получения высокоэнтропийных сплавов [9-11]. Данный метод обеспечивает формирование мелкозернистой однородной структуры с минимальной химической неоднородностью, что особенно важно для многокомпонентных систем, склонных к ликвации при кристаллизации из расплава. Сравнительные исследования, направленные на выявление влияния метода синтеза на структуру и свойства ВЭС одного и того же химического состава, в литературе представлены единичными работами [12], а применительно к системе $AlCoCrFeNiNb_x$ подобные исследования ранее не проводились.

Не менее важным аспектом является исследование термической стабильности структуры и свойств ВЭС, полученных различными методами. Термическая обработка может приводить к существенной эволюции фазового состава и микроструктуры – распаду пересыщенных твердых растворов, выделению вторичных фаз, рекристаллизации, – что непосредственно отражается на механических свойствах. Для сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_{x,}$ полученных методом МЛ + ИПС, систематические данные о влиянии температуры и продолжительности термической обработки на структурно-фазовые превращения и свойства практически отсутствуют. Это сдерживает разработку научно обоснованных рекомендаций по выбору режимов термической обработки для достижения требуемого комплекса свойств.

Кроме того, активно развивающиеся методы термодинамического моделирования (CALPHAD) открывают возможность прогнозирования равновесного фазового состава гетерокомпонентных систем, однако вопрос о том, в какой степени равновесные расчеты соответствуют реальной структуре сплавов, полученных в существенно неравновесных условиях механического легирования и искрового плазменного спекания, применительно к системе $AlCoCrFeNiNb_x$ остается открытым.

Степень разработанности темы

Исследования в направлении темы диссертационной работы представлены в научно-технической литературе. Заметный вклад в исследования в области разработки системы AlCoCrFeNi внесли следующие авторы: Yeh J.W., Geantă V., Tokarewicz M., Ma S.G., Arun S., Ang A.S.M., Иванов Ю.Ф., Cantor B., Иванов И.В.,

Butler T.M., Parakh A., Dong Y., Karlsson D., Осинцев К.А., Shiratori H. и др. Однако, несмотря на большое количество опубликованных работ, посвященных высокоэнтропийному сплаву системы AlCoCrFeNi, в научно-технической литературе представлено недостаточно работ, посвященных установлению взаимосвязи методов синтеза и термообработки со структурой и механическими свойствами, в случае использования метода механического легирования с последующим искровым плазменным спеканием.

В настоящее время исследования в области производства порошковой металлургией сплавов системы AlCoCrFeNi, легированных другими компонентами, проведены следующими авторами: Varalakshmi S., Wei T., Wei J., Kratochvíl P., Shivam V., Rajendrachari S., Zhao M., Yurkova A.I. и др. В их работах описывается процесс получения сплава, а также влияние варьируемых параметров процесса на характер формирования структуры и свойства. Однако влияние легирующих элементов и последующей термической обработки на фазообразование и стабильность фаз в сплавах изучены и обобщены в недостаточной степени.

Целью настоящей работы является установление закономерностей влияния способа получения, содержания Nb и последующей термической обработки на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние введения Nb на структурно-фазовое состояние и микроструктуру порошков сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных механическим легированием.

2. Установить влияние на структуру и механические свойства объемных образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ состава порошковой шихты, полученной механическим легированием, а также параметров ее искрового плазменного спекания.

3. Изучить взаимосвязь структуры и свойств объемных образцов высокоэнтропийного сплава $AlCoCrNiFeNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС, при варьировании параметров процесса термической обработки.

4. Определить рациональные параметры процесса термической обработки сплава $AlCoCrNiFeNb_{0.25}$, полученного дуговой плавкой исходных компонентов Al, Co, Cr, Fe, Ni, Nb, для обеспечения высокой износостойкости.

Научная новизна:

1. Установлено, что добавления Nb в содержании 0.25-0.75 мол. % при получении порошков сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ методом механического легирования (соотношение массы шар : порошок = 10 : 1, $V_{вр}$ = 300 об/мин, t = 40 часов) обеспечивает как стабилизацию общего ОЦК твердого раствора, так и способствует формированию интерметаллидной фазы Лавеса $(CoCr)_2Nb$ непосредственно в областях, обогащенных ниобием.

2. Показано, что при найденных параметрах процесса МЛ + ИПС (T = 1000 °C, P = 50 МПа, t = 15 мин) объемных образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$, наряду с областями мелкозернистой структуры, состоящей из ОЦК фазы и фазы Лавеса, наследуемой от порошка шихты, формируются области рекристаллизованных зерен ОЦК фазы, фазы Лавеса и вновь образовавшейся ГЦК фазы, что в сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ обеспечивает достижение наилучших

прочностных свойств.

3. Впервые показано, что при термической обработке по определенному в работе режиму (T = 1000 °C, t = 20 мин, с охлаждением в воде) сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС, происходит выравнивание структуры с увеличением объемной доли ОЦК фазы за счет снижения доли ГЦК фазы и фазы Лавеса, в результате чего пластичность повышается до пяти раз и сохраняются высокие значения условного предела текучести ($\sigma_{0.2}$ = 1868,8 ± 53 МПа) и твердости (HV = 754 ± 16).

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. С помощью термодинамического моделирования установлен характер фазовых превращений в сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в процессе равновесного охлаждения, что позволило выявить температурные интервалы существования ОЦК фазы, фазы Лавеса и σ-фазы, и предложить рациональные режимы его термической обработки.

2. Предложен подход для получения объемных заготовок высокопрочного сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, обладающего приемлемым уровнем пластичности ε = 5,4 %, включающий: а) механическое легирования ниобием порошка ВЭС (соотношение массы шар: порошок = 10: 1, скорость вращения 300 об/мин, время 40 часов), б) искровое плазменное спекание (T = 1000 °C, P = 50 МПа, t = 15 мин) и в) термическую обработку (выдержка при t = 20 мин при температуре T = 1000 °C с охлаждением в воде).

3. Для производства заготовок для изготовления высокопрочного износостойкого режущего инструмента может быть использован легированный

ниобием высокоэнтропийный сплав $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, получаемый дуговой плавкой исходных компонентов Al, Co, Cr, Fe, Ni, Nb, подвергнутый термической обработке по режиму T = 1100 ℃, t = 1 час и охлаждение на воздухе.

Методология и методы исследования

Методология исследования основана на принципе, согласно которому исходный состав шихты, параметры механического легирования в планетарной шаровой мельнице (QM-3SP4) и режимы искрового плазменного спекания (ИПС-825, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd.) определяют фазовый состав, микроструктуру и плотность получаемых образцов высокоэнтропийного сплава $AlCoCrNiNb_x$, что, в свою очередь, обусловливает их физико-механические и трибологические свойства. В соответствии с этим, в работе были изучены различные режимы механосинтеза и последующего спекания для формирования компактных материалов. Исследование фазового состава и микроструктуры проводилось с применением комплекса современных методов: рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр XRD DX2700), оптической (JBONG-IE200M) и растровой электронной микроскопии (Quanta 200), а также термического анализа (Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star System). В части исследования физико-механических свойств для определения микротвердости использовался микротвердомер (Durascan-10), для измерения модулей упругости – наноиндентор (Nano Indenter G200), а испытания на сжатие проводились в соответствии с ГОСТ 25.503-97 (МИМ.4). Влияние легирования ниобием и особенностей микроструктуры на трибологические характеристики при повышенных температурах изучалось с помощью высокотемпературного трибометра (THT-S-AX0000). Возможность

модификации структуры и свойств спеченных высокоэнтропийных сплавов дополнительно исследовалась в ходе последующих термических обработок в муфельной печи (5DROPS-16-12D) в широком диапазоне температур и времени выдержки. Экспериментальные исследования были выполнены с использованием оборудования на базе Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ и Центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (НИ ТГУ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные параметры процесса механического легирования порошка высокоэнтропийного сплава системы $AlCoCrFeNiNb_x$ (0,25, 0,5, 0,75 мол. %): соотношение массы шар : порошок = 10 : 1, скорость вращения 300 об/мин, время 40 часов, позволяют обеспечить как завершенность фазового превращения ГЦК в ОЦК-фазу, и выделение фазы Лавеса, так и получить порошковую смесь с частицами требуемой близкой к округлой формы и узким распределением по размеру 9-10 мкм.

2. Предложенный состав сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ и параметры процесса его получения методом МЛ + ИПС (T = 1000 °C, P = 50 МПа, t = 15 мин) позволяют за счет частичной рекристаллизации с переходом от наследуемой после МЛ мелкозернистой структуры, состоящей из ОЦК-фазы и фазы Лавеса, к смешанной структуре, содержащей зерна вновь образовавшейся ГЦК-фазы, ОЦК-фазы и фазы Лавеса, обеспечить комплекс высоких прочностных свойств HV = 629±28 и $\sigma_{0.2}$ = 2092,7±71 МПа (условный предел текучести на 34 % выше, чем в сплаве без

легирования Nb).

3. Установленные параметры процесса термообработки сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС, включающие нагрев до $T = 1000$ °C с выдержкой $t = 20$ мин и охлаждением в диапазоне скоростей 30-400 град/сек на воздухе и в воду, соответственно, за счет выравнивания зеренной структуры, увеличения объемной доли ОЦК фазы (снижения доли ГЦК фазы и фазы Лавеса), позволяют повысить пластичность в пять раз $\varepsilon = 5{,}4 \pm 0{,}4\%$, при сохранении приемлемых высоких прочностных характеристик $\sigma_{0.2} = 1868{,}8 \pm 53$МПа и $HV = 754 \pm 16$.

4. В экономно легированном ниобием высокоэнтропийном сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, получаемом методом дуговой плавки исходных компонентов Al, Co, Cr, Fe, Ni, Nb, выбранные параметры процесса термической обработки (выдержка $t = 1$ час при $T = 1100$ °C и охлаждение на воздухе) обеспечивают за счет растворения B2 фазы и перестройки субструктуры в дендритах ОЦК/B2 фазы, а также в эвтектике с фазой Лавеса, повышение износостойкости на 20 % по сравнению с литым состоянием данного сплава.

Степень достоверности и апробация результатов

Доверенность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечены благодаря использованию современных методов физического материаловедения, применению сертифицированного исследовательского оборудования, статистической обработке данных, а также сопоставлению полученных результатов с опубликованными работами других авторов и их обсуждению на международных и национальных конференциях.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: XIV Всероссийская научно-практическая конференция для студентов и учащейся молодежи (г. Юрга, 2023), 12-й Международный онлайн симпозиум «материалы во внешних полях (МВП-23) (г. Новокузнецк, 2023), XVI Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2023), XV МНПК «Инновационные технологии в машиностроении» (г. Юрга, 2024), IV Всероссийская молодежная конференция «Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки» (г. Саратов, 2025), XVIII Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения» (г. Томск, 2025, XXVII Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (г. Рязань, 2025), Международная научно-техническая молодежная конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (г. Томск, 2026), VI Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов» (г. Томск, 2026), XVII Международная научно-практическая конференция «Инновационные технологии в машиностроении» (г. Юрга, 2026).

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, подготовке и получении материалов, проведении структурных исследований и механических испытаний, а также обработке полученных данных. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, обсуждении научных результатов и положений, изложенных в работе. По результатам исследований написаны статьи в

соавторстве и сделаны доклады на научных конференциях.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в журнале, индексируемом в базах данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 8 публикаций в материалах научных конференций различного уровня, входящих в РИНЦ.

Соответствие содержания диссертации избранной специальности

Диссертационная работа по своим целям, задачам, методам исследования, содержанию и научной новизне соответствует следующим пунктам Паспорта специальности 2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы по пунктам: П1. Изучение закономерностей физико-механических, физико-химических процессов получения дисперсных систем в виде частиц и волокон из материалов на основе металлов, сплавов, интерметаллидов, керамики, углеродных и других соединений. Создание технологии получения этих материалов и оборудования. Термодинамика и кинетика взаимодействия и фазовых превращений в порошковых материалах. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов, П5. Изучение структуры и свойства порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, исследование процессов направленной кристаллизации изделий из порошковых и композиционных материалов, разработка технологий и оборудования.

Диссертационная работа частично выполнена в рамках гранта Российского научного фонда, проект №. 25-49-00169.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 126 наименований. Работа изложена на 168 страницах, плюс 4 приложения, всего 172 страницы, содержит 51 рисунок и 19 таблиц.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

К началу XXI века непрерывное развитие металлических материалов привело к появлению множества новых типов материалов, включая жаропрочные сплавы, сплавы с памятью формы и аморфные сплавы, эти материалы играют важную роль в развитии промышленного производства [12].

Традиционная концепция создания сплавов заключается в выборе одного компонента в качестве основы (на базе Fe, Cu, Al, Ni и др.) с одновременным улучшением свойств за счет введения малых добавок других элементов, однако после десятилетий интенсивных разработок их потенциал в плане повышения эксплуатационных характеристик постепенно был исчерпан [13].

В этом контексте предложенная в 2004 году концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) открыла совершенно новое направление в области материаловедения, накопив всего за двадцать лет значительный объем экспериментальных данных и теоретических результатов [14, 15]. Формирование высокоэнтропийных сплавов основывается на принципе синергетического эффекта множества основных элементов, демонстрируя комплексные преимущества в свойствах, которые труднодостижимы для традиционных систем сплавов, таких как высокая прочность, высокая твердость, отличная износостойкость и коррозионная стойкость [16-20].

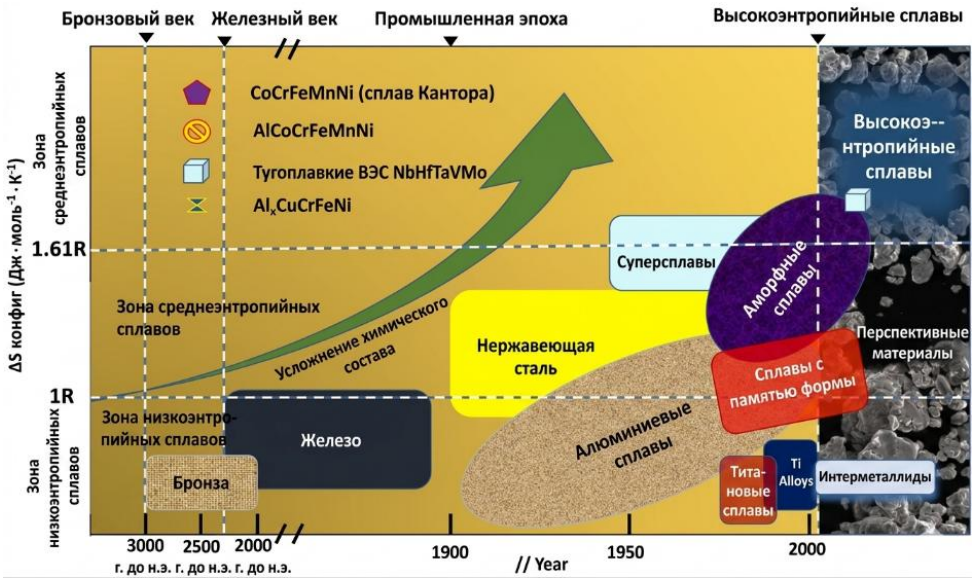


Рисунок 1 – История развития металлических материалов [12]

1.1 Термодинамика и условия образования высокоэнтропийных сплавов

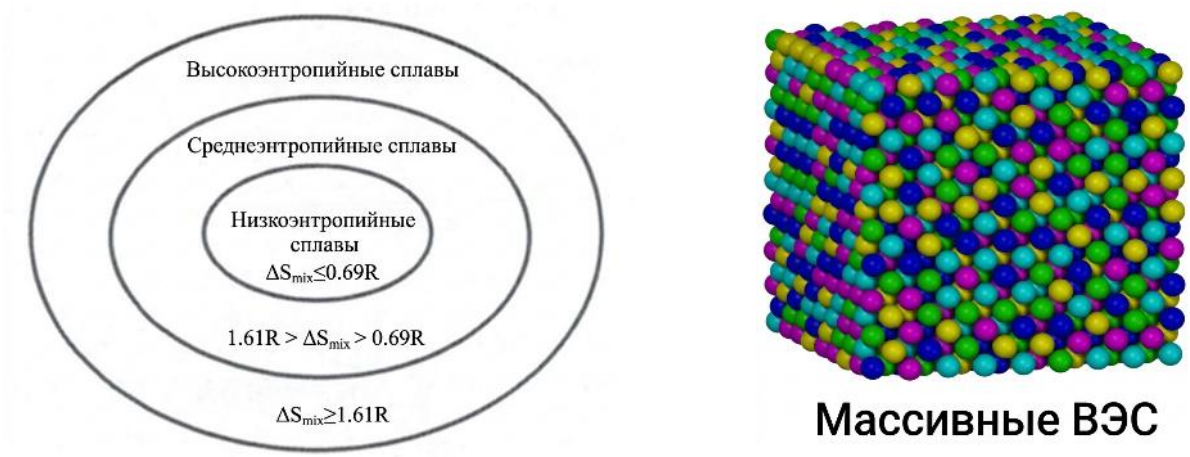
Высокоэнтропийные сплавы изначально определялись как твердые растворы, состоящие из пяти или более основных элементов в эквиатомном или близком к нему соотношении, с конфигурационной энтропией смешения выше 1,61R (где R – универсальная газовая постоянная) и разницей в атомных радиусах менее 15% [19]. Согласно уравнению Больцмана, идеальная конфигурационная энтропия смешения при образовании твердого раствора из n элементов может быть выражена следующей формулой:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i \qquad (1–1)$$

где c_i молярная доля i-го компонента. В случае эквиатомного состава, когда $c_1 = c_2 = \ldots = c_n = 1/n$, выражение упрощается до:

$$\Delta S_{mix} = R \ln(n) \qquad (1–2)$$

На основе этих данных в ранних исследованиях сплавы разделяли на три категории: низкоэнтропийные $\Delta S_{\text{mix}} < 0{,}69R$, среднеэнтропийные (0,69R $\leq \Delta S_{\text{mix}} <$ $1{,}61R$) и высокоэнтропийные ($\Delta S_{\text{mix}} \geq 1{,}61R$), как показано на рисунке 2 (а) [21]. По мере углубления исследований определение высокоэнтропийных сплавов постепенно расширялось. В настоящее время в научной среде общепринятым считается следующее определение: это сплавы, состоящие из четырех или более основных элементов, молярная доля каждого из которых варьируется в пределах от 5 % до 35 %, при этом фазовая структура представлена простыми твердыми растворами (ГЦК, ОЦК или ГПУ) или их смесями, в некоторых системах также может наблюдаться присутствие упорядоченных твердых растворов или интерметаллидных соединений, как показано на рисунке 2 (б) [22, 23]. Данное определение значительно расширило пространство составов ВЭС и открыло новые возможности для регулирования их фазового состава.



а б

Рисунок 2 – Схематическое изображение классификации высокоэнтропийных сплавов (а), распределения атомов в высокоэнтропийном сплаве (б)

Уникальные свойства высокоэнтропийных сплавов обусловлены эффектом высокой энтропии, значительным искажением кристаллической решетки, замедленной диффузией и «эффектом коктейля». Эти концепции были систематически предложены профессором Е Цзюньвэем в 2006 году [24]:

Эффект высокой энтропии

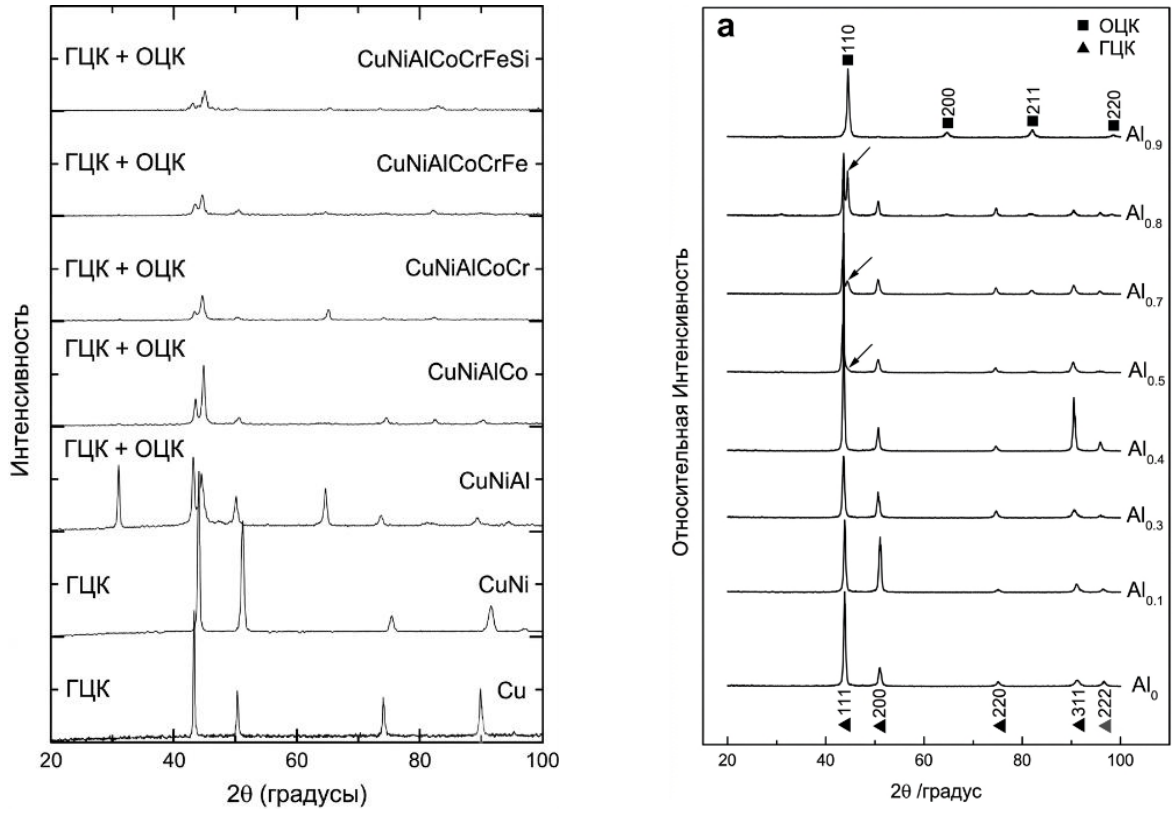
Согласно правилу фаз Гиббса, максимальное число равновесных фаз (P), содержащих n элементов, может быть рассчитано по формуле p = n + 1, тогда как для неравновесной кристаллизации число фаз p> n + 1. Однако многокомпонентные высокоэнтропийные сплавы образуют преимущественно простые фазы твердых растворов, и количество этих фаз значительно меньше прогнозируемого значения. Основная причина заключается в том, что энтропия смешения высокоэнтропийных сплавов существенно выше, чем у традиционных сплавов. Согласно уравнению свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \qquad (1–3)$$

где ΔG_{mix} – свободная энергия смешения Гиббса, ΔH_{mix} – энтальпия смешения, ΔS_{mix} – энтропия смешения, T – абсолютная температура.

При высоких температурах влияние высокой энтропии смешения становится особенно выраженным, что значительно снижает свободную энергию Гиббса системы. Это подавляет образование интерметаллических соединений и способствует формированию простых структур твердых растворов, таких как ГЦК, ОЦК или ГПУ [14, 15, 25].

В работе [26] авторы исследовали серию сплавов CuNiAlCoCrFeSi, варьируя количество компонентов от одного основного элемента до систем с семью основными элементами (рисунок 3). Результаты показали, что с увеличением числа компонентов в микроструктуре сплава не образуются сложные интерметаллиды, напротив, она остается представленной простыми фазами твердых растворов. Аналогичные результаты были получены в работе [27]. Основная причина заключается в том, что значительная энтропия смешения высокоэнтропийных сплавов снижает свободную энергию системы, способствуя формированию простых многокомпонентных фаз в состоянии взаимной растворимости компонентов.



а б

Рисунок 3 – Дифрактограммы системы сплавов CuNiAlCoCrFeSi (а) [26] и сплавов $Al_xCoCrFeNi$ (б) [27]

Эффект сильного искажения кристаллической решетки

В идеальной модели распределение каждого элемента в кристаллической решетке является однородным, как показано на рисунке 4 [28]. В высокоэнтропийных сплавах твердый раствор состоит из множества основных элементов, атомные радиусы которых существенно различаются. Поскольку атомы любого типа случайным образом занимают узлы кристаллической решетки, это приводит к значительным искажениям структуры. Подобная сильная дисторсия решетки, в свою очередь, оказывает влияние на движение дислокаций, кинетику диффузии и физические свойства материала [29].

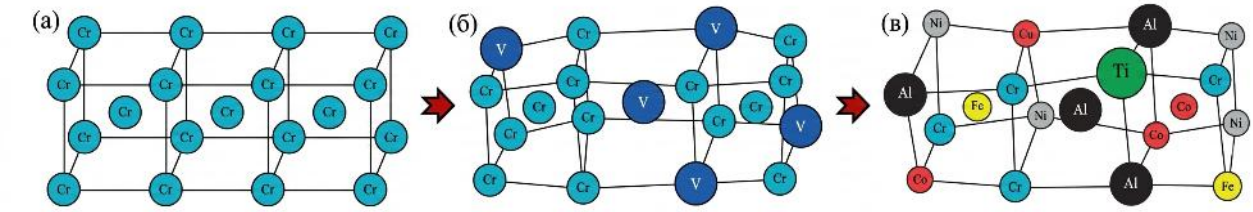


Рисунок 4 – Схематическое изображение ОЦК-структуры высокоэнтропийных сплавов: идеальная кристаллическая решетка Cr (а), искажение решетки в традиционном сплаве при добавлении одного компонента (б), искажение многокомпонентной кристаллической решетки высокоэнтропийного сплава (на примере $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$) (в) [28]

Эффект замедленной диффузии

Искажения решетки и локальные энергетические флуктуации создают барьеры для перемещения атомов. Это замедляет фазовые превращения и рост зерен, способствуя высокой термической стабильности структуры [30].

«Эффект коктейля»

«Эффект коктейля» был впервые предложен индийским ученым Ранганатаном, он определяет, что синергетическое взаимодействие между множеством основных элементов влияет на макроскопические свойства сплава на атомном уровне, не являясь при этом простой линейной суперпозицией свойств отдельных компонентов. Благодаря рациональному выбору типов и содержания элементов можно достичь оптимального сочетания таких характеристик, как прочность, пластичность и коррозионная стойкость [31].

Например, введение в сплав элементов с низкой плотностью позволяет снизить его общий удельный вес, а добавление коррозионностойких элементов, таких как Co, Cr, Ni, Ti и других, повышает его сопротивление коррозии [32–35]. Использование тугоплавких элементов, таких как Mo, Nb, W и др., повышает температуру плавления сплава и улучшает его жаропрочные характеристики [36, 37].

В традиционных двойных сплавах важным теоретическим обоснованием выбора фаз служат правила Юм-Розери, описывающие влияние кристаллической структуры, атомного размера, концентрации валентных электронов и электроотрицательности на образование твердых растворов. Однако для ВЭС пока не создано завершенной теоретической базы, объясняющей механизмы фазообразования и влияющие на них факторы.

Чжан [28] и другие исследователи распространили правила Hume-Rothery на область высокоэнтропийных систем и предложили критерии образования твердых растворов в ВЭС. То есть $\delta < 6{,}5\ \%$, $-20\ кДж \cdot моль^{-1} < \Delta H_{mix} < 5\ кДж \cdot моль^{-1}$ и $12\ кДж \cdot моль^{-1} < \Delta S_{mix} < 17{,}5\ кДж \cdot моль^{-1}$.

Выражение для энтальпии смешения (ΔH_{mix}) в многокомпонентных системах записывается следующим образом:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1,i\neq j}^{n} 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j \quad (1–4)$$

где ΔH_{ij}^{mix} – энтальпия смешения бинарного сплава, состоящего из i-го и j-го элементов, c_i и c_j – атомные доли (процентное содержание) i-го и j-го элементов, соответственно.

Когда термодинамический параметр $\Omega < 1{,}1$ и разница атомных радиусов $\delta < 6{,}5\%$, это служит критерием формирования стабильных твердых растворов в ВЭС. На основе этих параметров была разработана схема фазообразования в многокомпонентных системах, представленная на рисунке 5.

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1–5)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^{n} c_i (T_m)_i \quad (1–6)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \quad (1–7)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i \quad (1–8)$$

где $T_м$ – температура плавления сплава, $(T_м)_i$ – температура плавления i-го элемента в составе сплава, $\bar{r}$ – средний атомный радиус элементов сплава, r_i – атомный радиус i-го элемента.

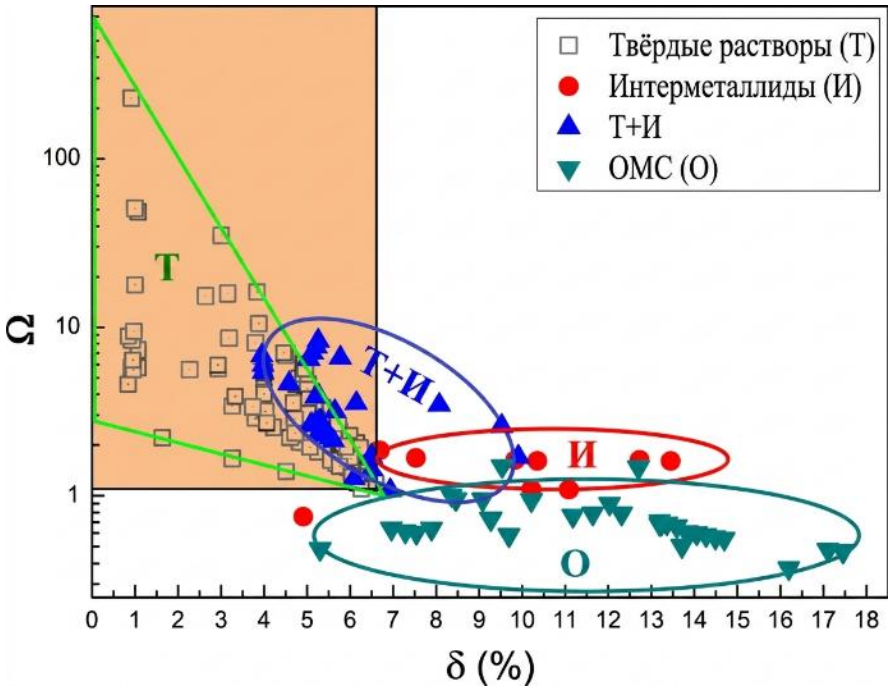


Рисунок 5 – Схематическое изображение зависимости между параметрами δ и Ω в многокомпонентных сплавах [38]

Температура зарождения кристаллов в процессе затвердевания близка к температуре плавления сплава, поэтому для оценки способности системы к формированию твердых растворов достаточно сопоставить значения энтропии и энтальпии смешения. Критерий параметра Ω определяет доминирующий фактор при кристаллизации. Когда $\Omega > 1$, влияние энтропии смешения преобладает над энтальпией смешения. В этом случае термодинамический барьер снижается, что способствует формированию стабильных фаз твердых растворов. Когда $\Omega < 1$, роль энтальпии смешения становится определяющей. Это подавляет процесс образования твердых растворов и приводит к преимущественному выделению интерметаллических соединений.

Го и его соавторы [39, 40] предложили использовать концепцию

концентрации валентных электронов (КВЭ) для прогнозирования стабильности конкретных типов фаз твердых растворов (ГЦК или ОЦК) в высокоэнтропийных сплавах. Данный параметр определяется как средневзвешенное значение концентраций валентных электронов всех входящих в состав элементов:

$$КВЭ = \sum_{i=1}^{n} c_i(КВЭ_i) \qquad (1–9)$$

где c_i – атомная доля i-го элемента в сплаве, $(КВЭ)_i$ – концентрация валентных электронов i-го элемента.

В соответствии с результатами исследований Го и соавторов [39, 40], была установлена четкая корреляция между концентрацией валентных электронов (КВЭ) и стабильностью кристаллических структур в высокоэнтропийных сплавах. При КВЭ ≥ 8,6 – наиболее стабильной является фаза твердого раствора с ГЦК решеткой, при КВЭ < 6,87 – термодинамическую устойчивость проявляет ОЦК структура, при 6,87 ≤ КВЭ ≤ 8,0 – наблюдается область сосуществования двух фаз (ГЦК + ОЦК), где ни одна из структур не имеет подавляющего преимущества.

Таким образом исследователями был предложен ряд параметров и критериев для прогнозирования и проектирования фазового состава высокоэнтропийных сплавов. Однако данные методы прогнозирования зачастую не базируются на состоянии термодинамического равновесия и не учитывают неоднородность микроструктуры сплавов. Кроме того, фазовый состав сплава определяется не только типом и соотношением входящих в него элементов, но и в значительной

степени зависит от выбранного метода получения материала, а также режимов его последующей термической и термомеханической обработки.

1.2 Методы получения высокоэнтропийных сплавов

Методы получения высокоэнтропийных сплавов включают в себя различные подходы, такие как плавка, порошковая металлургия, механическое легирование и технологии нанесения поверхностных покрытий [41]. Микроструктура и свойства сплавов, полученных различными методами, существенно различаются, поэтому рациональный выбор технологического процесса является ключевым этапом для получения необходимой структуры.

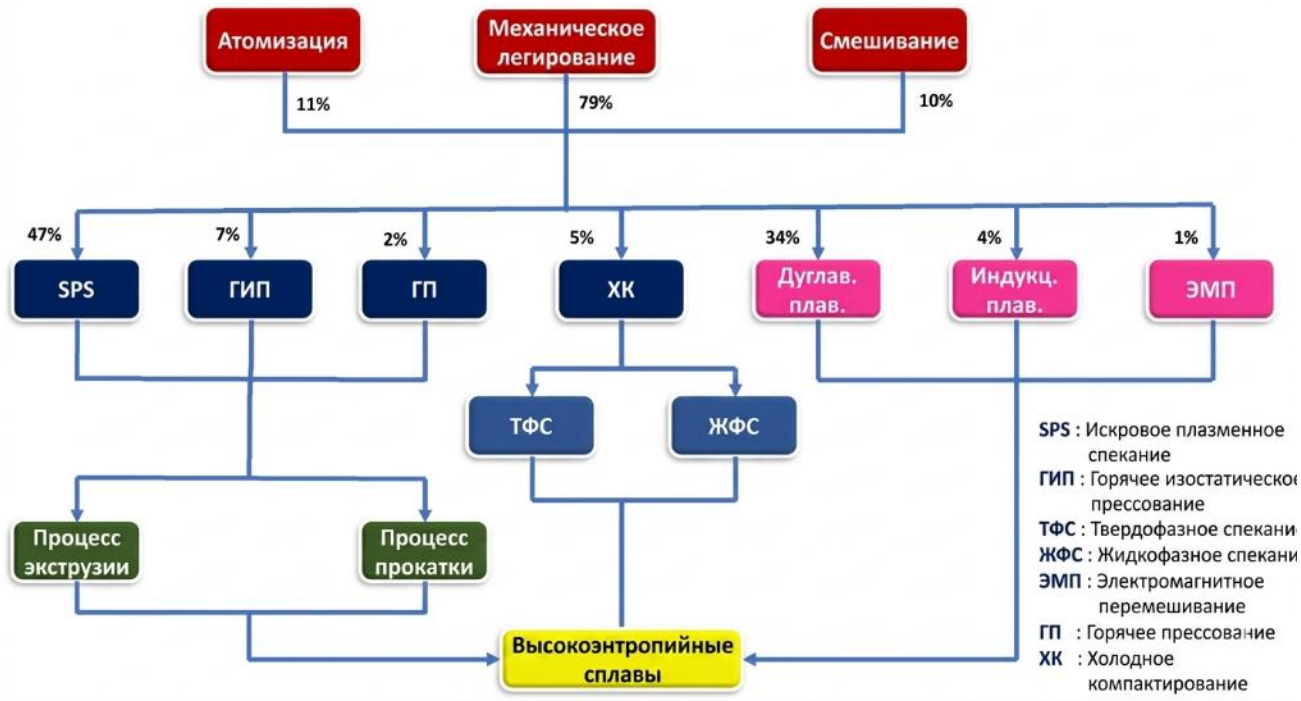


Рисунок 6 – Схематическое изображение методов получения высокоэнтропийных сплавов [41]

Метод плавления на данный момент является наиболее широко используемым способом получения высокоэнтропийных сплавов. В условиях высокого вакуума или инертной атмосферы сырье расплавляется под воздействием высоких температур (свыше 3000 °C), создаваемых электрической дугой, электромагнитной индукцией или электронным лучом, после чего происходит быстрое затвердевание в медной изложнице с водяным охлаждением. Вакуумно-дуговой переплав является самым распространенным методом благодаря простоте эксплуатации и гибкости контроля химического состава. Однако из-за ограниченной скорости охлаждения в медной изложнице литая микроструктура склонна к таким дефектам, как химическая ликвация (неоднородность состава), усадочные раковины и укрупнение зерен [42].

Например, Пан и др. [43] использовали метод дуговой плавки для получения высокоэнтропийных сплавов системы $AlCoCrNiM_x$ (M = Nb, Ti, V). Анализ микроструктуры показал формирование типичного дендритного строения, при этом легирующие элементы, такие как Nb и V, имели разную концентрацию в дендритных и междендритных областях.

Метод порошковой металлургии представляет собой технологию получения сплавов в твердом состоянии и является типичным методом неравновесной твердофазной металлургии. В рамках этого процесса подготавливают порошки из компонентов сплава, смешанных в заданных пропорциях, и помещают в высокоэнергетическую шаровую мельницу. Под интенсивным воздействием мелющих шаров частицы порошка подвергаются многократным процессам дробления, холодной сварки и повторного измельчения, что стимулирует диффузию

атомов и легирование непосредственно в твердой фазе [44]. Данный метод позволяет получать нанокристаллические или аморфные порошки с однородным составом и мелким размером зерна.

Однако для получения объемного материала требуется последующее высокотемпературное спекание (например, горячее изостатическое прессование или искровое плазменное спекание). На стадии спекания за счет взаимной диффузии между частицами порошка происходят процессы рекристаллизации и растворения, которые превращают механическую связь в металлургическую, обеспечивая получение плотного компактного материала. Для консолидации порошков высокоэнтропийных сплавов особенно эффективным признан метод искрового плазменного спекания. Его ключевыми преимуществами являются: высокая скорость нагрева, относительно низкая температура спекания, минимальное время выдержки. Это позволяет эффективно подавлять рост зерен и избыточное выделение вторых фаз, предотвращая огрубление структуры и обеспечивая превосходные механические свойства [45, 46].

В работе [47] методом порошковой металлургии был изготовлен сплав AlCoCrFeNi. Результаты показали, что микроструктура сплава состоит из мелких зерен размером от 50 до 500 нм и представлена твердыми растворами фаз B2, ОЦК и ГЦК. Такой неравновесный высокоэнтропийный сплав имел предел текучести 1890 МПа и высокую износостойкость.

Аддитивная технология (АТ), благодаря таким преимуществам, как высокая степень свободы проектирования, высокая производительность и низкий расход материалов, получило широкое применение в авиации, медицине и других областях.

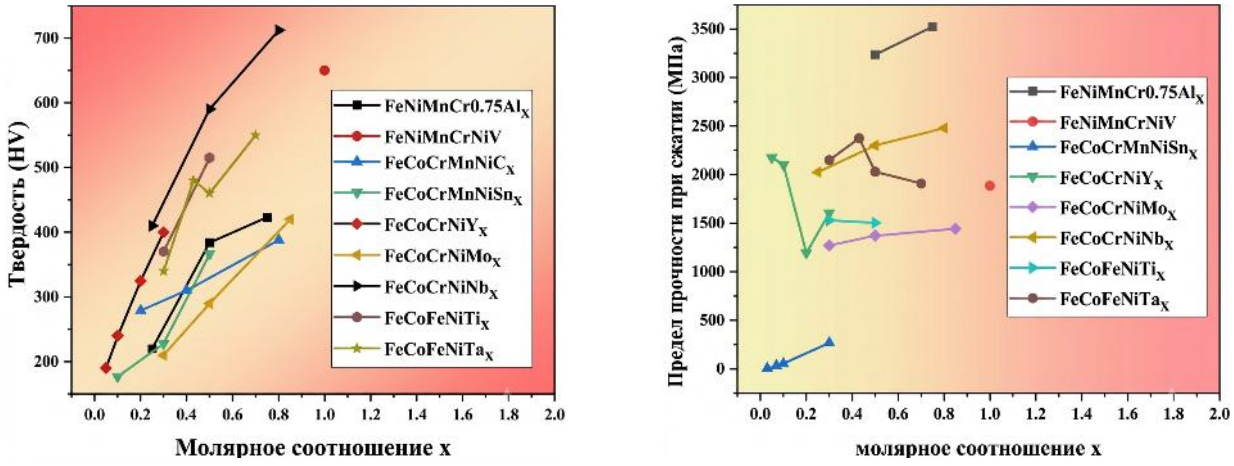
Лазерная наплавка в основном используется для получения высокоэнтропийных покрытий. Лазерный луч, выступая в качестве контролируемого источника тепла, быстро расплавляет сырье, после чего следует быстрое охлаждение и затвердевание, что позволяет оптимизировать структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов [47]. Цзян и др. успешно получили покрытия из высокоэнтропийного покрытия состава $AlCoCrFeNiNb_x$ на подложке из стали 08Х18Н10 методом лазерной наплавки. По сравнению с подложкой, все покрытия продемонстрировали однородную микроструктуру, высокую твердость и отличную износостойкость. Микроструктура трансформировалась из равноосных зерен (ОЦК + B2) в доэвтектическую структуру (ОЦК + B2) и, наконец, в полностью эвтектическую структуру, состоящую из смеси фаз ОЦК + B2 + фаза Лавеса [48].

1.3 Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ и близких систем

ВЭС широко исследуются учеными благодаря их уникальной микроструктуре и превосходному комплексу свойств. К настоящему времени успешно разработаны системы ВЭС с многофазными структурами, такими как ГЦК+B2, ГЦК+фаза Лавеса, ГЦК+ОЦК, ОЦК+B2, ОЦК+фаза Лавеса, ГЦК+ОЦК+фаза Лавеса и другие [49–52]. Среди них наиболее широко представлены в научных публикациях системы ВЭС типа ГЦК+B2 (на примере CoCrFeNi) и типа ОЦК+B2 (на примере AlCoCrFeNi) [53, 54].

Фазовый состав высокоэнтропийных сплавов тесно связан с содержанием

каждого компонента в системе. В сплавах с добавлением элементов с большим атомным радиусом, таких как Nb, Ti, Mo и V, были также обнаружены фаза Лавеса, σ-фаза и другие. На рисунке 7 показано влияние различных элементов на твердость и предел прочности при сжатии сплава Кантора (CoCrFeMnNi). Согласно литературе, механизмами повышения твердости сплава являются в основном упрочнение второй фазой и твердорастворное упрочнение, при этом с увеличением объемной доли фазы Лавеса твердость сплава возрастает. В то же время с увеличением в сплаве содержания легирующих элементов предел прочности при сжатии обычно повышается. Однако рост прочности приводит к снижению пластичности [55–57].



а б

Рисунок 7 – Влияние легирующих элементов на твердость (а), предел прочности при сжатии сплава CoCrFeMnNi (б) [57]

В настоящее время разработаны ниобийсодержащие высокоэнтропийные сплавы, основная фазовая структура которых состоит из обедненного Nb твердого раствора и обогащенной Nb фазы Лавеса (например, CoCrFeNiNb$_x$ [58–61],

$AlCoCrFeNiNb_x$ [48,62–65], $FeCoNiCuNb_x$ [66], $CoCrFeNi_{2.1}Nb_x$ [67], $CrFeNiNb_x$ [68], $CrFeNi_2Nb_x$ [69], $CoCrNiNb_x$ [70] и др.). Значительная разница в атомных радиусах между Nb и другими компонентами, а также отрицательная энтальпия смешения обеспечивают термодинамическую движущую силу для выделения фазы Лавеса. С точки зрения кинетики, путь затвердевания таких сплавов следует эвтектической реакции: при увеличении содержания Nb структура трансформируется из доэвтектической в эвтектическую и заэвтекитическую. Доказано, что высокоэнтропийные сплавы с вторичной фазой Лавеса обладают превосходной износостойкостью и коррозионной стойкостью.

Филипе и др. [71] методом дуговой плавки изготовили высокоэнтропийные сплавы $AlCoCrFeNiNb_{0.6}$, $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$, $AlCoCrFeNiTi_{1.2}$. На рисунке 8 представлена микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.6}$, имеющая типичный доэвтектический вид. Фазовый состав в основном представлен упорядоченной фазой B2, обогащенной Nb фазой Лавеса и небольшим количеством неупорядоченной ОЦК-фазы. Параметры их кристаллических решеток увеличились по сравнению со сплавом AlCoCrFeNi, главным образом из-за растворения Nb и Ti в кристаллической структуре системы. Большие атомные радиусы этих элементов приводят к увеличению параметров решетки и вызывают значительное искажение кристаллической решетки. Твердость сплава составляет 790 HV. Ее повышение обусловлено образованием фазы Лавеса и твердорастворного упрочнения. Фаза Лавеса представляет собой интерметаллическое соединение с топологически плотноупакованной структурой и общей химической формулой AB_2B ниобийсодержащих ВЭС она обычно

существует в форме $(Co, Cr, Fe, Ni)_2Nb$ [70].

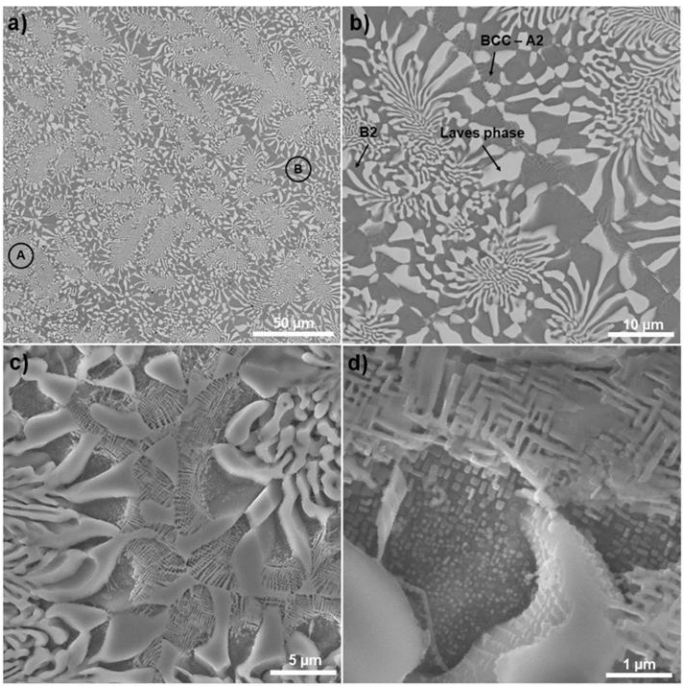


Рисунок 8 – Микроструктура высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.6}$ [71]

На рисунке 9 представлена микроструктура высокоэнтропийных сплавов AlxCoCrFeNi с различным содержанием алюминия, полученных методом дуговой плавки [27]. Из представленных данных видно, что сплавы с низким содержанием Al образуют ГЦК-структуру, и непрерывное увеличение содержания Al приводит к образованию ОЦК-фазы, которая в дальнейшем спинодально распадается на модулированную спинодальную структуру. Диапазон значений x для смеси ГЦК и ОЦК составляет от примерно 0,5 (11,0 ат. %Al) до 0,9 (18,4 ат. %Al).

При содержании алюминия $x < 0,3$ сплав имеет ячеистую структуру. При $0,4 \leq x \leq 0,6$ наблюдается типичная дендритная структура. В диапазоне $0,7 \leq x \leq 0,8$ сплав характеризуется типичной равноосной недендритной структурой, тогда как при $0.9 \leq x \leq 1,5$ формируется типичная равноосная дендритная структура. Наконец,

при $1,8 \leq x \leq 2,0$ сплав приобретает неравноосную дендритную структуру.

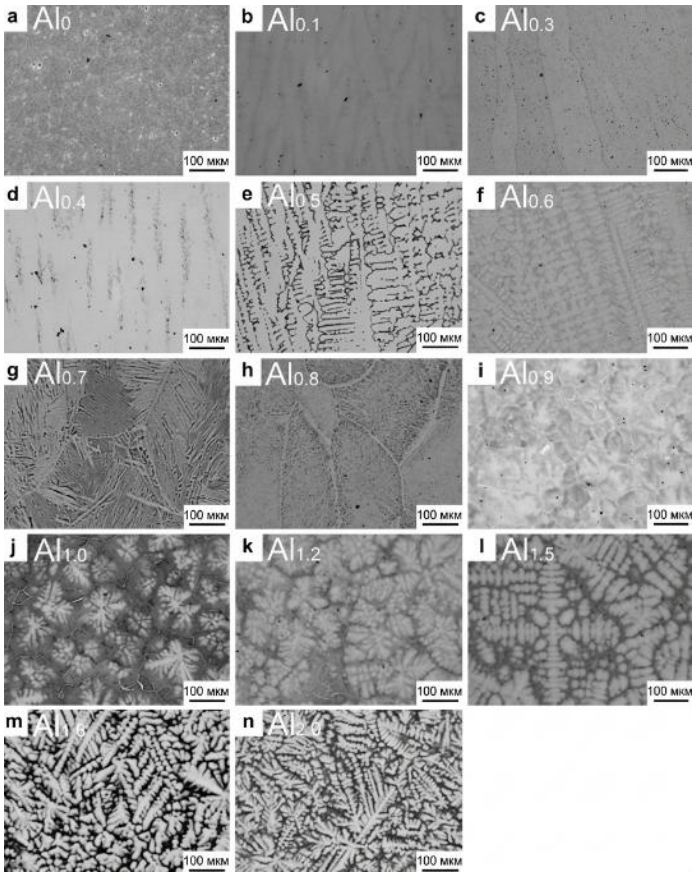
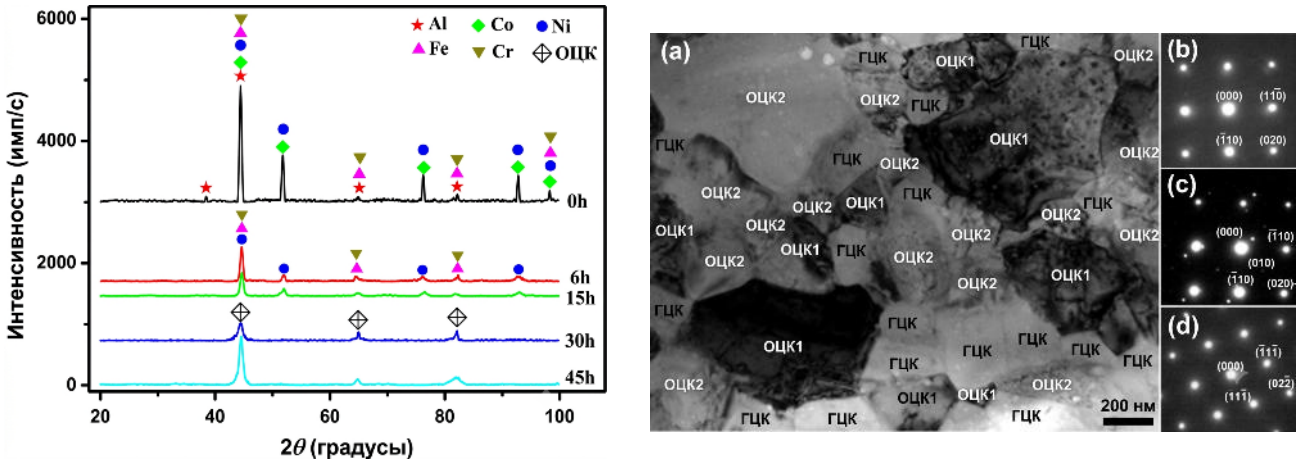


Рисунок 9 – Оптическая микрофотография сплава $Al_xCoCrFeNiNb$ [27]

В работе [72] методом механического легирования (шаровой помол в течение 45 ч) был получен порошок высокоэнтропийного сплава $Al_{0.7}Co_{0.3}CrFeNi$, который затем подвергался консолидации методом искрового плазменного спекания (ИПС) при температуре 1000 °C. На рисунке 10 представлены рентгенограммы (XRD) порошка сплава после различного времени помола и ПЭМ-изображение структуры после ИПС-обработки. Результаты показывают, что после 30 часов помола порошок высокоэнтропийного сплава полностью смешивается, образуя однофазный твердый раствор со структурой ОЦК. В процессе спекания часть метастабильной ОЦК-фазы

превращается в ГЦК-фазу, вследствие чего спеченный объемный сплав приобретает двухфазную структуру (ОЦК + ГЦК). При этом ОЦК-составляющая включает две фазы: ОЦК1, обогащенную Fe-Cr, и ОЦК2, обогащенную Ni-Al, в то время как ГЦК-фаза обогащена элементами Fe-Cr-Co.

Сплав $Al_{0.7}Co_{0.3}CrFeNi$ продемонстрировал превосходные механические свойства: предел текучести при сжатии – 2,03 ГПа, предел прочности при сжатии – 2,64 ГПа, деформация до разрушения – 8,12 %, твердость – 624 HV.



а б

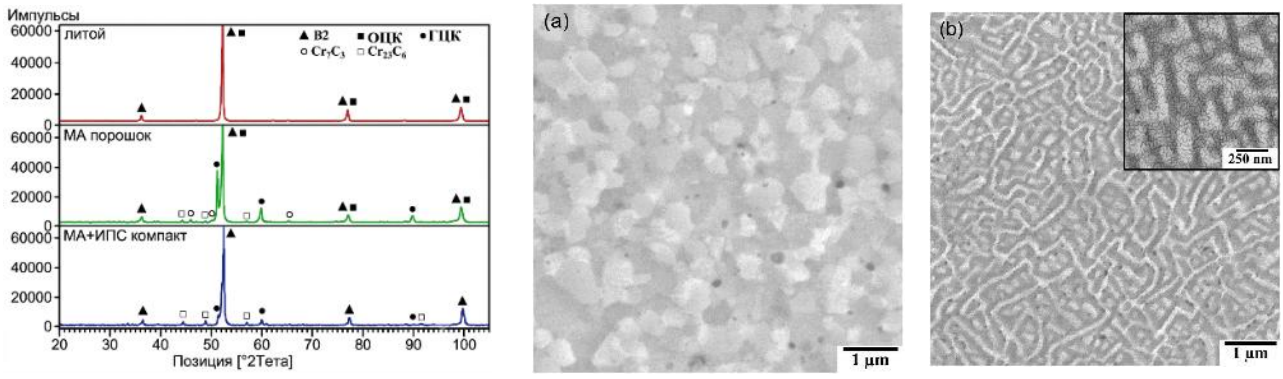
Рисунок 10 – Рентгенограмма порошки высокоэнтропийного сплава $Al_{0.7}Co_{0.3}CrFeNi$ после различного времени помола (а), ПЭМ изображение структуры после ИПС- обработки (б) [72]

Petr Kratochvíl [73] изготовил высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi двумя различными методами: порошковой металлургией и индукционной плавкой. Микроструктура полученных образцов представлена на рисунке 11.

Литой образец имел дендритную микроструктуру со спинодальной внутренней структурой, состоящей из составляющих шириной около 100 нм —

упорядоченной матрицы B2, обогащённой Al–Ni, и ОЦК-выделений, обогащенных Cr–Fe. В отличие от него, образец после искрового плазменного спекания характеризуется трехфазный состав, обнаруживающий ГЦК в дополнение к фазам B2 и $Cr_{23}C_6$.

Сплав после МЛ +ИПС имел ультрамелкозернистую микроструктуру с размером зерен субмикронного диапазона (менее 500 нм), которая на два порядка мельче, чем у литого сплава. Это приводит к значительному упрочнению материала и обеспечивает превосходные механические свойства. Твердость сплава, изготовленного методом МЛ + ИПС, выше литого образца на 130 HV и достигает 635 ± 4 HV. Предел текучести составляет 2029 ± 5 МПа, что существенно выше показателя литого образца (1366 ± 32 МПа). С другой стороны, литой сплав демонстрирует более высокую пластическую деформацию (29 %) и значительно более высокий предел прочности на сжатие (3072 ± 122 МПа).



а б в

Рисунок 11 – Рентгенограмма (а) и СЭМ изображения сплава AlCoCrFeNi, полученного методами: механическое легирование + искровое плазменное спекание (б), индукционная плавка (в) [73]

При использовании методов вакуумного напыления или сверхбыстрой

закалки высокоэнтропийные сплавы проявляют еще большую склонность к нанокристаллизации или аморфизации. Примером может служить тонкая пленка ВЭС CoCrFeMnNi, представленная на рисунке 12, ее микроструктура представляет собой нанокристаллическую ГЦК-структуру. Твердость такой пленки составляет 8,9 ГПа, что значительно превышает твердость объемного сплава (1,4 ГПа). Несмотря на идентичность фазового состава пленки и массивного образца, их микроструктуры кардинально различаются, что и обуславливает гораздо более высокую твердость и износостойкость пленочного материала [74].

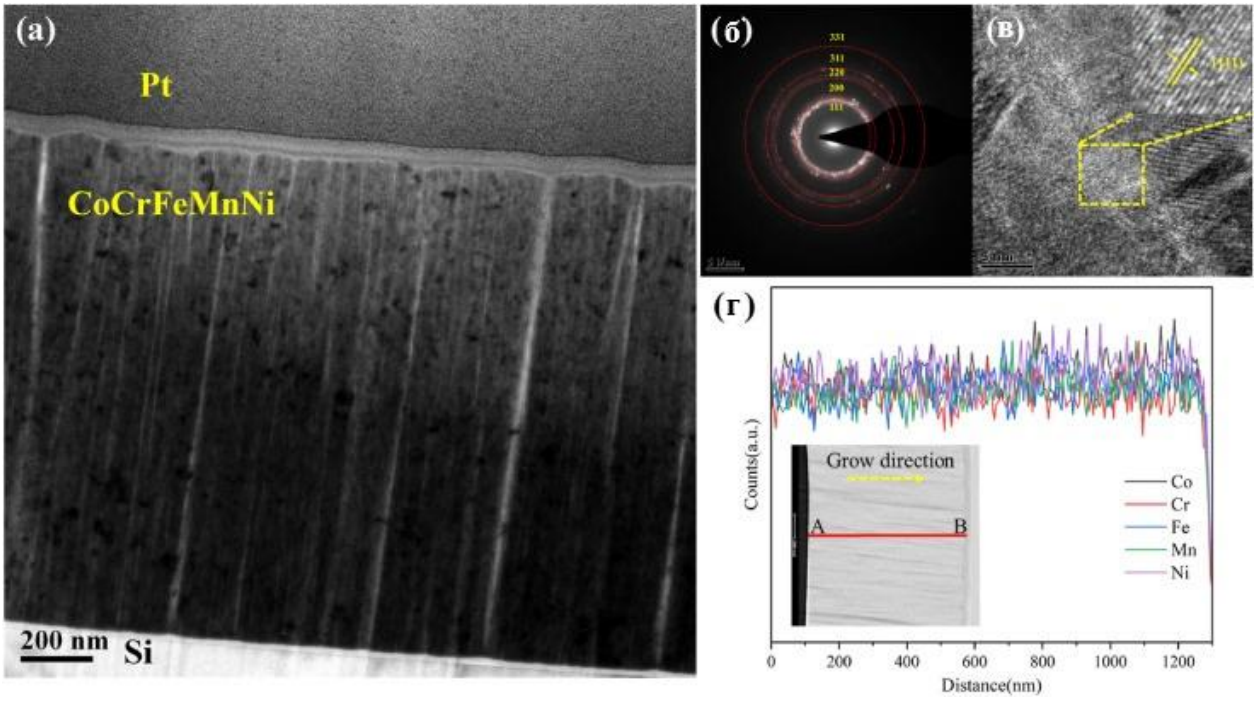


Рисунок 12 – ПЭМ-изображения плёнок сплава Кантора, полученных при 150 Вт: поперечное сечение (а), соответствующая микродифракционная картина (б), высокоразрешающее изображение с указанием отдельных зёрен (в), СТЭМ-изображение и карты ЭДС (ат. %) с линейным профилем сигналов ЭДС вдоль полосы A-B, обозначенной на HAADF-изображении (г) [74]

1.4 Влияние термообработки на свойства высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ и близких систем

Термическая обработка – это технологический процесс, заключающийся в нагреве металлических материалов в твердом состоянии до заданной температуры, выдержке при этой температуре в течение определенного времени и последующем охлаждении до комнатной температуры с заданной скоростью.

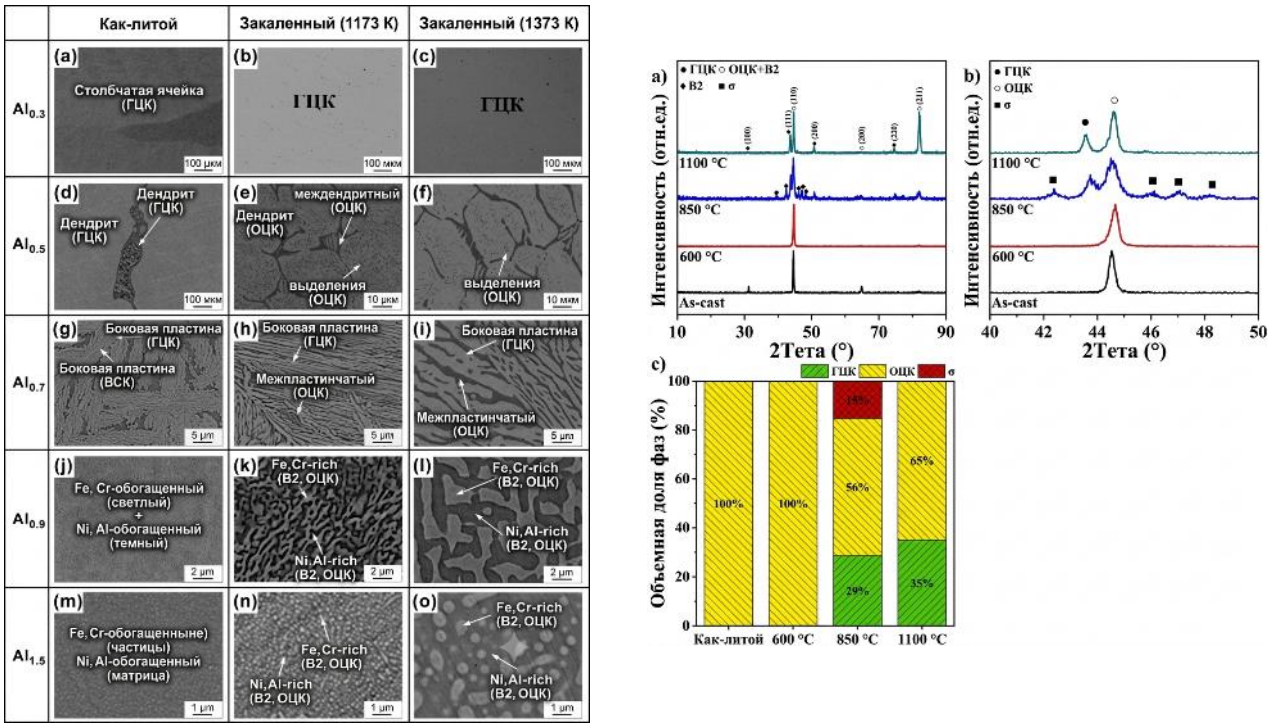
Основной целью данного процесса является изменение внутренней структуры материала для улучшения его эксплуатационных характеристик. Правильно подобранный режим термообработки позволяет устранять внутренние дефекты материала, нивелировать ликвацию, снимать внутренние напряжения, измельчать зерно, получать материалы с более совершенной структурой и высокими механическими свойствами [75].

Благодаря характерному для высокоэнтропийных сплавов эффекту высокой энтропии, они способны сохранять стабильную и простую структуру при высоких температурах. В работах [75-78] проводилась термическая обработка сплавов системы $Al_xCoCrFeNi$, полученных электродуговой плавкой.

В работе [75] сплава нагреваются от от 300 °C до 1100 °C с выдержкой времени 2 часа и охлаждении в воде, результаты показали, что в сплавах с содержанием алюминия Al0.9–Al1.0 при температуре 600 °C упорядоченная ОЦК-фаза твердого раствора начинает превращаться в ГЦК-фазу и σ-фазу. При этом объемная доля ГЦК-фазы увеличивается, а ОЦК-фазы – снижается. Метастабильная ОЦК-фаза испытывает превращение с выделением ГЦК и σ-фазой.

В работе [78] проведена термообработка сплава AlCoCrFeNi при температуре 700 °C 900 °C 1100 °C и 1200 °C с выдержкой 2 часа и охлаждении в воздухе обнаружено, что последовательность фазовых превращений при изменении температуры нагрева при ТО выглядит следующим образом: ОЦК + B2 (литое состояние) → ОЦК + B2 (600 °C) → ОЦК + B2 + ГЦК + σ (850 °C) → ОЦК + B2 + ГЦК (1100 °C).

На рисунке 13 представлена микроструктура высокоэнтропийного сплава $Al_xCoCrFeNi$ до и после термической обработки [75]. Она состоит из трех основных составляющих: дендритов, междендритных областей и иглообразных выделений. Дендритные зоны представляют собой фазы, обедненные алюминием, в то время как междендритные области и иглообразные выделения обогащены элементами Al-Ni. С повышением температуры термической обработки микроструктура начинает грубеть, а твердость постепенно снижается, что в основном обусловлено изменением содержания ГЦК-фазы.



а б

Рисунок 13 – Микроструктура (а) и рентгенограммы (б) сплава $Al_xCoCrFeNi$ до и после термообработки [75]

Faraji и др. [79] провели исследование термической обработки сплава AlCoCrFeNi, полученного методом порошковой металлургии в сочетании с искровым плазменным спеканием, при температурах 450 °C, 650 °C и 1000 °C с охлаждением в воздухе. Результаты показали, что при термической обработке при температуре 1000 °C в сплаве было обнаружено повышенное сопротивление сжатию ($\sigma_{0.2}$ = 1723 МПа, $\sigma_в$ = 2223 МПа, ε = 15 %), по сравнению с исходным состоянием: предел текучести сплава увеличился на 7 %, при этом материал продемонстрировал лучшую пластичность за счет роста содержания ГЦК-фазы и снижением доли ОЦК-фазы после высокотемпературной выдержки.

Анализ трибологического поведения выявил, что нетермообработанный

образец показал более высокую износостойкость и пониженную интенсивность изнашивания (2,61 мм³ / Н·м) по сравнению с образцом после отжига при 1000 °C, интенсивность изнашивания которого составила 3,15 мм³ / Н·м, механизм износа является комплексным и включает в себя несколько типов: абразивный износ, адгезионный износ, износ при отслаивании, окислительный износ.

Li и др. [80] исследовали поведение при сухом трении скольжения эвтектических высокоэнтропийных сплавов $AlCrTiVNb_x$. Результаты показали, что в литом состоянии коэффициент трения сплава увеличивается с ростом содержания Nb. После проведения отжига при температуре 1000 °C с выдержкой 2 часа и охлаждении на воздухе, твердость сплава возрастает, а износостойкость улучшается. Повышение твердости сплава после отжига обусловлено твердорастворным упрочнением атомами Nb в дендритных зонах, а также после отжига трибологические свойства и износостойкость ВЭС существенно возрастают благодаря выделению ГЦК- и ГПУ-фаз в результате модуляционного распада. Эти фазы обеспечивают дисперсионное упрочнение, а ГЦК-фаза за счёт своей пластичности дополнительно способствует снижению трения, механизмами износа сплава являются абразивный износ, адгезионный износ и окислительный износ.

Yinghui Dong и др. [81] изучили механизм фазовых превращений многофазного высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNi_{2.1}Nb_{0.4}$ при температуре 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C выдержке 2 часа проведена термическая обработка. Результаты показали, что сплав в основном состоит из фаз ГЦК, ОЦК и фазы Лавеса и обладает высокой термической стабильностью. Повышение температуры с 700 °C по 1000 °Cспособствует выделению и росту фаз ГЦК и Лавеса в сплаве.

Термическая обработка при 700 °C обеспечивает наилучшую твердость и износостойкость. При этом использование расчетной диаграммы состояния сплава (рисунок 14) дает представление о возможных процессах, происходящих в ходе кристаллизации структур сплавов и при повторном нагреве, что позволяет более точно определить фазовые изменения в процессе термической обработки.

В исследовании [82] методом механического легирования был получен сплав $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ состава, упрочненный наночастицами TiC, с последующим уплотнением методом ИПС. Затем образцы подвергались термической обработке при температурах 1100 °C и 1250 °C с охлаждением в воздухе. Твердость по Виккерсу образцов после ИПС-спекания составила 762 HV. После термообработки при 1100 °C твердость снизилась до 603 HV, а при 1250 °C до 533 HV. Снижение твердости связано с огрублением зерен структуры после спекания. Оптимальное сочетание твердости и мелкозернистой микроструктуры было достигнуто при термообработке с нагревом до 1100 °C.

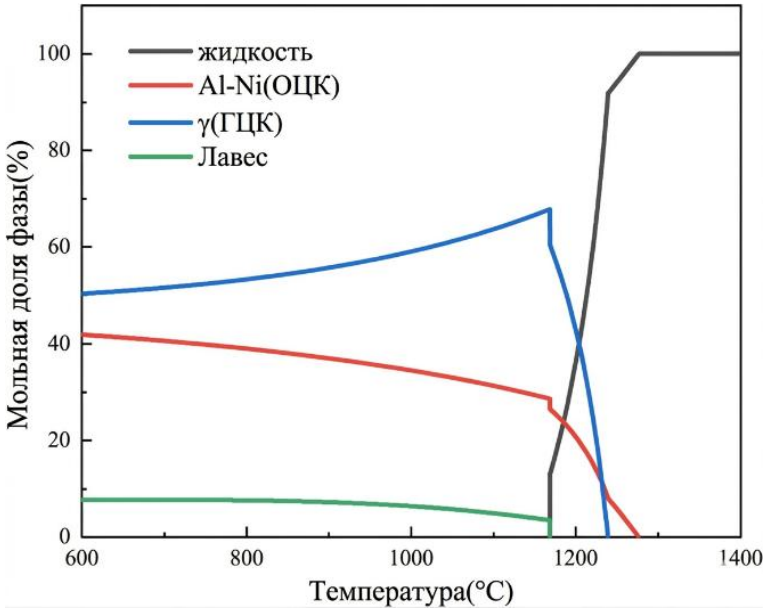
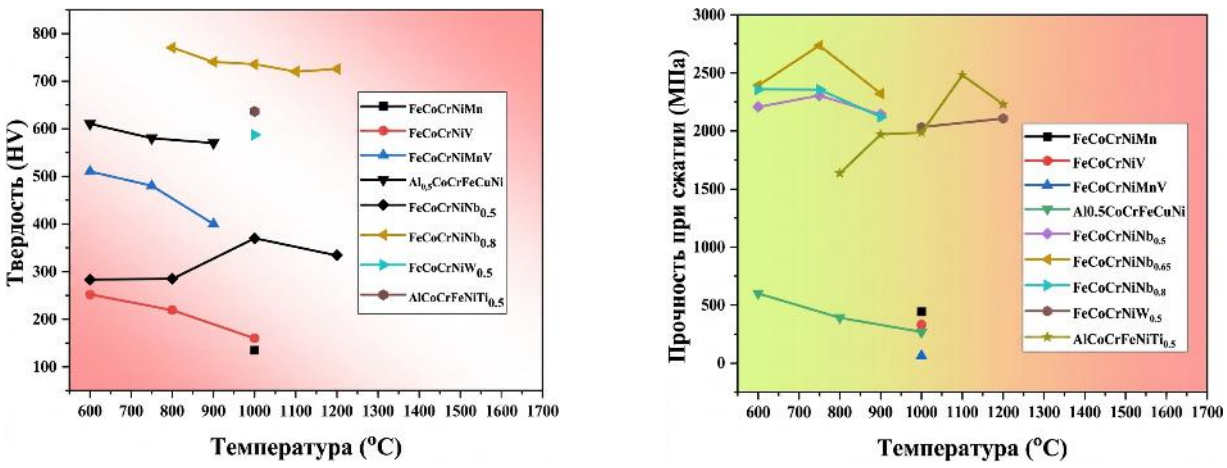


Рисунок 14 – Расчетная диаграмма состояния сплава $AlCoCrFeNi_{2.1}Nb_{0.4}$ [81]

В работе [83] изучалось влияние термической обработки в диапазоне 800 °C – 1200 °C с охлаждением на воздухе на микроструктуру и механические свойства сплава $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$, полученного дуговой плавкой. Результаты показали, что термообработка измельчает литые дендриты и изменяет морфологию выделений, переводя их из вытянутой пластинчатой формы в короткостержневую. Кроме того, она позволяет контролировать соотношение фаз ОЦК и ГЦК. При выдержке в течение 6 часов при 1100 °C предел прочности при сжатии и деформация до разрушения достигли максимальных значений 2785 МПа и 30,7 %, соответственно. Максимальная твердость по Виккерсу фаз ГЦК и ОЦК составила 687 HV и 782 HV, соответственно.

Daoud и др. [84] провели гомогенизацию (1220 °C / 20 ч) и старение (900 °C / 50 ч) сплава $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$. При 600 °C предел прочности при растяжении составил 809 МПа, предел текучести – 509 МПа, а относительное удлинение 26 %. Основным механизмом упрочнения здесь является дисперсионное твердение, обусловленное выделением γ'-фазы с упорядоченной структурой L12.

На рисунке 15 показано влияние отжига при различных температурах на твердость и предел прочности при сжатии высокоэнтропийных сплавов.



а б

Рисунок 15 – Влияние температуры термообработки на прочность на сжатие (а) и твердость (б) высокоэнтропийных сплавов [57]

1.5 Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийных сплавов с помощью расчетных фазовых диаграмм

Многокомпонентная природа высокоэнтропийных сплавов делает экспериментальное определение их фазового состава чрезвычайно трудоемким процессом. В связи с этим термодинамические расчеты, основанные на методе CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams), и моделирование путей затвердевания стали мощными инструментами для подбора компонентов и оптимизации технологических процессов [85]. Прогнозирование фазового состава ВЭС включает использование различных физико-химических параметров, таких как: разница атомных радиусов (δ), энтальпия смешения (ΔH_{mix}), энтропия смешения (ΔS_{mix}), критерии Ω-δ, концентрация валентных электронов (КВЭ) и другие [28, 40, 86–89].

Современное коммерческое программное обеспечение, такое как Thermo-Calc, интегрирует специализированные термодинамические базы данных (например, базу данных TCHEA для высокоэнтропийных сплавов). Это позволяет с высокой точностью прогнозировать температурные интервалы выделения и равновесные объемные доли таких фаз, как ГЦК, ОЦК, фаза Лавеса и σ-фаза [90].

Zhang и др. [91, 92] использовали Thermo-Calc для расчета равновесных фазовых диаграмм систем $AlCoCrFeNi_{2.1}Nb_{0.4}$, $AlCoCrFeNi_x$ и CoNiCuCrNb, предсказав роль каждого элемента в структурном переходе ГЦК/ОЦК. Было установлено, что Al может стабилизировать как неупорядоченную ОЦК-фазу, так и упорядоченную фазу B2, Cr стабилизирует ОЦК-фазу, но не способствует стабильности ГЦК и B2, а Co, Fe, Ni выступают стабилизаторами ГЦК-фазы.

Wan и др. [93], объединив равновесные расчеты с моделированием по Шейлю (Scheil simulation), проанализировали закономерности выделения фазы Лавеса в сплаве $CoCrFeNiNb_x$. Исследование показало, что содержание фазы Лавеса, предсказанное моделью Шейля, значительно ниже равновесных значений. Это подтверждает, что быстрое охлаждение может эффективно подавлять образование фазы Лавеса, что крайне важно для контроля хрупкости материала.

1.6 Возможные применения высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ и близких систем

Изучение взаимосвязи между содержанием различных компонентов и микроструктурой позволяет раскрыть влияние каждого элемента на свойства

сплава, что способствует получению материалов с превосходными структурными характеристиками. Высокоэнтропийные сплавы обладают такими свойствами, как высокая прочность, коррозионная стойкость, износостойкость, пластичность, жаропрочность и высокая твердость, что обеспечивает им прикладную ценность и многообещающие перспективы применения [94].

В работе [95] авторы, используя лазерной наплавки с примой подачей энергии (ЛППНЭ) и селективного лазерного плавления порошкового слоя (СЛППС), успешно изготовили ВЭС $FeCoCrNiMo_{0.5}$ с мелкозернистой структурой и высокой плотностью дислокаций. Это позволило реализовать упрочнение за счет растворения выделений и образования двойников: при сохранении того же уровня прочности пластичность материала увеличилась в 10 раз (см. рисунок 16). Кроме того, использование высокоэнтропийного сплава на основе Mo вместо жаропрочных сплавов на основе Ni позволило снизить массу конструкции более чем на 30%. Изготовленный из данного сплава турбинный диск ракетного двигателя способен выдерживать рабочие температуры до 1200 °C.

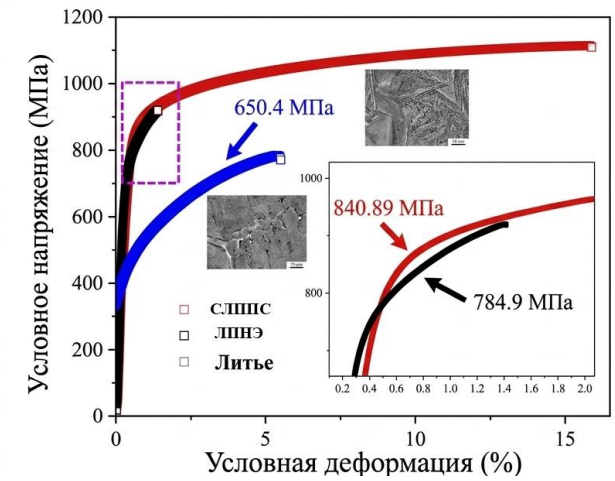


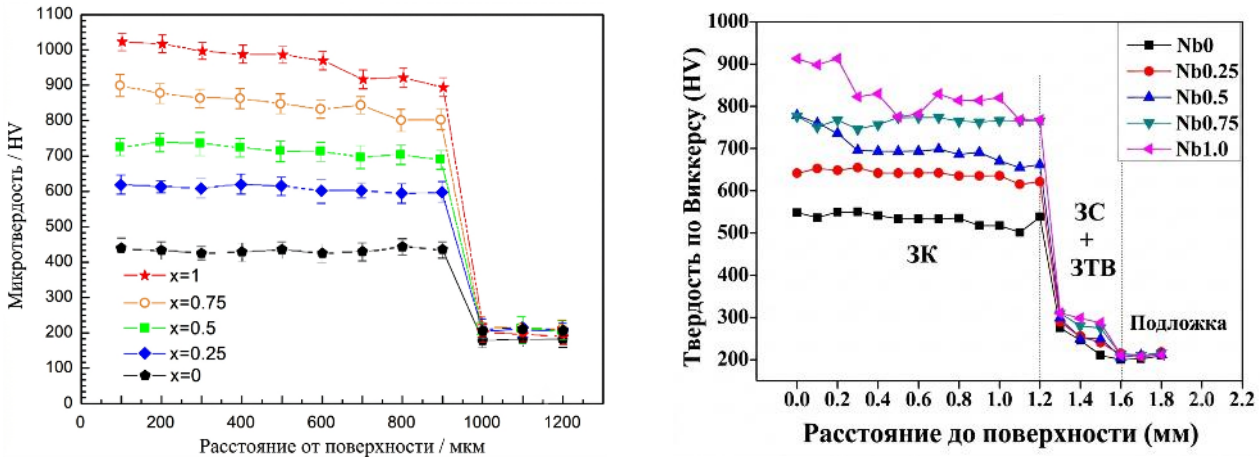
Рисунок 16 – Кривые растяжения высокоэнтропийного сплава $FeCoCrNiMo_{0.5}$ [95]

В работе [96] высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi был изготовлен методами порошковой металлургии и искрового плазменного спекания (ИПС). Были изучены его микроструктура и трибологические свойства в диапазоне температур от комнатной до 800 °C.

Результаты показали, что в сетчатой структуре сплава фаза ГЦК обеспечивает хорошую пластичность и вязкость разрушения, в то время как фаза ОЦК придает отличную прочность. В интервале температур от комнатной до 800 °C интенсивность изнашивания сплава оставалась ниже 10^{-5}мм^3 / (Н·м). При высоких температурах на поверхности образуется оксидный слой, состоящий из Al_2O_3 и Cr_2O_3, который значительно повышает износостойкость сплава. Благодаря этим свойствам, данный сплав может быть использован в парах трения, где подшипниковые стали или твердые сплавы выходят из строя из-за перегрева, коррозии или интенсивного абразивного воздействия.

В настоящее время применение технологий нанесения покрытий для создания высокоэнтропийных сплавов с целью улучшения поверхностных свойств подложки является важным направлением использования ВЭС.

В работах [97, 48] на подложку из стали Ст3кп были нанесены покрытия $AlCoCrFeNiTi_x$ и $AlCoCrFeNiNb_x$. Результаты показали, что твердость покрытий возрастает с увеличением содержания Ti и Nb (рисунок 17). Основными причинами повышения твердости являются твердорастворное упрочнение и упрочнение за счет выделения вторых фаз. Добавление Ti и Nb повысило износостойкость покрытий из высокоэнтропийных сплавов, при этом основным механизмом износа был абразивный износ.



а б

Рисунок 17 – Микротвердость по поперечному сечению покрытий $AlCoCrFeNiTi_x$ (а) и $AlCoCrFeNiNb_x$ (б) [97, 48]

Высокоэнтропийные сплавы характеризуются уникальным комплексом механических и физических свойств, которые могут быть дополнительно усовершенствованы посредством рационального легирования. Данные материалы обладают значительным потенциалом для практического применения в различных отраслях промышленности, включая: производство высокотвёрдого и износостойкого инструмента для работы в экстремальных температурных условиях, лопаток газовых турбин, сварочных материалов, а также коррозионностойких и высокопрочных конструкционных материалов для химической и судостроительной промышленности. Некоторые примеры применения ВЭС представлены на рисунке 18.



Рисунок 18 – Примеры применения ВЭС [98]

Повышение характеристик ВЭС и совершенствование технологий их получения способствуют значительному расширению областей практического применения. В связи с этим исследования в области ВЭС приобретают важное значение для развития обрабатывающей промышленности, авиационно-космической отрасли и решения прикладных задач повседневной деятельности.

Выводы по главе 1

Из представленных литературных данных следует, что ВЭС, являясь новой системой многокомпонентных сплавов, обычно обладают микроструктурой, состоящей из одной или нескольких высокоэффективных фаз: простых твердых растворов с объемно-центрированной кубической (ОЦК) или гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой и дисперсных выделений.

По сравнению с традиционными сплавами, материалы этого класса демонстрируют значительные преимущества в твердости, прочности, износостойкости и стабильности структуры при высоких температурах. Однако из-за сложности уникальных механизмов фазообразования ВЭС и ограничений

существующих методов их получения, систематических исследований данных систем все еще недостаточно, и многие аспекты их потенциальных характеристик остаются не до конца раскрытыми.

В настоящее время получение высокоэнтропийных сплавов в основном опирается на традиционные методы литья, такие как вакуумно-дуговая или индукционная плавка. Однако при использовании методов плавки в процессе затвердевания расплава происходит ликвация элементов, огрубление зеренной структуры и формирование литейных дефектов. Эти микроскопические неоднородности ограничивают надежность и механические характеристики высокоэнтропийных сплавов в крупномасштабных промышленных приложениях. Напротив, высокоэнтропийные сплавы, изготовленные методом порошковой металлургии, обычно характеризуются мелким размером зерна, однородностью структуры, а также высокой прочностью и твердостью. Тем не менее, в большинстве случаев их пластичность при комнатной температуре остается на низком уровне, демонстрируя выраженное противоречие между прочностью и пластичностью. Эту ограниченность можно эффективно преодолеть с помощью рациональной технологии спекания ИПС. Этот метод позволяет сохранить преимущества мелкозернистого упрочнения и эффективно подавить аномальный рост зерен в процессе спекания, что дает возможность получать массивные образцы ВЭС с высокой гомогенностью состава. Данный технологический путь не только преодолевает недостатки традиционного литья в вопросах контроля однородности состава, но и предоставляет богатый инструментарий и теоретическую базу для разработки и инженерного применения высокопроизводительных

высокоэнтропийных материалов.

Среди широко исследуемых систем высокоэнтропийных сплавов наибольшее внимание привлекает эквиатомный сплав AlCoCrFeNi благодаря своей типичной двухфазной структуре и превосходным комплексным свойствам. Этот сплав обладает рядом ключевых характеристик, ожидаемых от ВЭС, включая простую двухфазную организацию из ОЦК и ГЦК решеток, высокую твердость, хорошую износостойкость.

В существующих исследованиях сообщалось о влиянии регулирования содержания различных элементов в составе сплава и последующих процессов термической обработки на эволюцию микроструктуры и оптимизацию свойств. В частности, в ряде исследований литых сплавов уже были описаны механизмы упрочнения за счет введения металлических элементов, таких как V, Mo, Mn, Hf [99], или неметаллических элементов, таких как C и B [100], которые вызывают эффекты твердорастворного упрочнения и повышают комплексные свойства сплавов. Однако механизмы упрочнения, стабильность фаз и закономерности эволюции структуры при добавлении вышеуказанных элементов в рамках технологического маршрута «МЛ + ИПС» в настоящее время изучены требуют систематического понимания и четкой экспериментальной проверки.

Поэтому глубокое изучение закономерностей микроструктурной эволюции и изменения свойств высокоэнтропийных сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом порошковой металлургии с искровым плазменным спеканием, при варьировании легирующего элемента и режимов термической обработки имеет важное теоретическое значение и практическую ценность. Это необходимо для

установления взаимосвязей «состав – технология – структура – свойства» в многокомпонентных сплавах и расширения технологических маршрутов получения высокоэнтропийных материалов.

Целью исследования является установление закономерностей влияния способа получения, содержания Nb и последующей термической обработки на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_{x.}$

Для достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние введения Nb на структурно-фазовое состояние и микроструктуру порошков сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных механическим легированием.

2. Установить влияние на структуру и механические свойства объемных образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ состава порошковой шихты, полученной механическим легированием, а также параметров ее искрового плазменного спекания.

3. Изучить взаимосвязь структуры и свойств объемных образцов высокоэнтропийного сплава $AlCoCrNiFeNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС, при варьировании параметров процесса термической обработки.

4. Определить рациональные параметры процесса термической обработки сплава $AlCoCrNiFeNb_{0.25}$, полученного дуговой плавкой исходных компонентов Al, Co, Cr, Fe, Ni, Nb, для обеспечения высокой износостойкости.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Выбор компонентов сплава

В качестве исходного сырья для данного эксперимента были выбраны металлические порошки Al, Co, Cr, Fe, Ni и Nb (чистота элементов 99,9 масс. %). Их основные характеристики и параметры приведены в таблицах 1 и 2 [101]. Как можно заметить, компоненты выбранного высокоэнтропийного сплава являются распространенными металлическими элементами, обладающими простыми кристаллическими структурами (ГЦК, ОЦК или ГПУ).

Таблица 1 – Характеристики элементов ВЭС Al-Co-Cr-Fe-Ni-Nb

Элемент	Радиус (Å)	Тип решетки	Электроотрица-тельность	КВЭ	Температура плавления (°C)
Al	1,43	ГЦК	1,61	3	660
Fe	1,27	ОЦК, ГЦК	1,83	8	1535
Ni	1,25	ГЦК	1,91	10	1453
Co	1,25	ГПУ, ГЦК	1,88	9	1495
Cr	1,28	ОЦК	1,70	6	1857
Nb	1,45	ОЦК	1,60	5	2477

Таблица 2 – Энтальпия смешения атомных пар в ВЭС (кДж/моль)

ΔH_{mix}	Al	Fe	Ni	Co	Cr	Nb
Al	-	-11	-22	-19	-10	-18
Fe	-11	-	-2	-1	-1	-16
Ni	-22	-2	-	0	-7	-30

Продолжение таблицы 2

ΔH_{mix}	Al	Fe	Ni	Co	Cr	Nb
Co	-19	-1	0	-	-4	-25
Cr	-10	-1	-7	-4	-	-7
Nb	-18	-16	-30	-25	-7	-

Большинство выбранных элементов имеют близкие значения атомных радиусов и электроотрицательности. Однако следует отметить, что Nb обладает наибольшим атомным радиусом. Его добавление в систему ВЭС способствует возникновению значительных искажений кристаллической решетки и усилению эффекта твердорастворного упрочнения. Кроме того, введение Nb может стимулировать образование твердой фазы Лавеса, что повышает эксплуатационные характеристики сплавов системы AlCoCrFeNi.

В связи с этим, используя содержание Nb в качестве переменной величины, были выбраны четыре состава высокоэнтропийных сплавов с различными номинальными составами: $AlCoCrFeNiNb_x$ (x = 0, 0,25; 0,5; 0,75). Составы данных сплавов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNiNb_x$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) (масс. %).

Сплав	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Nb
Nb0	5,35	11,67	10,03	11,06	11,63	0
Nb0.25	4,90	10,69	9,43	10,13	10,65	4,21
Nb0.5	4,52	9,87	8,71	9,35	9,83	7,78
Nb0.75	4,19	9,15	8,08	8,67	9,11	10,81

2.2 Методы получения сплава

2.2.1 Получение порошков сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ механическим легированием

В эксперименте использовались порошки металлов Al, Co, Cr, Fe, Ni и Nb размером частиц не более 75 мкм. В соответствии с номинальным составом и после взвешивания на электронных весах с точностью 0,01 г, порошки загружались в чистые стаканы из нержавеющей стали объемом 250 мл. Соотношение масс шаров и материала составило 10:1. В качестве мелющей тел использовались шары из нержавеющей стали диаметром 10 мм, 6 мм и 3 мм.

Для измельчения применялась планетарная шаровая мельница QM-3SP4, показанная на рисунке 19 а, со скоростью вращения 300 об/мин. В стаканы добавлялось 3 масс. % стеариновой кислоты в качестве технологической добавки для предотвращения чрезмерной холодной сварки порошка. После загрузки из стаканов откачивался воздух и закачивался аргон высокой чистоты (99,99 %, 0.5 МПа) в качестве защитного газа.

Порошки подвергались сухому помолу в течение 40 часов. На этапах 20 и 40 часов помола отбиралось небольшое количество порошка для проведения рентгеноструктурного и металлографического анализа. По окончании процесса помола проводилось просеивание через сито с ячейкой 75 мкм для получения финального порошка (рисунок 19 б).



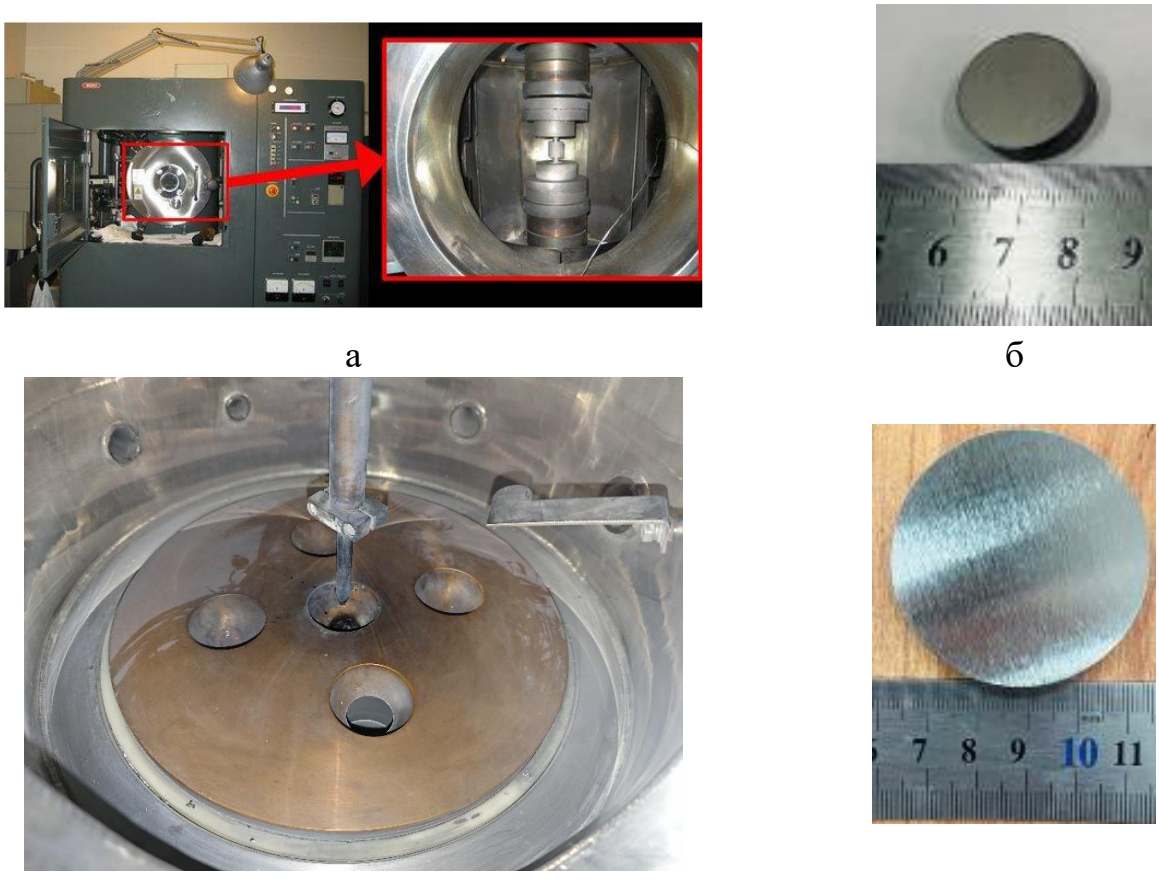
а б

Рисунок 19 – Общий вид планетарной шаровой мельницы (QM-3SP4) (а), общий вид полученного порошка (б)

2.2.2 Получение объемных образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ искровым плазменным спеканием и дуговой плавкой

После получения порошков проводили их уплотнение методом искрового плазменного спекания на установке ИПС-825 (производство Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., Япония). Схема системы ИПС приведена на рисунке 20 а. В качестве пресс-формы использовали высокопрочные графитовые матрицы с внутренним диаметром 20 мм. Для облегчения извлечения спеченных образцов между внутренней полостью матрицы, порошком и пуансонами прокладывали графитовую фольгу толщиной около 0,2 мм. Загруженную порошком пресс-форму помещали в вакуумную камеру установки ИПС. Режим спекания при температуре

1000 °C был следующим: нагрев от комнатной температуры до 100 °C со скоростью 80 °C/мин, затем ускорение нагрева до 100 °C/мин для достижения целевой температуры 1000 °C. При температуре 1000 °C прикладывали постоянное давление 50 МПа и выдерживали образец в течение 8 минут. После завершения выдержки образец охлаждали вместе с печью. Весь процесс спекания происходил в условиях вакуума. После завершения процесса ИПС размеры полученных объемных образцов высокоэнтропийного сплава составили ϕ20 x 7 mm. Общий вид образцов после шлифовки и полировки представлен на рисунке 20 б.



а б в г

Рисунок 20 – Общий вид системы искрового плазменного спекания (ИПС-825) (а), образца, полученный ИПС (б), печи дуговой плавки (в), образца, полученного дуговой плавкой (г)

Для выплавки слитков сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ использовались высокочистые простые элементы: Al, Co, Cr, Fe, Ni, Nb (чистота элементов 99,95 масс. %). Процесс проводился в вакуумной дуговой плавильной печи под защитой аргона высокой чистоты с использованием титанового геттера для поглощения остаточного кислорода (рисунок 20 в). Параметры эксперимента составили: сила тока – 450 А, напряжение – 40 В, вакуум – 3×10^{-3} Па. Для обеспечения однородности состава образца проводился его переплав не менее 5 раз, после чего слиток затвердевал на водоохлаждаемом медном поду. Полученные методом дуговой плавки образцы высокоэнтропийного сплава имели размеры примерно D50x6mm (рисунок 20 г).

2.2.3 Термическая обработка образцов сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученных методом МЛ + ИПС или дуговой плавкой

В данном эксперименте термическая обработка высокоэнтропийных сплавов проводилась в муфельной печи (5DROPS-16-12D). Параметры обработки образцов, полученных методом ИПС: температура нагрева – 1000 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин, время выдержки – 20 мин, 120 мин, охлаждение в воде и на воздухе.

Для упрощения термообработанные образцы с охлаждением в воде были названы t20, t120 для времени выдержки 20 и 120 мин, соответственно. Образец в исходном спеченном состоянии был обозначен как «t0». Образец, охлажденный на воздухе, получил обозначение «Воздух».

Для образцов сплавов, полученных методом дуговой плавки, были выбраны

следующие параметры обработки: температуры нагрева – 900 °С, 1000 °С и 1100 °С, время выдержки –1 час, охлаждение в воде и на воздухе.

Для упрощения термобработанные образцы с охлаждением на воздухе были названы Т900, Т1000, Т1100, в соответствии с температурой выдержки 900, 1000 и 1100 °С, а образец в исходном литом состоянии – Т30. Образец, с выдержкой при температуре 1000 °С и охлажденный в воде назван Т1000-1.

2.3 Методы анализа структурно-фазового состояния и микроструктуры исследуемых сплавов

Для проведения структурно-фазового анализа порошков после шарового помола, а также объемных образцов высокоэнтропийных сплавов после ИПС-спекания и дуговой плавки использовался рентгеновский дифрактометр модели XRD-6000 с использованием Cu-K_α-излучения. Углы сканирования составляли 20-90° с шагом 0,02°. По данным дифрактограмм были рассчитаны структурные параметры кристаллической решетки и соотношение основных фаз: методом Шеррера – область когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения кристаллической решетки, методом Ритвельда – параметр кристаллической решетки и соотношение фаз.

Для наблюдения морфологии порошков сплава и микроструктуры поверхности шлифов компактных образцов использовался оптический микроскоп и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) модели Quanta 200 (США). Наблюдение порошков проводилось в режиме вторичных электронов (SE), а

наблюдение компактных образцов – в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE). С помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) проводился количественный анализ элементов в микрообластях образцов, а также элементный анализ методом сканирования по площади (Mapping) для определения распределения элементов.

Перед металлографическим анализом поверхность компактных образцов шлифовалась водостойкой наждачной бумагой с зернистостью №. 600, 1000, 1200, 2000, а затем полировалась алмазной пастой с размером частиц 0.25 мкм. Для получения подходящих металлографических образцов поверхность отполированных шлифов подвергалась травлению раствором разбавленной царской водки (объемное соотношение HNO_3: HCl = 1: 3).

Для термического анализа порошков высокоэнтропийного сплава использовался дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) модели Mettler Toledo TGA/DSC 3+ Star System. Во время проведения термического анализа масса исследуемого образца составляла около 5 мг, образец помещался в тигель из Al_2O_3. Под защитой потока аргона высокой чистоты осуществлялся нагрев до 1150 °C со скоростью 15 °C/мин, при этом компьютер автоматически регистрировал кривую теплового потока.

2.4 Измерение физико-механических свойств и механические испытания

Для определения фактической плотности спеченных образцов сплава методом гидростатического взвешивания (закон Архимеда) использовались

высокоточные электронные весы Sartorius BS-224S. С их помощью последовательно измерялись: масса спеченного блока в воздухе (m_0), масса образца после покрытия воском в воздухе (m_1) и вес образца после покрытия воском, погруженного в безводный этанол (m_2). На основании закона Архимеда истинная плотность образца рассчитывалась по формуле (2 – 1):

$$\rho_m = \frac{m_0}{m_1 - m_2} \times \rho_0 \qquad (2–1)$$

где ρ_0 – плотность безводного этанола равная 0,79 г / см^3.

Теоретическая плотность сплава рассчитывается по формуле (2 – 2):

$$\rho_t = \sum_{i=1}^{n} \rho_i \cdot x_i \qquad (2–2)$$

где n – количество основных элементов в высокоэнтропийном сплаве, ρi – плотность i-го основного элемента, а x_i – атомный процент i-го основного элемента в сплаве.

Итоговая относительная плотность образца D может быть получена по формуле (2 – 3):

$$D = \frac{\rho_m}{\rho_t} \times 100 \qquad (2–3)$$

где D – относительная плотность, ρ_m – фактическая плотность ρ_t – теоретическая плотность

Для определения микротвердости по Виккерсу объемных образцов высокоэнтропийных сплавов использовался микротвердомер модели Durascan-10 (Австрия). После полировки поверхности образца прикладывалась нагрузка 100 г с временем выдержки 15 с. Для каждого образца измерения проводились не менее чем в 10 различных точках, после чего в качестве итогового результата твердости сплава выбиралось среднее значение. Нанотвердость оценивали на приборе наноинтонирования G200, нагрузка прикладывалась 500 мН со скоростью нагружения и разгрузки 1000мкН/с и временем выдержки 2 с.

Для определения механических свойств материала при сжатии в комнатных условиях использовалась универсальная испытательная машина модели MTS SANS CMT5105. Скорость деформации составляла 1×10^{-3} s^{-1}. В соответствии с ГОСТ 25.503-97, с помощью электроэрозионной проволочной резки были изготовлены образцы в форме прямоугольного параллелепипеда размерами 4 мм × 4 мм × 7 мм. Для каждого состава сплава испытания на сжатие при комнатной температуре проводились 3 раза.

Для испытания износостойкости объемных высокоэнтропийных сплавов использовался трибометр модели THT-S-AX0000 CSEM (Швейцария). Трибологические свойства материала оценивались в режиме испытания «шарик-диск» при комнатной температуре 25 ± 2 ℃. В качестве контртела использовался керамический шарик из Al_2O_3 диаметром 6 мм, а через прецизионную систему нагружения прикладывалась постоянная нормальная нагрузка 5 Н. Относительное движение пары трения было установлено в режиме вращения с постоянной скоростью 400 об / мин (линейная скорость 5 см / с), а продолжительность трения

составила 20 минут для получения стабильных данных. В ходе всего эксперимента изменения коэффициента трения записывались в реальном времени с помощью высокоточного датчика крутящего момента, частота дискретизации составила 2 Гц.

Для измерения площади поперечного сечения дорожки износа использовался трехмерный бесконтактный профилометр (Micro Measure 3D Station, STIL, Франция), анализ проводился с помощью программного обеспечения Mountains. Интенсивность изнашивания рассчитывалась по формуле (2 – 4).

$$K = \frac{V}{F \cdot s} \qquad (2–4)$$

где V – объем износа (мм^3), F – нормальная нагрузка (Н), S – общее путь скольжения (м).

Морфология поверхности износа для определения механизма износа изучалась с помощью СЭМ.

Вывод по главе 2

Для получения исследуемых сплавов использовались планетарная шаровая мельница с последующим исковым плазменным спеканием и вакуумная дуговая плавильная печь. Описаны методы оценки структурно-фазового состояния, микроструктуры сплавов, их физико-механические, механические и триботехнические свойства.

ГЛАВА 3 СТРУКТУРА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $AlCoCrFeNiNb_x$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ

В данной главе исследованы закономерности изменения структурно-фазового состояния высокоэнтропийных сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ (x = 0, 0,25; 0,5; 0,75), полученных методом механического легирования при варьировании содержания ниобия с учетом выбранных параметров шарового помола.

3.1 Исследование влияния времени МЛ на фазовый состав и микроструктуру сплава AlCoCrFeNi

3.1.1 Структурно-фазовое состояние порошка сплава при различном времени механического легирования

На рисунке 21 представлены рентгенограммы порошков сплава AlCoCrFeNi, полученных методом МЛ, при различной продолжительности помола. В исходной смеси порошков все компоненты демонстрируют острые дифракционные пики фаз отдельных компонентов сплава.

После 1 часа МЛ интенсивность соответствующих пиков начинает снижаться, при этом пики, характерные для элементов Al и Co, исчезают первыми, что указывает на начало диффузии данных компонентов в кристаллические решетки других элементов. Это объясняется тем, что данные элементы имеют самые низкие температуры плавления в этой системе. Исследования в работе [102] показывают,

что температура плавления является одним из основных факторов, влияющих на последовательность легирования. Элементы с более низкой температурой плавления легируются легче.

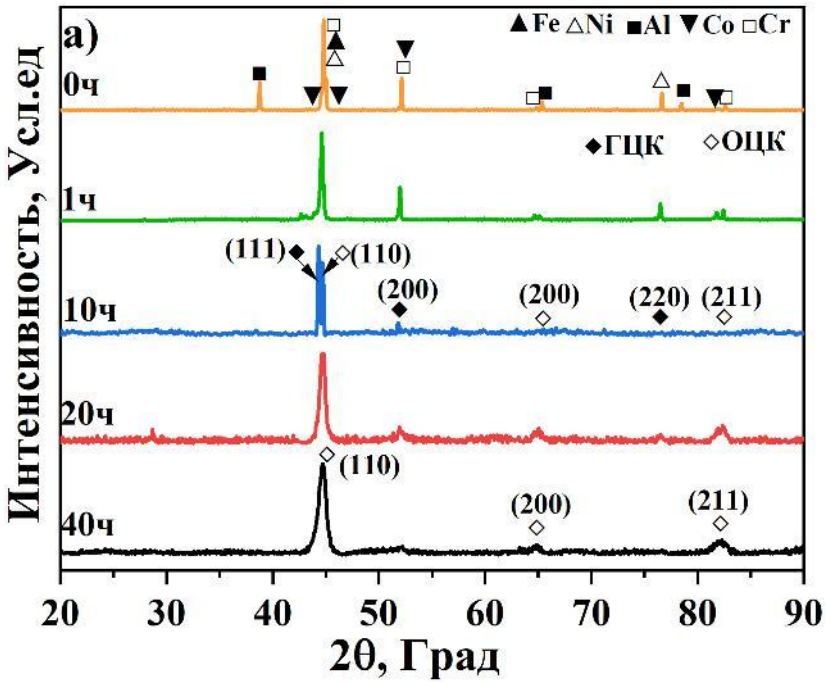


Рисунок 21 – Рентгенограмма механически легированных порошков AlCoCrFeNi при различном времени

После 10 часов МЛ интенсивность дифракционных пиков всех элементов дополнительно снижается, причем наблюдается значительное ослабление пиков Ni при углах 2θ = 52° и 77°. Это свидетельствует о начале растворения Ni вместе с элементами Fe и Co с образованием общего твердого раствора с ГЦК решеткой. На рентгенограммах также четко видны пики ОЦК фазы. Пик (111) фазы ГЦК (2θ = 44,3°) и пик (110) фазы ОЦК (2θ = 44,7°) расположены в очень близких позициях (частично перекрываются).

После 20 часов МЛ дифракционные пики отдельных элементов больше не

обнаруживаются, что свидетельствует о завершении процесса легирования. При этом пики, соответствующие фазе ГЦК, отсутствуют, и наблюдаются только пики фазы ОЦК.

Дальнейшее увеличение времени МЛ до 40 ч приводит к сохранению только фазы ОЦК без образования новых фаз, что говорит о широком диапазоне термодинамической стабильности данной ОЦК-фазы в процессе механического легирования. Постоянство параметра решетки при длительном помоле от 20 ч до 40 ч подтверждает стабильность твердого раствора ОЦК (таблица 4). В этом интервале времени МЛ влияет преимущественно на микроструктуру, а не на кристаллическую структуру получаемого порошка сплава.

Уменьшение значений ОКР и увеличение значения искажения решетки во всем интервале времени активации показывают, что непрерывные соударения и пластическая деформация приводят к уменьшению размера зерен сплава и росту количества дефектов кристаллической решетки.

Таблица 4 – Структурные параметры порошка AlCrCoFeNi при различном времени МЛ

Время (ч)	Фаза	Параметр решетки (Å)	ОКР (нм)	Искажение решетки (%)
10	ОЦК	2,87	68,5±3,5	0,099±0,006
	ГЦК	3,54	75,0±4,2	0,091±0,005
20	ОЦК	2,87	16,8±1,2	0,420±0,003
40	ОЦК	2,87	9,1±0,8	0,520±0,005

Согласно таблице 4, после 10 часов МЛ обе фазы уже сформировали

нанокристаллическую субструктуру с размером ОКР около 70 нм. В обеих фазах наблюдается искажение решетки (около 0,1 %). С увеличением времени МЛ до 40 ч средний размер субзерен сформировавшейся ОЦК-фазы уменьшается, а микродеформации возрастают до 0,520 %. Эти изменения обусловлены непрерывным подводом энергии в процессе механического шарового помола. На этапе 10 часов энергия в основном использовалась для создания дефектов и дробления зерен. Основными механизмами формирования порошка на начальной стадии шарового помола являются холодная сварка, пластическая деформация за счет скольжения дислокаций, наклеп и разрушение порошка, что приводит к измельчению зерен структуры до наноразмерного масштаба.

На этапе 20 ч МЛ наиболее характерной чертой является резкое увеличение микроискажений кристаллической решетки (в 3 раза). Это свидетельствует о том, что непрерывный подвод механической энергии в большей степени направлен на создание и накопление кристаллических дефектов, таких как дислокации и дефекты упаковки. Линейные дефекты с высокой плотностью переплетаются, образуя субграницы, которые препятствуют миграции границ зерен, тем самым обеспечивая дальнейшее измельчение субзереной структуры до 16,8 нм.

На этапе 40 часов наблюдается дальнейшее снижение численного значения ОКР с меньшим накоплением микродеформации кристаллической решетки (таблица 4). Когда МЛ достигает 40 часов, размер субзерен уменьшается до 9,1 нм. В то же время деформация решетки достигает высокого значения 0,520 %. В данном временном интервале происходит релаксация излишков напряжения в решетке за счет дальнейшего формирования субзернных границ. Данные структурные

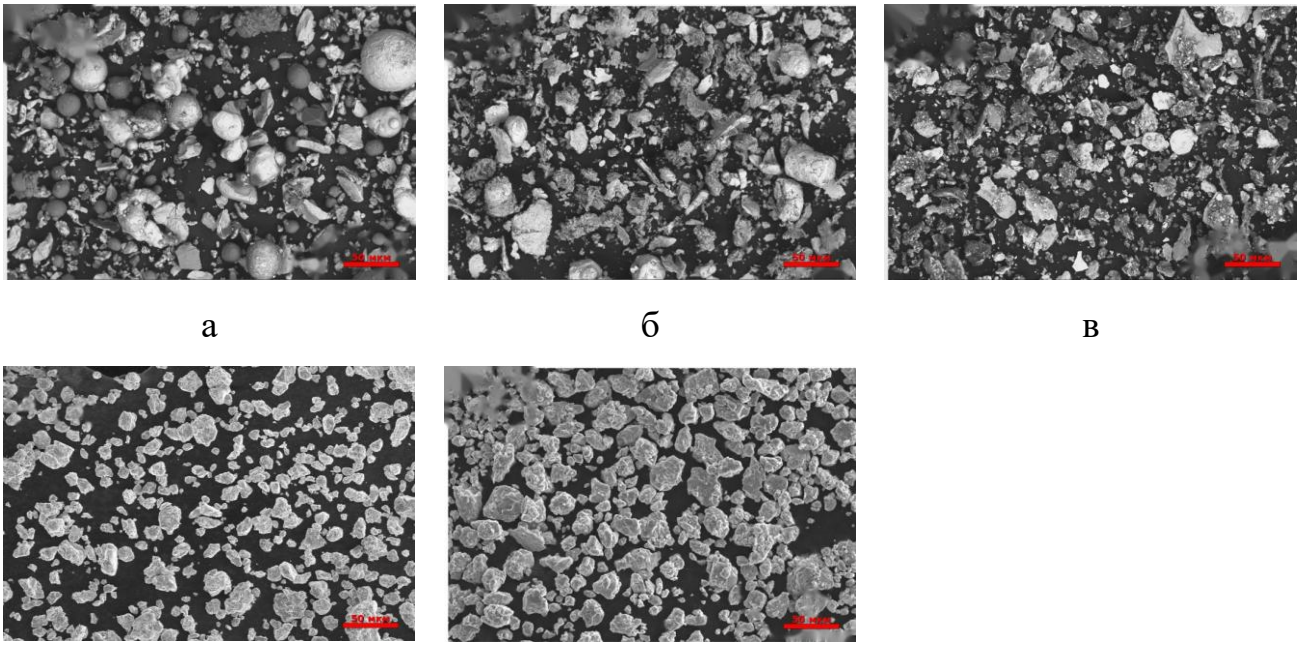
превращения характерны для этапа установившегося помола, когда стабилизируется размер образовавшихся частиц порошка [98].

Описанные выше структурно-фазовые превращения при МЛ согласуются со структурно-фазовыми превращениями высокоэнтропийных сплавов AlCrCoFeNi, описанных в научной литературе. Исследования в работе [103] показывают, что в процессе механического легирования данной системы сначала наблюдается смесь фаз ГЦК и ОЦК, и только после достаточно длительного времени шарового помола происходит переход в однородную однофазную структуру ОЦК. Такая начальная многофазная структура может быть объяснена кинетическими особенностями самого процесса механического легирования: это неравновесный процесс, контролируемый повторяющейся пластической деформацией, холодной сваркой и разрушением, для осуществления полной взаимной диффузии элементов необходимо накопить достаточное количество механической энергии и времени [44]. Кроме того, в начале МЛ изменения состава в локальных областях могут приводить к формированию областей, обогащенных Ni, Co, Fe (склонных к образованию структуры ГЦК), и областей, обогащенных Al, Cr (склонных к образованию структуры ОЦК) [14], что соответствует результатам фазового анализа, наблюдаемым после 10 часов шарового помола.

3.1.2 Морфология и микроструктура порошка сплава при различном времени МЛ

На рисунке 22 показана морфология поверхности порошков

высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi после МЛ в течение 0, 1, 10, 20 и 40 часов, а на рисунке 23 – зависимость среднего размера частиц от времени МЛ. При сравнении морфологии и размера частиц порошков, полученных МЛ, видно, что морфология и размер порошков на разных этапах значительно различаются и претерпевают существенные изменения.



а б в

г д

Рисунок 22 – СЭМ изображение порошков AlCoCrFeNi при разном времени МЛ: 0 ч (а), 1 ч (б), 10 ч (в), 20 ч (г), 40 ч (д).

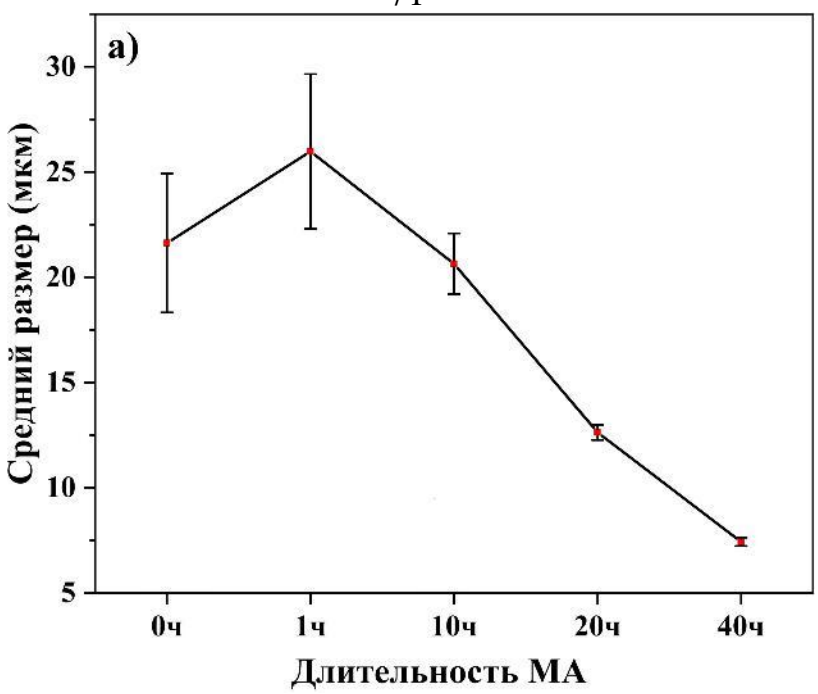


Рисунок 23 – Изменение среднего размера частиц порошка AlCoCrFeNi, полученного при разном времени МЛ

Как известно, механическое легирование представляет собой процесс пластической деформации, холодной сварки и разрушения [104]. Как показано на рисунке 22 б, после интенсивных соударений, порошки смешиваемых металлов в первую очередь подвергаются пластической деформации и поверхностному износу. Мелкие частицы приобретают форму чешуек, крупные частицы уменьшаются в размере за счет отделения части материала в самостоятельные фрагменты. Одновременно идет процесс сварки крупных фрагментов, за счет чего возрастает среднее значение размера частиц (рисунок 23). С увеличением времени МЛ до 10 ч, в объеме полученного порошка увеличивается доля мелкой фракции, как к этому моменту большая часть исходных частиц измельчается до фрагментов с микронным размером. Как видно на рисунке 22 в, фрагменты частиц компонентов сплава консолидируются в агломераты, которые в свою очередь дробятся на меньшие

фрагменты. С увеличением времени легирования до 20 ч, поверхность частиц порошка становится гладкой и выровненной (рисунок 22 г). 90 % частиц порошка имеют размер менее 40 мкм. После 40 часов МЛ морфология частиц не меняется, сохраняя форму близкую к округлым окатышам.

В процессе МЛ, размер исходных частиц с разбросом от 10 до 100 мкм, снижается до частиц со средним размером 7,5 мкм и разбросом значений от 3 мкм до 21 мкм. Таким образом, распределение размера частиц порошка становится однородным.

На рисунке 24 показаны СЭМ изображения микроструктуры исследуемых порошков и карты распределения элементов по данным ЭДС при разном времени МЛ. Численные значения представлены в таблице 5.

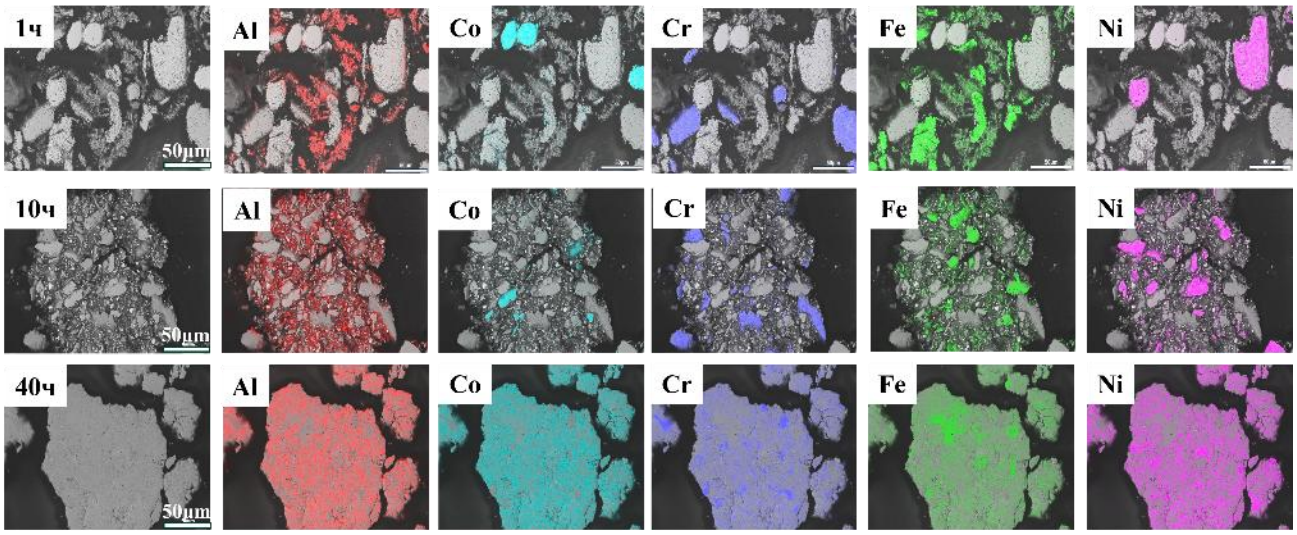


Рисунок 24 – Морфология поперечного сечения и распределение элементов в порошке МЛ при различном времени

Таблица 5 – Элементный состав в частице сплава AlCoCrFeNi, при различном времени МЛ (ат. %)

Время (ч)	Al	Fe	Co	Cr	Ni
0	20	20	20	20	20
1	11,23	28,92	13,25	16,81	30,79
10	9,59	23,77	18,13	18,77	27,74
40	23,98	18,25	19,36	18,67	19,73

После 1 часа МЛ микроструктура частиц полученного порошка состоит из фрагментов исходных частиц, размолотых до определенного размера с частичной агломерацией и взаимным растворением (рисунок 24). Частицы Al практически не сохраняются в чистом виде: они измельчаются и образуют с Fe и Co общие участки, вытянутые в ходе деформации. Частицы Co значительно уменьшаются и часть металла растворяется в частицах железа и общем растворе Al-Fe-Co. Полного растворения. Co не происходит, скорее всего, из-за большего размера исходных частиц, чем у других компонентов. Частицы Cr и Ni сохраняют свою форму и размер, почти не участвуя во взаимодействии с другими компонентами.

После 10 часов МЛ наблюдается измельчение исходных частиц всех компонентов, формирование из них агломератов с общим твердым раствором Al-Fe-Co с распределенными внутри него дисперсными частицами Cr и Ni (рисунок 24). Кроме общего твердого раствора в агломератах наблюдаются измельченные фрагменты частиц Cr, Ni, Fe и немного Co. Al более равномерно распределяется по агломерату, даже проникая в частицы субчастицы отдельных компонентов. Внутреннее строение агломератов хорошо согласуется с внешней морфологией

отдельных частиц, представленной на рисунке 20 в. На поверхности частиц-агломератов так же наблюдаются участки с субзеренной и зеренной структурой общего твердого раствора всех компонентов сплава.

МЛ в течение 10 часов недостаточно для завершения полной и равномерной диффузии атомов всех элементов. В результате в одних областях может происходить обогащение элементами, стабилизирующими ГЦК-структуру (такими как Co, Fe, Ni), а в других – элементами, стабилизирующими ОЦК-структуру (такими как Al, Cr), что приводит, как показал рентгеноструктурный анализ, к формированию двухфазного состояния.

После 40 часов МЛ все частицы компонентов исчезают и образуют новые частицы (рисунок 24). В новых частицах все компоненты распределяются в общем твердом растворе с формированием небольших зон, обогащенных в большей степени Cr, Ni и Fe. Al и Co распределены равномерно. На основе рентгеноструктурного анализа, можно констатировать, что после 40 ч МЛ формируется общий твердых раствор с ОЦК структурой.

Это заключение подтверждает численные результаты картирования (таблица 5). Если при времени МЛ 1 ч и 10 ч отдельные агломераты имеют элементный состав в разбросе процентных значений отдельных элементов, что характерно для не полного и не равномерного смешивания компонентов, то при времени МЛ 40 ч элементный состав отдельной частицы приближается к элементному составу сплава с эквиатомным соотношением компонентов.

Таким образом, в ходе проведенного эксперимента определено, что в процессе механического легирования компонентов системы AlCoCrFeNi частицы

порошка постепенно измельчаются и выравниваются, распределение элементов становится однородным, а области обогащения отдельными элементами исчезают. Состав фаз изменяется в зависимости от длительности процесса и переходит от фазового состава отдельных компонентов с ГПУ, ГЦК и ОГК решетками к промежуточному двухфазному состоянию с ГЦК и ОЦК строением, и окончательному однофазному состоянию с ОЦК решеткой. Степень легирования порошка повышается до формирования соотношения компонентов близких к эквиатомному. Это объясняется тем, что с увеличением времени шарового помола в процессе механического легирования возрастает объем подводимой энергии, благодаря чему элементы получают достаточную энергию и время для осуществления интенсивной пластической деформации со сдвиговым измельчением и взаимной диффузией компонентов сплава. После 40 часов МЛ частицы порошка сплава AlCoCrFeNi измельчаются с формированием частиц устоявшего среднего размера частиц $7{,}5 \pm 0{,}2$ мкм, распределение элементов становится однородным. Рентгеноструктурно в сплаве идентифицируется общий твердый раствор на основе ОЦК решетки. Данный режим МЛ выбран для дальнейшего эксперимента.

3.2 Исследование влияния Nb на фазовый состав и микроструктуру сплава $AlCoCrFeNiNb_x$, полученного методом МЛ

Методом механического легирования в течение 40 часов были получены высокоэнтропийные сплавы $AlCoCrFeNiNb_x$ (где x – молярная доля, x = 0, 0,25; 0,5; 0,75). Для упрощения образцы были названы Nb0, Nb0.25, Nb0.5, Nb0.75 в

соответствии с молярной долей в сплаве Nb. После завершения измельчения порошок просеивали через сито 75 мкм для получения конечного продукта, подготовленного для ИПС.

3.2.1 Структурно-фазовое состояние порошков сплавов с разным содержанием Nb

На рентгенограммах порошков $AlCoCrFeNiNb_x$ всех исследуемых составов после 40 часов МЛ пики исходных элементов не обнаруживаются (рисунок 25). В полученном материале формируются две фазы. Основной фазой для всех составов сплава является ОЦК фаза, представляющая неупорядоченный твердый раствор всех присутствующих в системе компонентов.

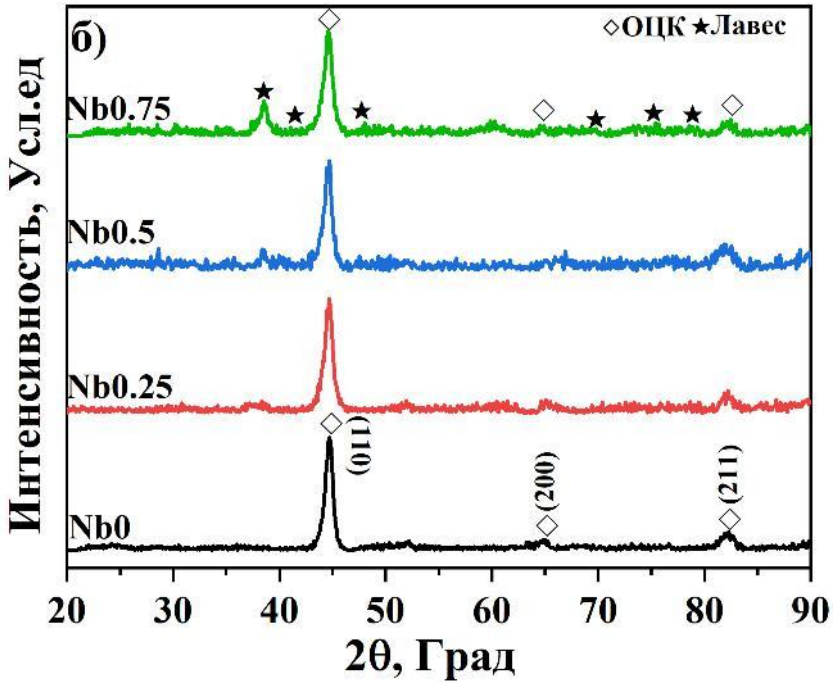


Рисунок 25 – Рентгенограммы порошка сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ

Кроме пиков основной фазы, на дифрактограмме сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ вблизи угла 37,8° регистрируется уширенный пик. Этот пик соответствует пику Nb (2θ = 38,5°), но при этом другие пики этого элемента на дифрактограмме не наблюдаются. Известно, что в этом же интервале углов расположен основной дифракционный максимум фазы Лавеса (2θ = 37,4°), идентифицированной в сплаве того же состава, полученного литьем. Фаза Лавеса, представляет в данном случае сложный интерметаллид, который описывается как $(CoCr)_2Nb$ с гексагональной сингонией [106]. Пик второй фазы незначительно смещен в область меньших значений угла 2θ, а также наблюдается его уширение со снижением интенсивности. Это указывает на то, что структура второй фазы значительно измельчена и имеет искаженную кристаллическую решетку.

В порошках Nb0.25, Nb0.5, Nb0.75 интенсивность дифракционных пиков фазы Лавеса возрастает с увеличением содержания Nb. Это указывает на тенденцию к увеличению доли фазы Лавеса в структуре сплава с увеличением в ее составе Nb.

В таблице 6 представлены рассчитанные структурные параметры ОЦК фазы в порошках, полученных МЛ. Как описывалось выше, размер ОКР может быть сопоставим с усредненным размером кристаллитов в наноструктурных поликристаллических материалах, отклонение параметра кристаллической решетки указывает на растворение в ней легирующих элементов, а искажение кристаллической решетки связано с наличием точечных и линейных дефектов, возникающих в процессе МЛ из-за множества факторов, таких как локальный нагрев, пластическая деформация и взаимопроникновение компонентов сплава при

формировании общего твердого раствора.

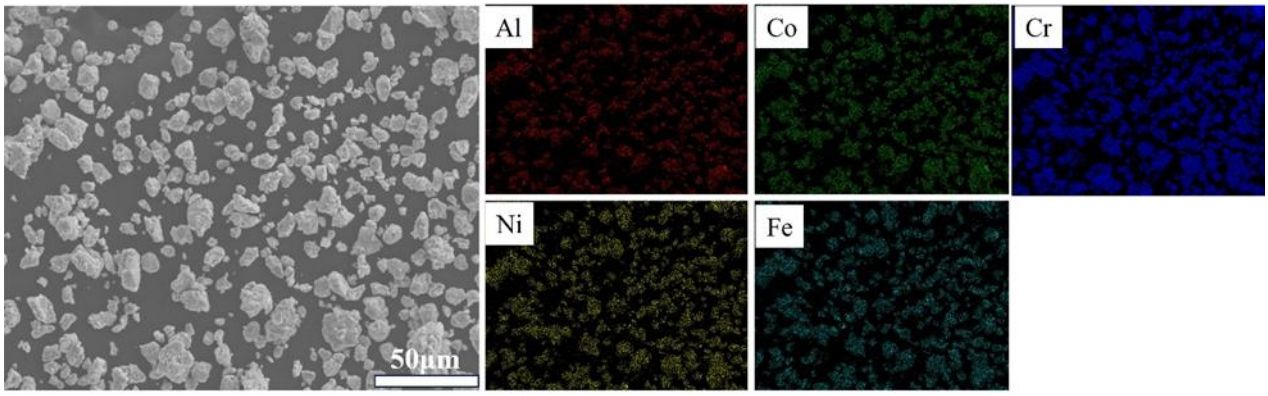
Таблица 6 – Структурные параметры основной ОЦК фазы порошка сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных МЛ

Порошок	ОКР (нм)	Параметр решетки (Å)	Искажение решетки (%)
Nb0	15 ± 7	2,87	0,19 ± 0,07
Nb0.25	12 ± 6	2,88	0,25 ± 0,04
Nb0.5	13 ± 7	2,88	0,42 ± 0,07
Nb0.75	12 ± 5	2,89	0,61 ± 0,09

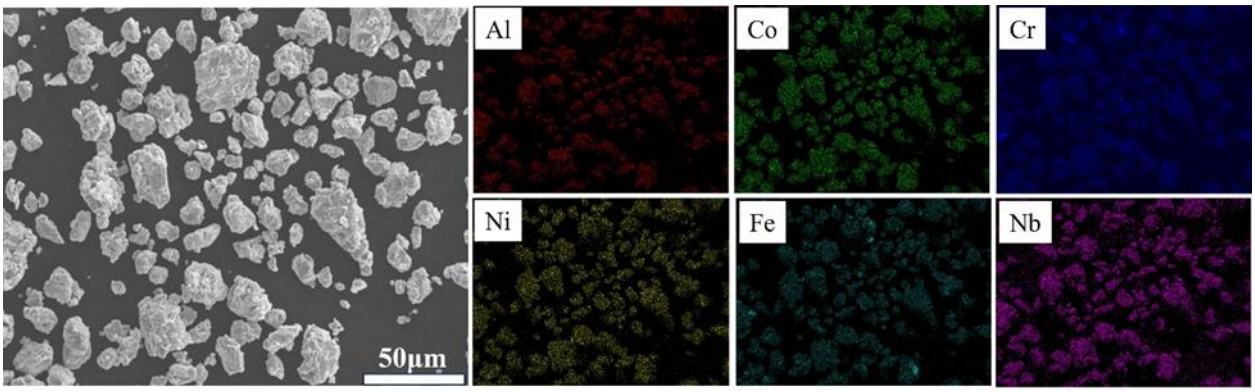
ОКР в порошках всех сплавов имеют размер 12 – 15 нм, показывая, что в процессе МЛ произошло измельчение зеренной и субзеренной структуры частиц порошка. С увеличением содержания Nb увеличивается параметр кристаллической решетки твердого раствора. Как известно, атомный радиус Nb (1,46 Å) намного больше, чем у основных компонентов (Fe: 1,24 Å, Ni: 1,24 Å, Co: 1,25 Å, Cr: 1,3 Å, Al: 1,43 Å), и поэтому именно растворение Nb в ОЦК фазе вызывает увеличение параметра решетки [106]. По литературным данным, растворимость Nb в ОЦК решетке не превышает 0,25 мольной доли [107], но в условиях интенсивной пластической деформации, характерной для процесса МЛ, может превышать равновесный показатель. Порошки всех сплавов имеют микроскопическую деформацию, которая возрастает с увеличение доли Nb (табл. 6).

3.2.2 Морфология и микроструктура порошков сплавов с разным содержанием Nb

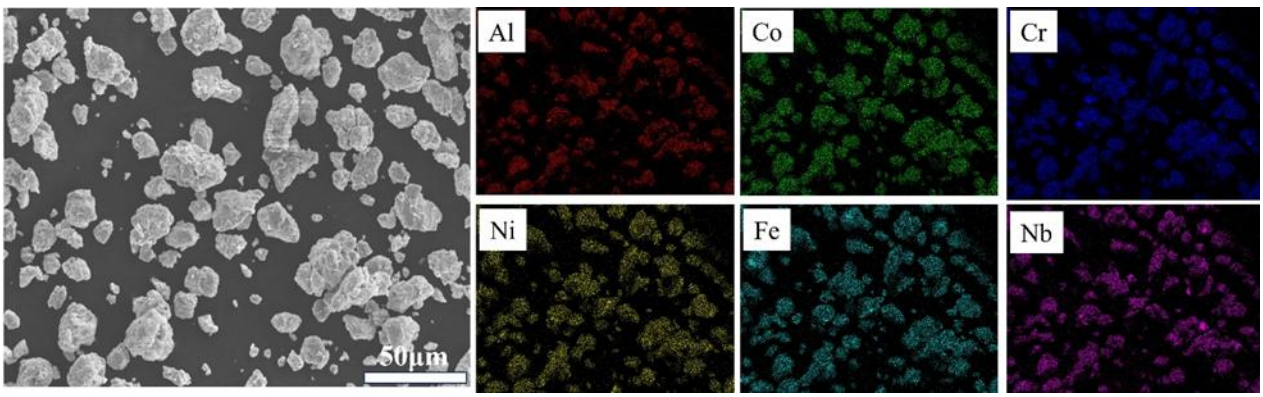
На рисунке 26 показаны СЭМ-изображения и результаты ЭДС исследуемого порошка сплавов с разным содержанием Nb, полученных МЛ.



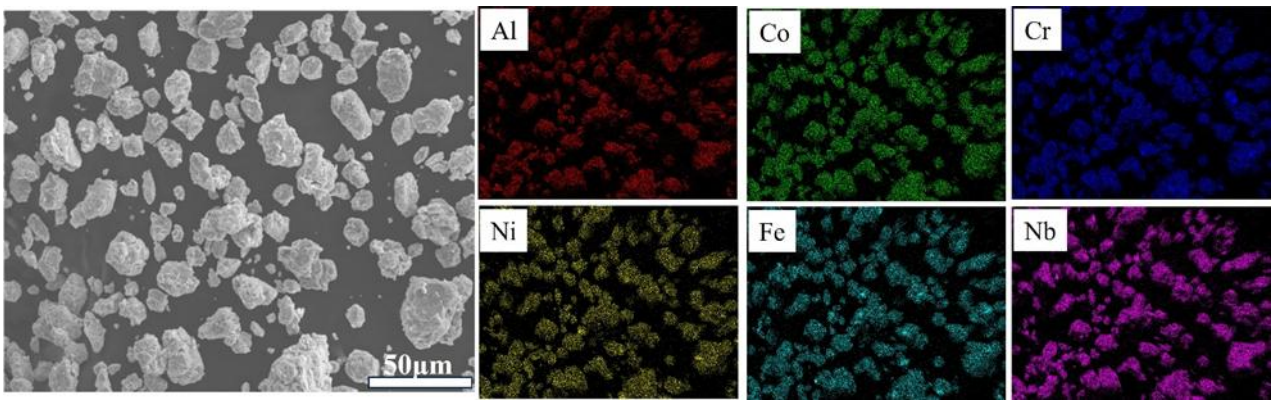
а



б



в



г

Рисунок 26 – СЭМ изображение и результаты ЭДС порошков сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных МА: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (г)

Как описывалось выше, в процессе МЛ после 40 часов повторяющихся процессов пластической деформации, измельчения, агломерации и холодной сварки, размер и форма частиц порошка стабилизируются. Размер частиц становится меньше исходного с меньшим разбросом значений, форма – однообразной. Данная тенденция наблюдается на всех составах исследуемых сплавов.

Результаты гранулометрического анализа порошков, выполненного с помощью программного обеспечения ImageJ подтвердили данное заключение (рисунок 27). Размер частиц имеет узкое распределение, что повышает сыпучесть и обеспечивает хорошую базу для получения образцов методом ИПС. Все расчетные характеристики: $D_{ср}$ (средний размер частиц), D_{50} (размер, ниже которого находится 50 % частиц), D_{90} (размер, ниже которого существует 90 % частиц), у порошка, не содержащего Nb, меньше, чем у легированных порошков. Размер частиц порошка сплава Nb0 находится в интервале до 21 мкм, сплавов Nb0.25, Nb0.5, Nb0.75 – до 35 мкм. Основная причина увеличения размера легированных

частиц заключается в том, что Nb, обладающий высокой пластичностью и связующей способностью при деформационном воздействии, способствует агломерации. При этом имеющаяся доля Nb во всех составах сплава в одинаковой степени влияет на процесс агломерации.

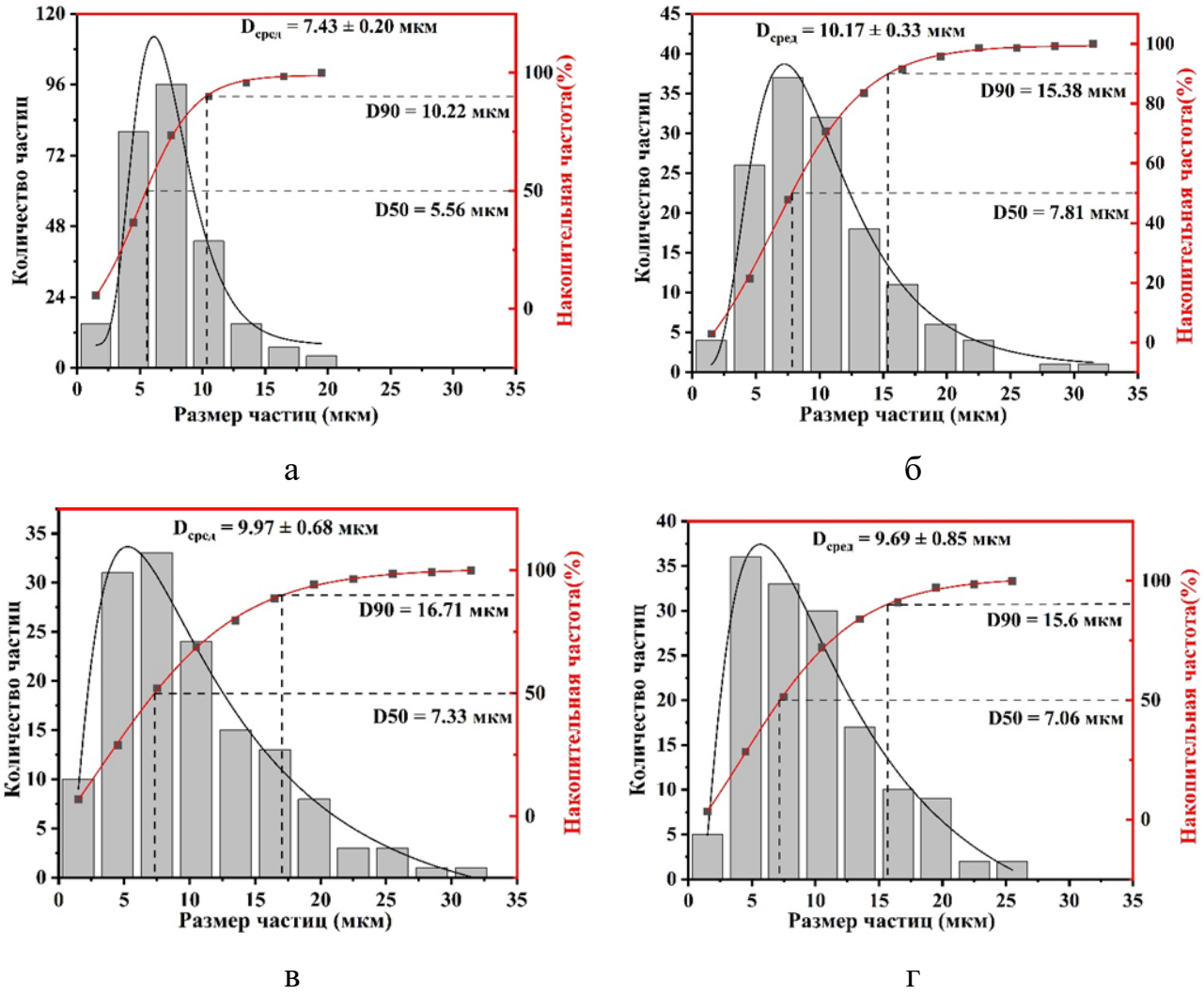


Рисунок 27 – Распределение по размерам частиц порошка сплавов AlCoCrFeNiNb$_x$, полученных МА: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (г)

В таблице 7 представлены результаты элементного анализа на поверхности порошков сплавов AlCoCrFeNiNb$_x$, проведенного методом ЭДС. Согласно

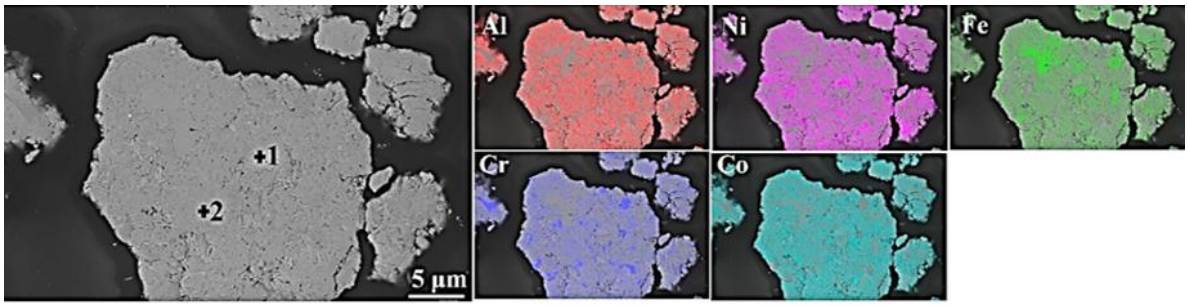
полученным данным, состав сплавов соответствует ожидаемым атомным процентам с небольшим расхождением. Расхождение в значениях содержания элементов между исходными порошковыми смесями и компактированными образцами может быть связано с особенностью получения данных. Возможно, что при МЛ поверхностный слой частиц отличается по составу от основного материала в силу особенности своего формирования.

Таблица 7 – Элементный состав порошков сплава $AlCoCrFeNiNb_x$ (ат. %)

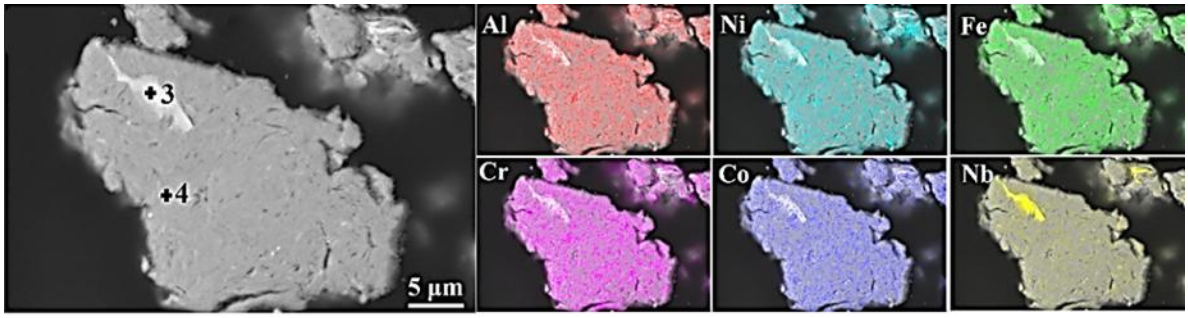
Сплав	Состояние	Al	Fe	Cr	Co	Ni	Nb
Nb0	Расчетное	20	20	20	20	20	0
	Порошок	24,0	18,3	19,4	18,7	19,6	0
Nb0.25	Расчетное	19,1	19,1	19,1	19,1	19,1	4,5
	Порошок	19,2	19,6	17,2	21,3	18,2	4,5
Nb0.5	Расчетное	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2	9,0
	Порошок	17,4	18,4	17,6	19,8	17,9	8,9
Nb0.75	Расчетное	17,4	17,4	17,4	17,4	17,4	13,0
	Порошок	17,7	17,6	16,7	17,8	17,7	12,5

Таким образом, результаты ЭДС показывают однородное распределение всех компонентов сплава на поверхности порошка (рисунок 24, табл. 7). Это свидетельствует о том, что в результате длительного процесса МЛ достигается однородность получаемого материала всех составов.

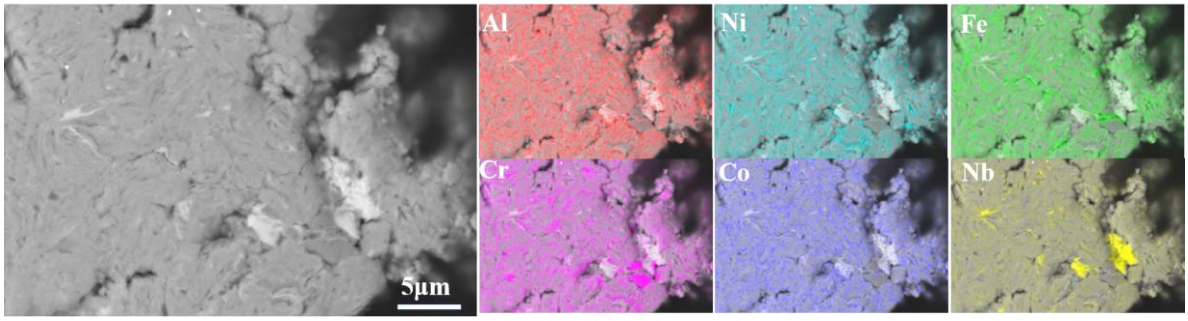
На рисунке 28 представлены СЭМ-изображения микроструктуры и карты распределения элементов по данным ЭДС поперечного сечения частиц порошка $AlCoCrFeNiNb_x$ с разным содержанием Nb, полученных МЛ.



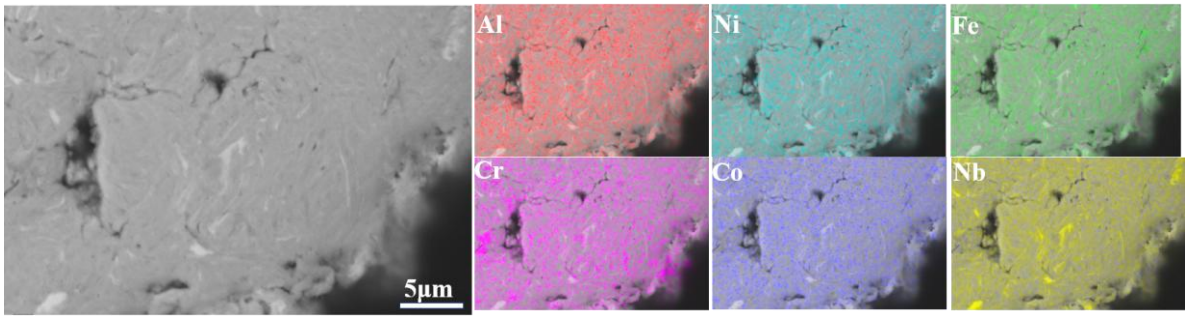
а



б



в



г

Рисунок 28 – Морфология поперечного сечения и распределение элементов ЭДС в порошке МЛ: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (г)

Микроструктура всех порошков имеет зернистое строение со слабым контрастом границ и высокой однородностью. В частицах присутствуют микропоры как остаточные проявления процесса непрерывного разрушения, пластической деформации и сварки образовавшихся фрагментов в процессе механического легирования. Микроструктура порошка AlCoCrFeNi является более изотропной, в то время как в структуре порошков, легированных Nb, присутствуют обособленные зерна яркого контраста в виде волокнистых включений.

По данным ЭДС картирования, в частицах с Nb, основная часть структуры представляет собой основу из гомогенно смешанных элементов сплава, а участки яркого контраста значительно обогащены Nb (таблица 8).

Таблица 8 – Элементный состав в точках (ат %), указанных на рисунок 6 порошков сплава AlCoCrFeNi (1, 2) и $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ (3, 4), полученных методом МЛ

Место	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Nb
1	15,26	31,52	16,70	19,50	17,02	-
2	20,09	19,77	16,42	22,72	21,00	-
3	6,26	9,50	10,23	11,63	10,37	52,01
4	17,05	15,15	19,96	24,05	19,58	4,21

Это указывает на то, что в процессе формирования общего твердого раствора Nb не полностью растворяется в матрице, но формирует зоны с большей концентрацией, которые являются местами зарождения фазы Лавеса. Основными причинами этого явления может быть: добавление в сплав Nb в концентрации,

равной или может превышать равновесную растворимость, большой атомный радиус Nb и, как следствие, его низкая скорость диффузии. Из-за всего перечисленного энергии МЛ недостаточно для полного легирования Nb, что приводит к сохранению части исходных частиц Nb на основе которых начинают формироваться частицы фазы Лавеса.

Необходимо отметить, что при получении сплава дуговой плавкой, в процессе кристаллизации, ликвация способствует оттеснению атомов Nb в оставшуюся жидкую фазу и затвердеванию обогащенной Nb жидкости сразу в виде фазы Лавеса [65]. В случае механического легирования, в условиях формирования новых фаз лишь за счет диффузионных процессов в твердом веществе, растворение Nb в общем твердом растворе энергетически более выгодно, чем строительство новой фазы со сложной решеткой интерметаллида [115]. Поэтому сначала Nb с возможной концентрацией растворяется в общем твердом растворе и лишь оставшаяся не растворенная часть может сформировать фазу Лавеса. Таким образом, при МЛ наблюдается иная кинетика формирования фаз и структуры исследуемых сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, чем в случае получения сплавов дуговой плавкой.

Таким образом, можно сделать заключение, что получение сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ механическим легированием приводит к формированию гомогенного материала, состоящего из основной фазы – общего твердого раствора с ОЦК решеткой и наноразмерной субструктурой. Добавление в сплав Nb в концентрации равной или превышающей равновесную растворимость приводит к формированию упрочняющей фазы Лавеса, но в незначительном количестве, что следует из оценки интегральной интенсивности пиков данной фазы на

дифрактограммах порошков. В условиях интенсивной пластической деформации, характерной для МЛ, несмотря на возможную повышенную неравновесную растворимость Nb в общем твердом растворе, оставшийся Nb сохраняется в виде деформированных фрагментов, на основе которых образуется фаза Лавеса.

3.2.3 Превращение фазы при нагреве в порошках сплавов с разным содержанием Nb

Для оценки поведения порошков сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ при последующем нагреве в процессе ИПС, были проведены измерения ДСК в процессе нагрева до температуры начала плавления (рисунок 29).

На кривой нагрева порошка системы AlCoCrFeNi наблюдается несколько термических эффектов. При температуре около 250 °C и 450 °C экзотермические пики и глубокий эндотермический пик при температуре 560 °C с дальнейшим выделением тепла и небольшим размытым экзотермическим пиком до критической температуры 1100 °C.

При легировании сплава Nb термические кривые значительно изменяются, однако сохраняют некоторое подобие кривой нагрева порошка сплава AlCoCrFeNi. В начале нагрева также наблюдаются два экзотермических пика с некоторым смещением второго пика в сторону больших температур 510 – 530°C. Следующий эндотермический пик практически исчезает. Он наблюдается для сплава Nb0.25 со смещением до температуры 650 °C и для сплавов Nb0.5 и Nb0.75 со смещением до 700 – 710 °C. Дальнейший плавный рост выделяемой энергии заканчивается небольшим эндотермическим пиком для сплава Nb0.25 при температуре 900 °C и

для сплавов Nb0.5 и Nb0.75 при температуре 870 °C.

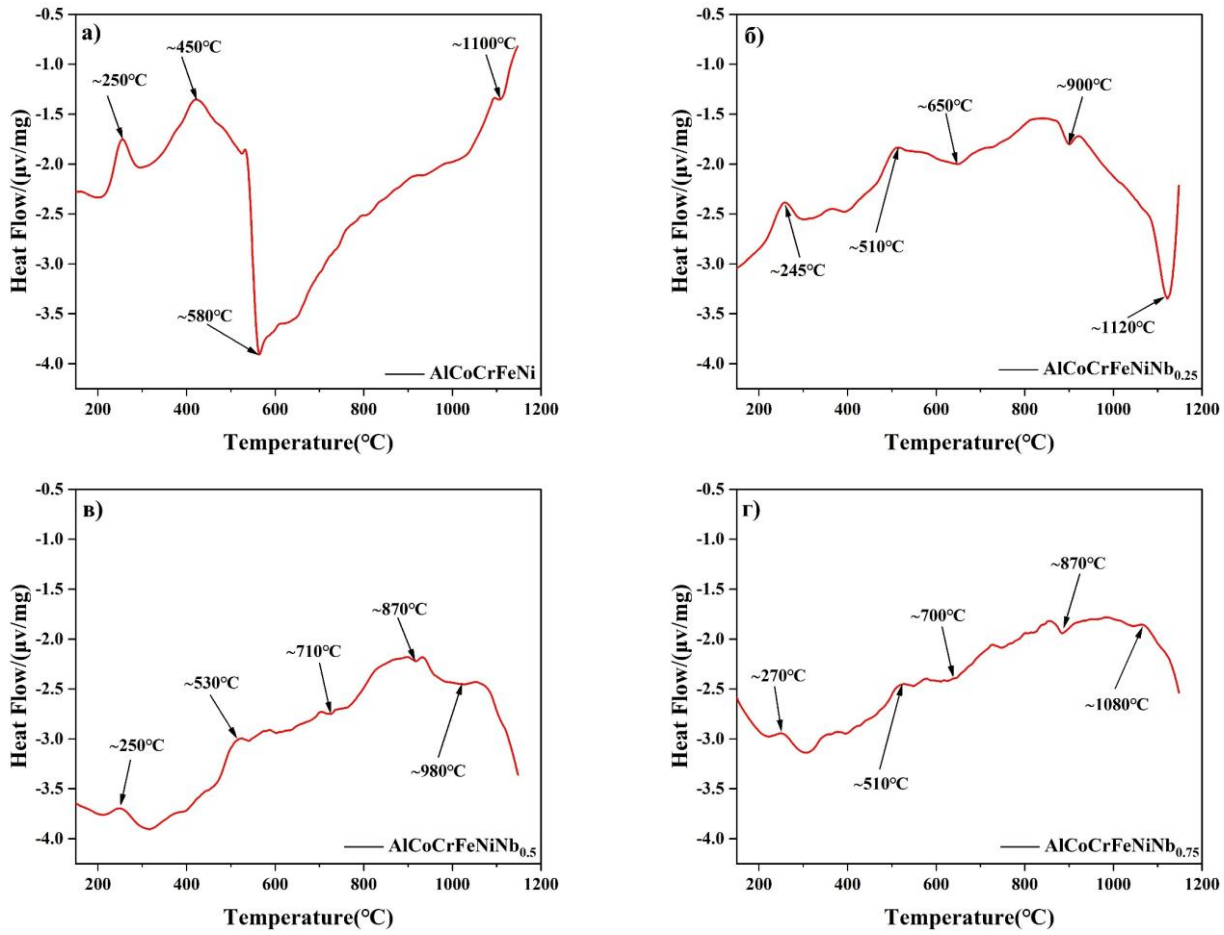


Рисунок 29 – Кривая ДСК для порошка AlFeNiCoCrNbx, измеренная после нагревания со скоростью 10 °C/мин: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (г)

Во всех исследуемых сплавах первый экзотермический пик, формирующийся при температуре около 250 °C связан с процессами возврата и полигонизации субструктуры, сформированной в процессе интенсивной пластической деформации. Происходит перестройка дислокационной структуры и релаксация микронапряжений, возникших в процессе механического легирования. Второй экзотермический пик связан с процессом рекристаллизации и указывает на переход сплава из метастабильного кристаллического состояния в стабильное

кристаллическое состояние. Это подтверждает смещение температуры рекристаллизации в область больших значений при добавлении легирующего компонента Nb, что характерно для всех технических сплавов (формула Бочвара).

В порошке сплава AlCoCrFeNi ярко выраженный эндотермический пик при 580 °C обусловлен фазовым превращением, а именно переходом из ОЦК в ГЦК структуру, как описано в работе [108]. В сплаве AlCoCrFeNi, полученным методом МЛ, ОЦК фаза оказывается частично метастабильной и рост температуры приводит к ее перестройке в ГЦК фазу. Этому способствует сохранение в полученном порошке зон, обогащенных Fe (рисунок 27 а), где преобладание атомов Fe и наличие атомов Ni способствует полиморфному превращению ОЦК в ГЦК фазу. Последующие тепловые эффекты в виде пологого экзотермического пика вплоть до температуры плавления могут быть обусловлены началом подготовки сплава к плавлению, температура которого 1100 °C несколько ниже теоретического значения из-за сложного химического состава сплава, хотя указанный температурный диапазон уже близок к интервалам плавления большинства компонентов сплава.

В порошке сплавов, легированных Nb, эндотермический процесс смещен в область больших температур проявляется в меньшей степени. Вероятнее всего он связан с тем же фазовым переходом ОЦК к ГЦК структуру, но менее интенсивно, чем в пятикомпонентном порошке. Это обусловлено тем, что Nb является стабилизатором ОЦК фазы и в этом случае процесс фазового превращения ограничен малой объемной долей ГЦК фазы. По мере роста содержания Nb площадь экзотермического пика, соответствующего фазовому переходу ОЦК в ГЦК

уменьшается, что отражает возрастание внутренней энергии системы из-за сильного искажения кристаллической решетки, вызванного растворением в ней Nb. Следующий эндотермический спад кривой при температуре выше 800 °C может быть связан с формированием в областях, обогащенных Nb, фазы Лавеса. Но данное предположение требует дополнительных исследований.

Температура начала плавления в сплаве Nb0.25 несколько возрастает по сравнению с нелегированным сплавом до значения 1100 °C и в сплавах Nb0.5 и Nb0.75 превышает предел измеряемого температурного интервала с максимальным значением 1150 °C.

Таким образом, результаты ДСК показали, что легирование Nb сплава AlCoCrFeNi при МЛ влияет на поведение порошка полученного сплава при нагреве, меняя характер фазовых превращений. Учитывая, что основные фазовые превращения завершаются до температуры 980 °C, температура ИПС была выбрана равной 1000 °C.

Выводы по главе 3

Методом механического легирования были успешно получены порошки с наноразмерной субструктурой эквиатомных высокоэнтропийных сплавов AlCoCrNiFe и $AlCoCrNiFeNb_x$, данные сплавы состоят из метастабильных пересыщенных замещенных твердых растворов с объемно-центрированной кубической (ОЦК) кристаллической структурой, что способствует проявлению высокоэнтропийного эффекта, снижает энергию Гиббса системы, уменьшает склонность к упорядочению и сегрегации, а также способствует формированию

твердых растворов.

Установлен характер эволюции структуры порошков сплава во времени: на начальной стадии шарового помола доминируют процессы пластической деформации и холодной сварки, тогда как на поздней стадии основным проявлением становится накопление механической энергии, приводящее к измельчению зерен и росту микронапряжений, что макроскопически выражается в тенденции изменения размера частиц порошка, которые сначала увеличиваются, а затем уменьшаются.

На начальной стадии шарового помола в одних областях порошка наблюдается обогащение элементами, стабилизирующими ГЦК-структуру (Co, Fe, Ni), тогда как в других – элементами, стабилизирующими ОЦК-структуру (Al, Cr). С увеличением продолжительности помола вся система переходит в стабильное состояние с минимальной энергией, формируя однофазный твердый раствор с ОЦК-структурой.

Данные ДСК в сочетании с анализом РСА подтверждают стадийность структурно-фазовых превращений: в области более низких температур в основном происходит релаксация напряжений, вызванная аннигиляцией дислокаций и ростом субзерен, при переходе в область средних температур (около 600–750 °C) наблюдается характерный экзотермический пик, соответствующий дисперсному выделению фазы Лавеса типа $(CoCr)_2Nb$, индуцированному сегрегацией элемента Nb. Исследование показало, что повышение содержания Nb не только ускоряет процесс зарождения фазы Лавеса, но и, благодаря стабилизирующему действию Nb.

ГЛАВА 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $AlCoCrFeNiNb_X$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

4.1 Консолидация порошков $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС

Порошки высокоэнтропийных сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$, полученные механическим легированием, были успешно консолидированы методом искрового плазменного спекания при температуре 1000 °C.

В спеченных образцах не обнаружено выраженных дефектов в виде пор или трещин. Относительная плотность образцов Nb0, Nb0.25, Nb0.5 и Nb0.75, полученных методом МЛ + ИПС, составила 98,1; 97,9; 95,6 и 96,8 %, соответственно. Следовательно, полученный уровень уплотнения достаточен для последующего анализа фазового состава, микроструктуры и механических свойств как взаимосвязанных результатов обработки по маршруту МЛ + ИПС.

4.2 Структурно-фазовое состояние и микроструктура сплавов, полученных методом МЛ + ИПС

На дифрактограммах (рисунок 30) образцов консолидированных сплавов идентифицированы рефлексы трех основных фаз: твердого раствора с ОЦК решеткой (включая упорядоченную фазу типа B2), ГЦК твердого раствора, а также

фазы Лавеса. Как описывалось выше, ОЦК-фаза – это твердый раствор на основе всех компонентов сплава с ОЦК кристаллической решеткой. Фаза B2 представляет твердый раствор на основе AlNi с ОЦК кристаллической решеткой [112,114]. ГЦК-фаза – это общий твердый раствор компонентов на основе ГЦК кристаллической решетки, а богатую Nb фазу Лавеса можно идентифицировать как $(CoCr)_2Nb$ с гексагональной кристаллической структурой [107].

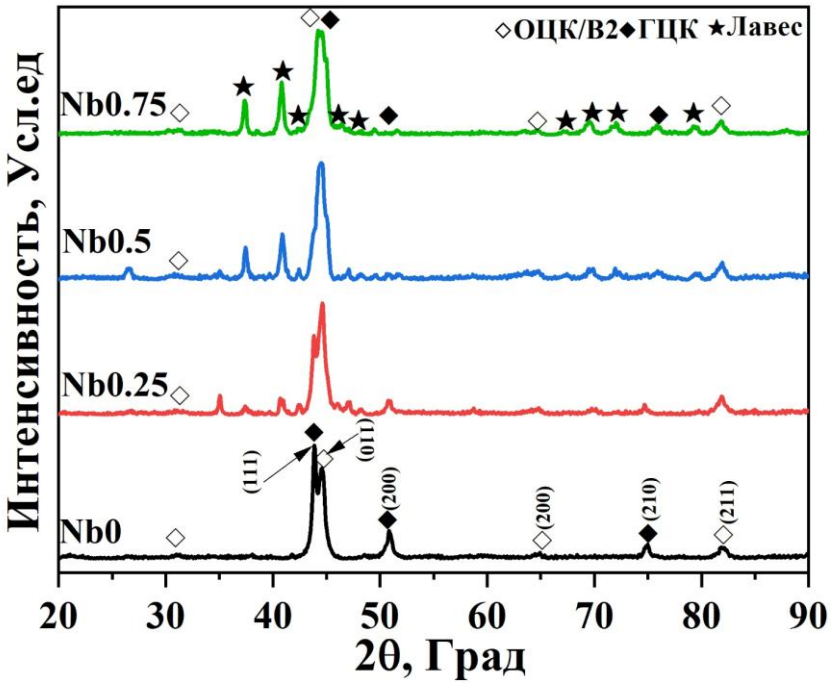


Рисунок 30 – Рентгенограммы сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС

По данным РСА, в процессе ИПС сплав Nb0 претерпевает следующее фазовое превращение: более половины объемной доли неупорядоченного твердого раствора с ОЦК решеткой перестраивается в ГЦК решетку. Согласно литературным данным, остаточная ОЦК фаза распадается на две рентгенографически неразличимые составляющие с одинаковым типом решетки и близкими значениями

параметров: упорядоченный (B2) и неупорядоченный твердые растворы, обозначаемые на дифрактограмме как ОЦК/B2 [109, 110].

В сплавах, легированных Nb, наряду с превращением части ОЦК фазы в ГЦК фазу, значительно увеличивается доля фазы Лавеса. В сплаве Nb0.25 фаза Лавеса составляет около трети объемной доли, а в сплаве Nb0.75 ее доля возрастает почти до половины объема (табл. 9). В сплавах всех составов параметр ОЦК кристаллической решетки близок к значениям исходных порошков, а ОКР увеличивается примерно в четыре раза. Для сформировавшейся ГЦК-фазы всех сплавов характерны близкие значения периода кристаллической решетки, а ОКР имеет большее значение, чем в ОЦК фазе (табл. 10). Следовательно, фазовые превращения в сплаве сопровождаются перестройкой субструктуры, но не приводят к значительному росту субзерна, сохраняя наноразмерность как в ОЦК, так и в ГЦК фазе.

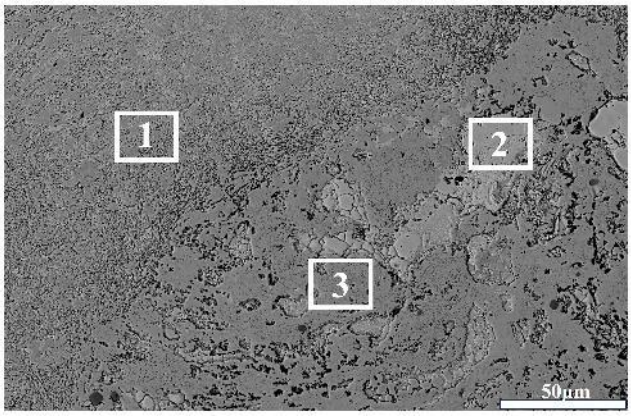
Таблица 9 – Объемная доля фаз в сплавах $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС

Сплав	ОЦК	ГЦК	Фаза Лавеса
Nb0	41	59	–
Nb0.25	45	24	31
Nb0.5	31	29	40
Nb0.75	29	27	44

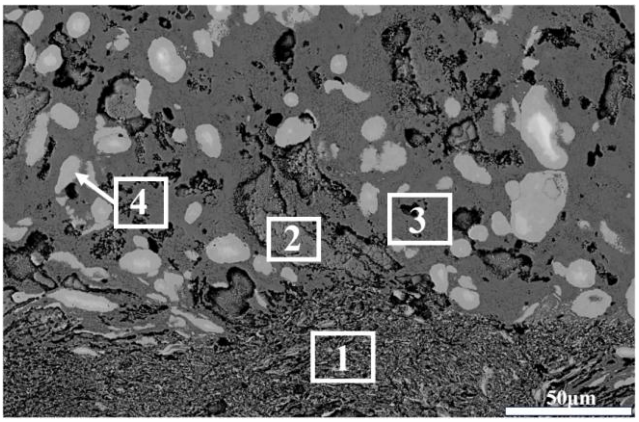
Таблица 10 – Структурные параметры основных фаз сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС

Фаза	Сплав	ОКР (нм)	Параметр решетки (Å)	Искажение решетки (%)
ОЦК	Nb0	68 ± 7	2,87 ± 0,02	1,03 ± 0,06
	Nb0.25	40 ± 8	2,88 ± 0,02	0,95 ± 0,14
	Nb0.5	44 ± 5	2,88 ± 0,02	0,86 ± 0,09
	Nb0.75	48 ± 9	2,89 ± 0,02	0,95 ± 0,09
ГЦК	Nb0	79 ± 14	3,59 ± 0,05	0,67 ± 0,04
	Nb0.25	124 ± 13	3,59 ± 0,05	0,36 ± 0,01
	Nb0.5	132 ± 13	3,59 ± 0,05	0,78 ± 0,02
	Nb0.75	113 ± 15	3,59 ± 0,05	0,64 ± 0,02

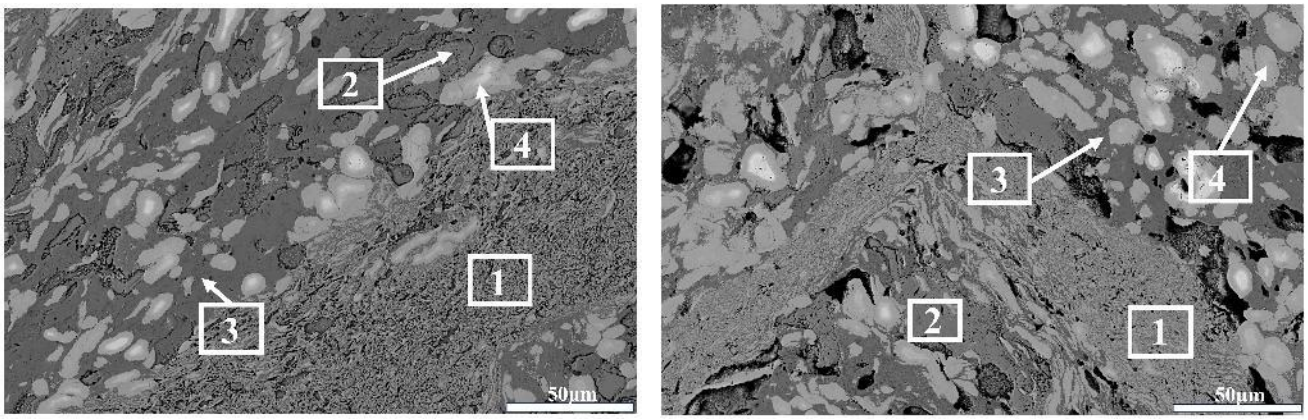
На рисунке 31 представлены СЭМ изображения микроструктуры сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ после МЛ + ИПС. На каждом изображении обозначены зоны с разным строением, элементный состав которых приведен в таблице 11.



а



б



в г

Рисунок 31 – СЭМ изображение микроструктуры сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (г), где область 1 – мелкозернистая структура, область 2 – серый контрас, область3 – темно-серый контраст, область 4 – светло-серый контраст

Таблица 11 – Элементный состав структурных составляющих в сплавах $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС (ат. %)

Структурная составляющая	Сплав	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Nb
С мелкозернистой структурой (Область 1)	Nb0	22,0	12,9	19,9	22,3	22,9	–
	Nb0.25	27,5	9,9	13,6	18,9	23,2	6,9
	Nb0.5	20,7	13,2	15,8	19,0	21,2	10,1
	Nb0.75	16,5	13,9	18,0	18,7	18,8	14,1
С серым контрастом (Область 2)	Nb0	4,1	16,0	57,0	14,5	8,4	–
	Nb0.25	5,4	16,9	51,9	15,3	9,8	0,7
	Nb0.5	4,3	11,9	64,1	8,8	10,2	0,7
	Nb0.75	4,3	8,5	76,3	6,0	4,3	0,6
С темно-серым контрастом (Область 3)	Nb0	29,4	9,5	9,6	23,3	28,2	–
	Nb0.25	28,6	9,7	7,9	22,3	30,0	1,5
	Nb0.5	30,5	8,3	9,0	18,6	32,4	1,2

Продолжение таблицы 11

Структурная составляющая	Сплав	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Nb
Со светло-серым контрастом (Область 4)	Nb0	22,0	12,9	19,9	22,3	22,9	–
	Nb0.25	3,7	18,6	9,3	29,9	11,5	27,0
	Nb0.5	3,9	20,8	9,4	28,7	11,5	25,7
	Nb0.75	4,1	23,1	5,3	26,2	13,5	27,8

В сплаве Nb0 наблюдаются участки с двумя типами морфологии: мелкозернистая структура, состоящая из зерен микронных размеров (верхний левый угол рисунка 31, *а*) и участки с крупнозернистой структурой, состоящие из структурных элементов в несколько десятков микрометров (нижний правый угол рисунка 31 *а*). Мелкозернистая структура имеет два контраста: серый и темно-серый (область 1). Зоны с теми же контрастами формируют и крупнозернистые участки структуры. Есть зоны размером до 30 мкм, где преобладает серый контраст (область 2) и зоны размером до 50 мкм, где преобладает темно-серый контраст (область 3). По данным элементного анализа, все пять компонентов сплава присутствуют в зернах как серого, так и темно-серого контраста. В зоне темно-серого контраста наблюдается тенденция консолидации Al, Ni и Co, а в зоне серого контраста больше Fe и Cr с достаточно высоким содержанием Ni и Co (табл. 11). В связи с этим можно предположить, что зоны разного контраста являются зернами двух основных фаз, образовавшихся в процессе ИПС из общего ОЦК твердого раствора. Зоны, обогащенные Al и Ni, имеют ОЦК решетку, а зоны, обогащенные Fe и Cr – ГЦК решетку. Это заключение опирается на результаты детальных исследований структуры идентичного по составу и способу получения сплава,

представленные в работах [79, 111-114]. В сплаве данного состава могут формироваться следующие фазы, характерные для литого строения: два общих твердых раствора с ОЦК и ГЦК решеткой, тетрагональная σ-фаза на основе Cr-Fe-Co и упорядоченная фаза B2 с ОЦК решеткой AlNi. В каком соотношении и какие фазы формируются в процессе ИПС зависит не только от режимов консолидации, но и от режимов МЛ.

По данным работ [112, 114], фаза, обогащенная Fe и Ni, имеет характерную для такого состава ГЦК решетку, так как Ni является стабилизатором высокотемпературной модификации Fe. Вторая фаза с ОЦК/B2 решеткой может быть общим твердым раствором с выделением внутри мелкодисперсных включений упорядоченного твердого раствора B2.

Очевидно, что на участках с мелкозернистой структурой также присутствует сегрегация компонентов, обусловленная наличием зерен с разным фазовым составом. Но при картировании элементного состава с площади в несколько десятков микрометров эффект неоднородности состава отдельных зерен сплава нивелируется (табл. 11).

Сегрегация компонентов в отдельных зонах обусловлена как наследственностью от МЛ, так и диффузионными процессами, происходящими в материале при нагреве в процессе ИПС. Так как ИПС протекает при локальном нагреве отдельных участков на границе соединения частиц порошка, это приводит к градиентному распределению температуры в объеме материала в процессе компактирования. Неоднородность нагрева влияет на формирование неоднородности в структуре сплава.

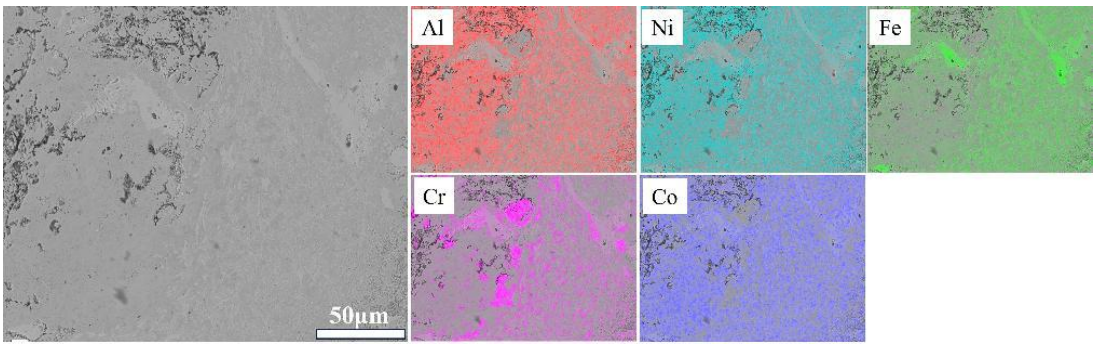
Предыдущие исследователи также отмечали характерную разнозернистость структуры, формирующейся в данном сплаве в процессе ИПС. Предполагается следующая кинетика процесса: дефекты кристаллического строения, образованные в результате МЛ порошка, в сочетании с деформацией и высокой температурой ИПС, действуют как движущие силы динамической рекристаллизации с последующим ростом отдельных зерен [109]. В результате формируется структура, частично наследующая мелкозернистое строение консолидированных порошков, а частично состоящая из рекристаллизовавшихся зерен.

В образцах из сплавов, легированных Nb, формируется структура подобная структуре сплава без Nb (рисунок 32). Так же, как и в сплаве Nb0, наблюдаются участки примерно в равной доле с двумя типами морфологии: мелкозернистая структурная составляющая (нижний правый угол рисунка 32, *б*) со следами пластической деформации и участки, состоящие из больших структурных элементов (верхний правый угол рисунка 32, б) как со следами, так и без следов пластической деформации. Участки первого типа не имеют четких границ и образуют с участками второго типа градиентные переходы, которые имеют промежуточное строение. Контраст структуры меняется, формируя более четкий рисунок, как на участках с мелкозернистой структурой, так и на участках с более крупным зерном.

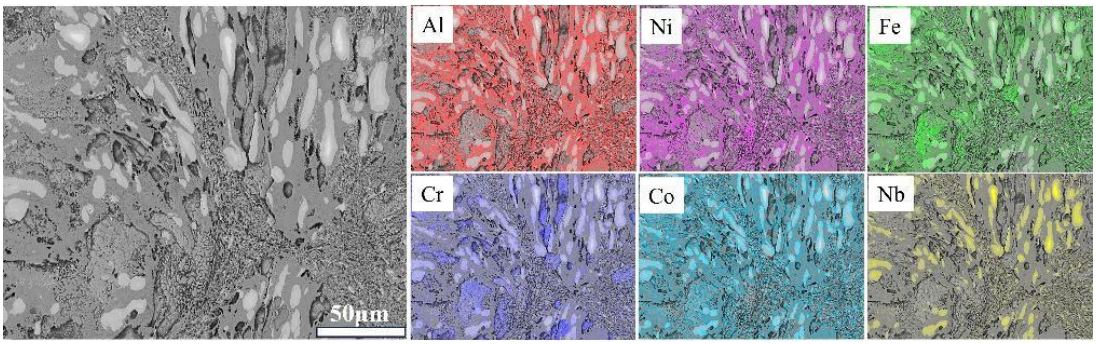
На участках с более крупным зерном, наряду с наблюдаемыми ранее зернами с серым (область 2) и темно-серым контрастом (область 3), формируются структурные элементы со светло-серым контрастом (область 4). Часть светло-серых зерен имеет внутренний градиент с нетравящейся серединой. Светло-серые зерна

формируются внутри темно-серых зерен. На участках изображения без следов пластической деформации форма светлых зерен близка к округлой, что указывает на их вторичность. Результаты элементного анализа показали, что светло-серые зоны соответствуют фазе Лавеса, темно-серые зоны (как и в сплаве Nb0) – ОЦК фазе, а серые зерна – ГЦК фазе. Участки с мелкозернистой структурой (область 1) представляют собой смесь всех трех присутствующих в сплаве фаз (табл.11).

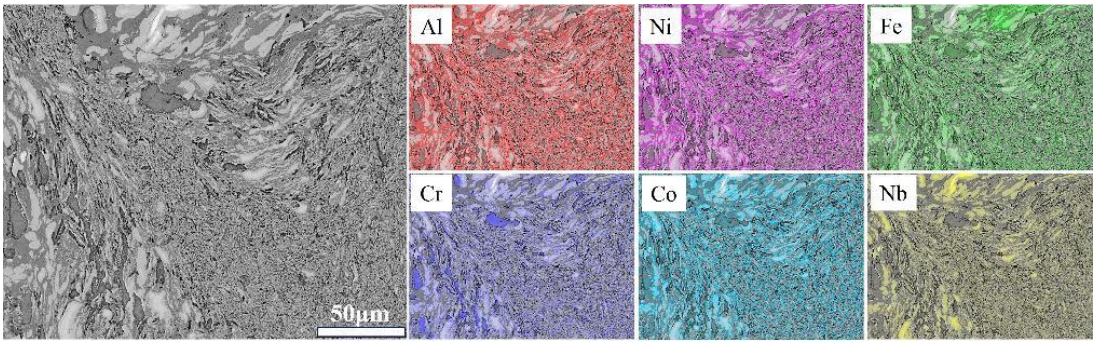
Распределение компонентов в сплавах представлено на рисунке 30. Наблюдается общая тенденция: на участках с мелкозернистой структурой распределение компонентов, в том числе Nb, более однородно за счет измельчения структурных составляющих. На участках с крупной зернистой структурой заметно, как Nb консолидируется в фазе Лавеса.



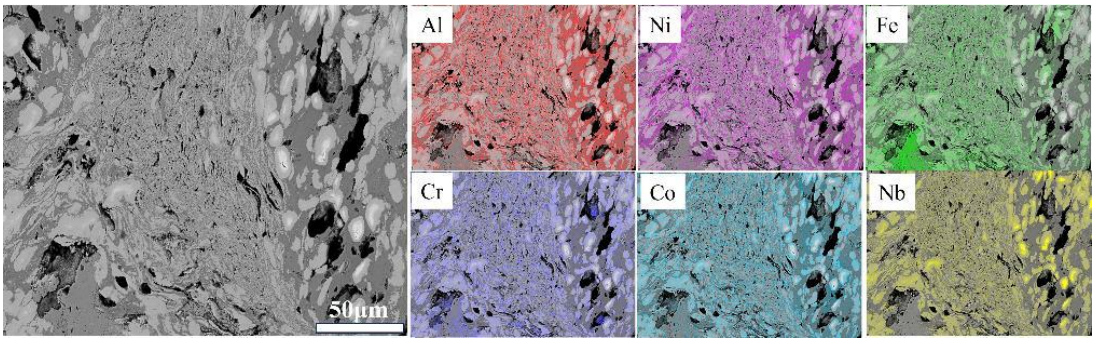
а



б



в



г

Рисунок 32 – СЭМ изображение и результаты ЭДС сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (в)

Как было описано выше, в сплавах, содержащих Nb, фаза Лавеса образуется в небольшом количестве уже в процессе МЛ. При этом основное количество Nb либо входит в состав общего пересыщенного твердого раствора, либо сохраняет собственные включения в структуре. В процессе ИПС происходит нагрев локальных зон материала и, как следствие, система имеет возможность перейти из неравновесного в равновесное состояние в процессе динамической рекристаллизации. В этом случае Nb должен выделиться из твердого раствора и сформировать фазу Лавеса или фаза Лавеса может сформироваться на основе зерен Nb. Центрами роста новых зерен могут быть зародыши фазы Лавеса, уже сформировавшиеся в процессе МЛ. При анализе микроструктуры мы видим, что крупные зерна фазы Лавеса формируются в зернах ОЦК твердого раствора, обедняя

его Nb и обогащая Al и Ni, так как эти элементы не входят в состав фазы Лавеса, описываемой общей формулой $(CoCr)_2Nb$ (рисунок 29, табл. 10). В некоторых частицах фазы Лавеса в центре имеются зоны без контраста. Как показал ЭДС анализ, это твердый раствор на основе Nb, где содержание Nb составляет около 95,0 ат. %. Таким образом, можно предположить, что крупные частицы фазы Лавеса образуются в процессе динамической рекристаллизации на основе сохранившихся частиц Nb и их рост обеспечивается за счет диффузии компонентов из общего пересыщенного твердого раствора, сформированного в процессе МЛ. Можно предположить, что те же механизмы обеспечивают формирование фазы Лавеса на участках с мелкозернистым строением.

Следует отметить, что участки сплава с характерной мелкозернистой и крупнозернистой структурой значительно превышают размер частиц спекаемых порошков. На основе общих представлений о кинетике процесса ИПС можно предположить следующий механизм формирования подобного строения [115]. Благодаря высокой температуре (1000 °C) при консолидации порошка процесс пластической деформации протекает достаточно интенсивно, фактически поглощая исходные границы порошка и формируя новые конгломераты большего размера. Вновь сформированные структурные объекты на фото выглядят как вытянутые участки с мелкозернистым наследуемым от порошка строением. В местах наибольшей концентрации энергии деформации мелкозернистая структура замещается крупнозернистой вторичной структурой в результате рекристаллизации.

4.3 Механические свойства сплавов, полученных методом МЛ + ИПС

При измерении микротвердости исследуемых сплавов было определено, что наличие в структуре двух участков с особенным строением не приводит к значительному разбросу значений микротвердости. Значения микротвердости находятся в близких интервалах с тенденцией большего среднего значения на участках с мелкозернистой структурой. Так, в сплаве Nb0.25 на участке с мелкозернистой структурой интервал значений микротвердости составляет от 584 до 771 HV со средним значением 663 HV, а на участке с крупной зернистой структурой – от 499 до 712 HV и средним 614 HV. Увеличение значения микротвердости (при постоянстве элементного и фазового состава) на участках с мелкозернистой структурой может быть обусловлено только одним фактором: меньшим размером структурных составляющих, что увеличивает протяженность границ зерен и, как следствие, способствует большему сопротивлению деформации.

С увеличением содержания Nb в сплаве, среднее значение микротвердости возрастает (табл. 12). В этом случае причина упрочнения связана с изменением соотношения фаз (табл. 9). Чем больше в структуре сплава твердой фазы Лавеса, тем выше совокупное значение микротвердости сплава. Эта зависимость наблюдается в сплавах исследуемого состава, полученного другими способами: дуговой плавкой и лазерной наплавкой (табл. 12) [107, 48].

Таблица 12 – Механические свойства сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС

Сплав	Метод получения	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	ε, %	Микротвердость, HV	Ист
AlCrFeCoNi	МЛ + ИПС	2261,3 ± 106	1562,1 ± 93	7,2 ± 0,4	559 ± 17	Настоящая
$AlCrFeCoNiNb_{0.25}$		2393,8 ± 117	2092,7 ± 71	0,9 ± 0,2	629 ± 28	
$AlCrFeCoNiNb_{0.5}$		2241,2 ± 135	–	–	903 ± 32	
$AlCrFeCoNiNb_{0.75}$		1028,7 ± 139	–	–	941 ± 30	
CoCrFeNiAl	МЛ + ИПС	1907	1462	11,2	625	[96]
AlCoCrFeNi	МЛ + ИПС	2659	2029	9,1	635 ± 4	[73]
	Индукционная плавка	3072	1366	29	504 ± 10	
AlCrFeCoNi	Дуговая плавка	3531	1373	24,5	520 ± 11	[67]
$AlCrFeCoNiNb_{0.25}$		3008	1959	10,5	668 ± 12	
$AlCrFeCoNiNb_{0.5}$		3170	2473	4,1	747 ± 10	
$AlCrFeCoNiNb_{0.25}$	Дуговая плавка	1962	1356	7,7	625 ± 28	[97]
AlCrFeCoNi	Лазерная наплавка	–	–	–	557	[95]
$AlCrFeCoNiNb_{0.25}$		–	–	–	662	
$AlCrFeCoNiNb_{0.5}$		–	–	–	784	
$AlCrFeCoNiNb_{0.75}$		–	–	–	789	

На рисунке 33 представлены кривые сжатия для сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$. Хорошие пластические характеристики показывает сплав Nb0. У сплава Nb0.25 возрастают характеристики прочности, но снижается пластичность. Сплавы Nb0.5 и Nb0.75 не проявляют пластичности, что приводит к снижению характеристик прочности. Таким образом, с увеличением содержания Nb с 0,25 до

0,75 мол. % происходит снижение как предела прочности при сжатии, так и деформации до разрушения. Однако при максимальном количестве Nb наблюдаются максимально высокие значения микротвёрдости, что может положительно сказаться на характеристиках износостойкости данного сплава (табл. 12).

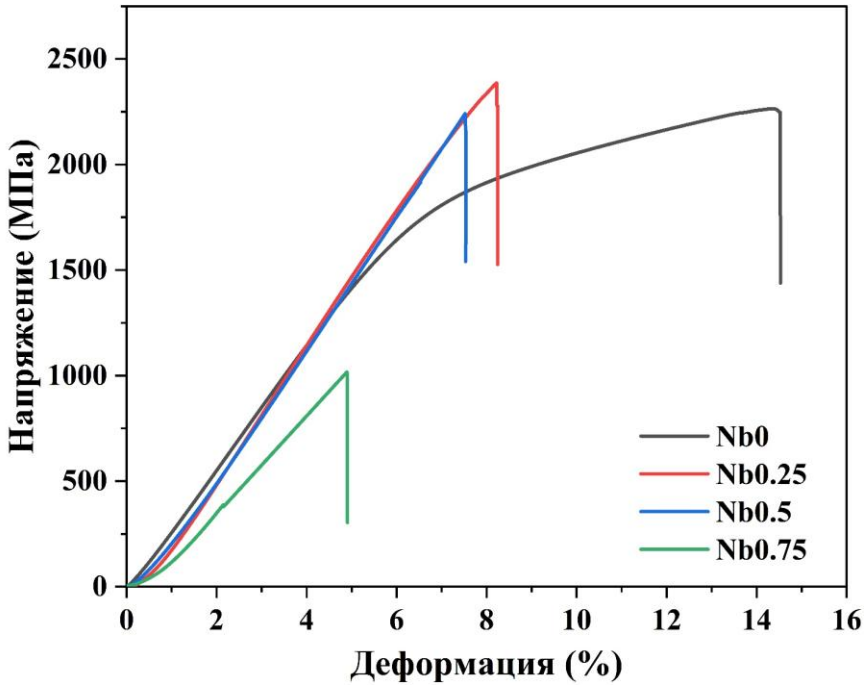


Рисунок 33 – Кривые сжатия сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС

Морфология изломов образцов после испытаний на сжатие подтверждает связь между фазово-структурным состоянием и механическим поведением сплавов (рисунок 34).

Для сплава Nb0 характерна поверхность излома, соответствующая преимущественно вязкому разрушению. На рисунке 34 а видны полосы скольжения (тонкие параллельные линии на расстоянии друг от друга около 1 мкм,

ориентированные в соответствии с кристаллической решеткой зерна) и небольшие гребни отрыва (рваные края, указывающие на локальное сопротивление материала перед окончательным разрывом).

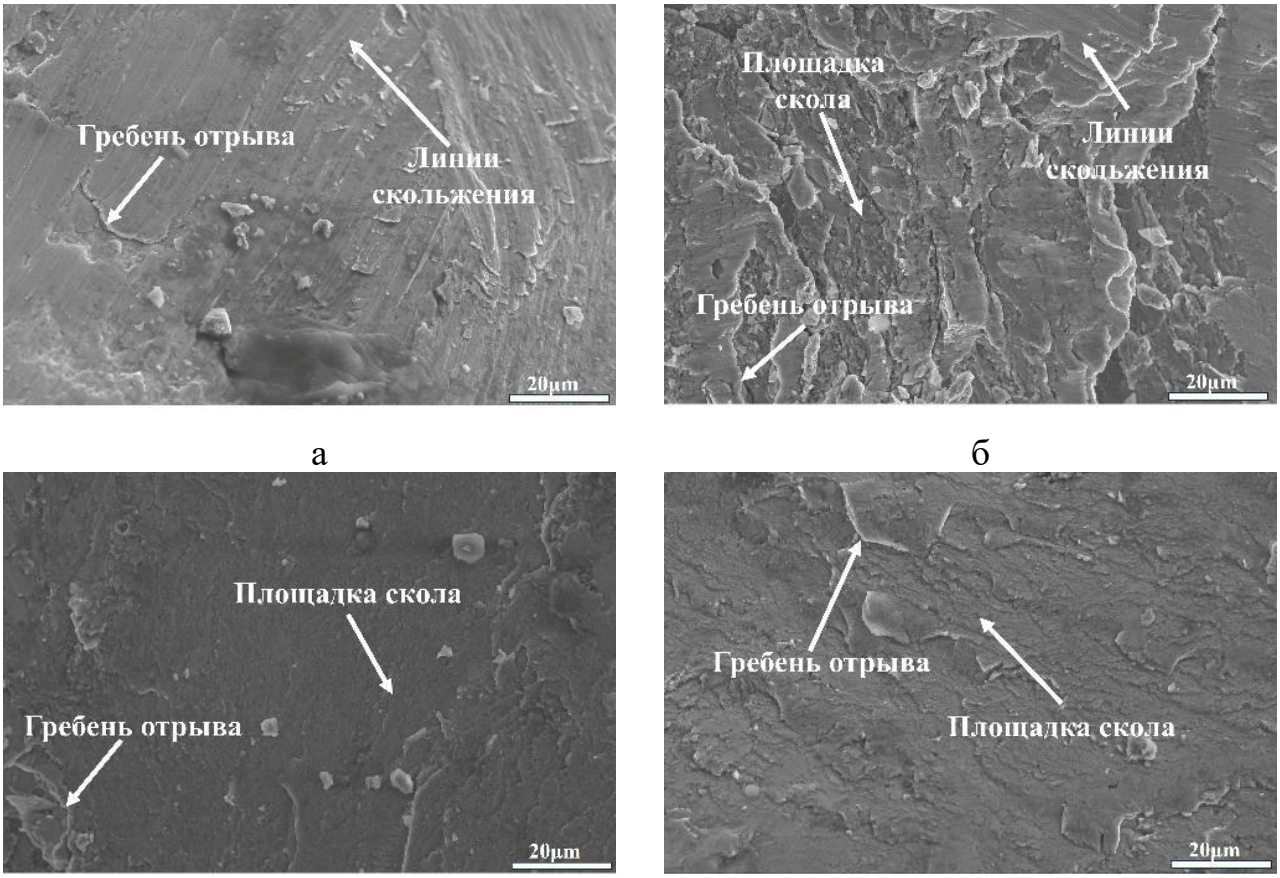


Рисунок 34 – СЭМ изображение излома после сжатия сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученных методом МЛ + ИПС: Nb0 (а), Nb0.25 (б), Nb0.5 (в), Nb0.75 (г)

У сплава Nb0.25 наблюдается смешанный излом с характерной поверхностью разрушения квазисколом. На рисунке 34, *б* мы видим относительно ровные участки с плоскостями скола (плоские участки, возникающие при мгновенном разрушении по телу зерна), характерные для хрупкого разрушения, участки с полосами скольжения, характерные для вязкого разрушения, и гребни отрыва [96]. На

представленном фото площадь участков с хрупким изломом преобладает над площадью участков с вязким изломом, что соответствует характеру кривой сжатия сплава Nb0.25 (рисунок 34). В сплавах Nb0.5 и Nb0.75, содержащих значительную долю фазы Лавеса, наблюдается хрупкий излом, демонстрирующий гладкие ступенчатые поверхности скола и гребни отрыва (рисунок 34, *в-г*).

На рисунке 35 показана зависимость между содержанием в исследуемых сплавах Nb, объемной долей фазы Лавеса, пористостью и механическими свойствами.

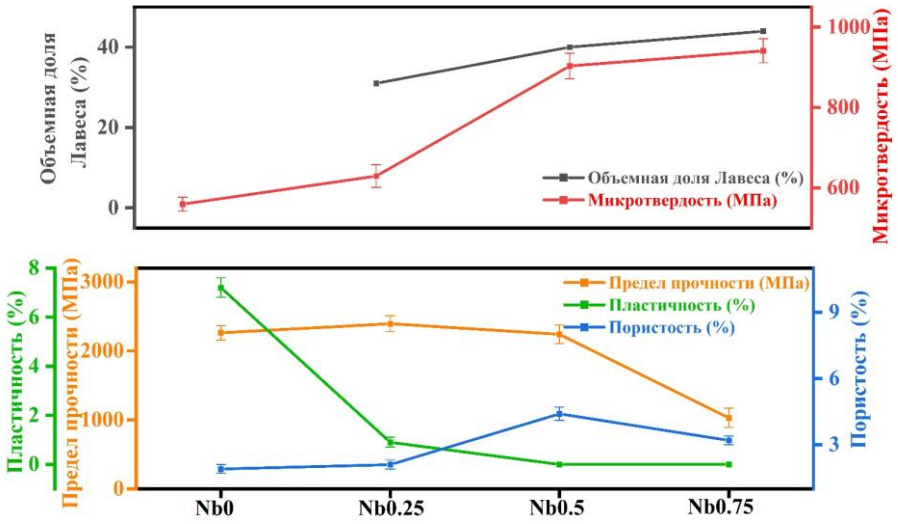


Рисунок 35 – Зависимость между содержанием в сплавах $AlCoCrFeNiNb_x$ ниобия, и объёмной долей фазы Лавеса, пористостью и механическими свойствами.

Как видно из графиков, увеличение доли фазы Лавеса в сплаве сопровождается ростом микротвердости при одновременном снижении пластичности. На прочностные характеристики, как отмечалось выше, определяющее влияние оказывают фазовый состав и характер разрушения. Кроме

того, к снижению прочности может приводить и пористость, которая несколько возрастает в образцах сплавов Nb0.5 и Nb0.75.

Совокупность механических свойств и характер разрушения сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методами МЛ и ИПС, позволяют рекомендовать его в качестве перспективного износостойкого материала. Полученный сплав, имея в своем составе фазу Лавеса, обладая однородной мелкозернистой структурой без ликвации (по сравнению со сплавами, полученными литьем) и высокой твердостью, может быть использован в парах трения, где подшипниковые стали или твердые сплавы выходят из строя из-за перегрева, коррозии или интенсивного абразивного воздействия [96,118-119].

На основе полученных результатов, можно сделать заключение, что в процессе ИПС при температуре 1000 °C в порошке сплавов системы $AlCoCrFeNiNb_x$ произошло фазовое превращение: исходная однофазная ОЦК-структура твердого раствора трансформировалась в двухфазную смесь, состоящую из ОЦК-твердого раствора, обогащенного Al и Ni, и ГЦК-твердого раствора, обогащенного Fe и Cr. Структура всех сплавов состояла из участков с двумя типами морфологии: смеси зерен всех фаз микронных размеров и структуры с зернами основных фаз в несколько десятков микрометров. Нагрев способствовал выделению фазы Лавеса в виде вторичных зерен внутри зерен ОЦК твердого раствора. С возрастанием в сплаве доли Nb увеличивалась доля фазы Лавеса. Оценка механических свойств показала, что самая высокая пластичность характерна для сплава AlCoCrFeNi, прочность – для сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, твердость – для сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.75}$, что обусловлено особенностями строения

и долей фазы Лавеса в составе сплава.

Вывод по главе 4

Порошки высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученные методом МЛ, успешно консолидированы методом ИПС при 1000 °С с формированием плотных компактных образцов без выраженных пор и трещин. Относительная плотность исследованных составов составила 95,6-98,1 %. После ИПС в сплаве произошло фазовое превращение: исходная однофазная ОЦК-структура твердого раствора трансформировалась в двухфазную, состоящую из ОЦК-твердого раствора, обогащенного Al и Ni, и ГЦК-твердого раствора, обогащенного Fe и Cr.

Структура всех сплавов состояла из участков с двумя типами морфологии: смеси зерен всех фаз микронных размеров и структуры с зернами основных фаз в несколько десятков микрометров.

Оценка механических свойств сплавов свидетельствует о том, что повышение содержания Nb приводит к росту твердости и прочности, однако пластичность при этом существенно падает. Причиной являются структурные особенности и увеличение объёмной доли фазы Лавеса.

Поэтому состав $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ можно рассматривать как наиболее перспективный результат обработки методом МЛ + ИПС для задач, связанных с созданием износостойких материалов.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В последние годы термообработка признана важным инструментом для контроля микроструктуры и улучшения свойств высокоэнтропийных сплавов, позволяющим снизить микроструктурную неоднородность и оптимизировать их механические характеристики [109]. Поскольку в подразделе 4.1 было установлено, что в высокоэнтропийном сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученном МЛ + ИПС, формируется структура, обеспечивающая высокие значения условного предела текучести, но низкие характеристики пластичности, представлялось актуальным оценить влияния последующей термообработки на получаемую структуру и свойства. Термическая обработка, также положительно влияет на строение и свойства ВЭС, полученных дуговой плавкой [79], что послужила основанием для исследования влияния режимов термической обработки на исследуемый сплав $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученный дуговой плавкой исходных компонентов Al, Co, Cr, Fe, Ni, Nb.

Основными параметрами термообработки любого сплава являются температура нагрева, время выдержки и условия охлаждения [121]. Первым и основополагающим параметром является скорость охлаждения, так от нее зависит возможность формирования при охлаждении равновесных или метастабильных фаз в сплаве. Так как сплавы системы $AlCoCrFeNiNb_x$ мало изучены и нет устоявшихся данных по фазовым превращениям в исследуемом сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, то был

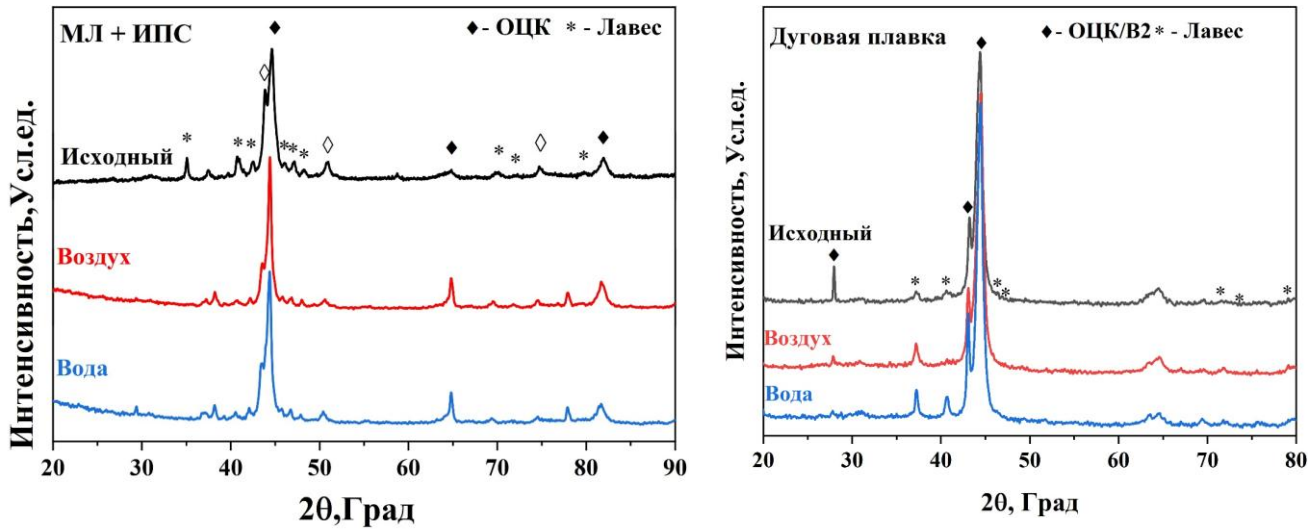
проведен эксперимент по оценке влияния скорости охлаждения на структуру и свойства исследуемого сплава.

5.1 Выбор скорости охлаждения при термической обработке сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$

Для выбора скорости охлаждения исследуемые образцы нагревались до температуры 1000 °C с выдержкой в течение 1 часа. Температура и время выдержки были назначены исходя из принятых в научных работах по термообработке сплава AlCoCrFeNi [122]. После нагрева и выдержки образцы охлаждались в двух средах: на воздухе и в воде. Охлаждение на воздухе было выбрано как самый технологически выгодный метод, требующий минимальной оснастки и ограниченное время процесса. Охлаждение в воду рассматривалось, как режим, обеспечивающий миксимальную скорость охлаждения с возможным формированием неравновесных фаз и особыми свойствами.

5.1.1 Структурно-фазовое состояние сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$

На рисунке 36 представлены дифрактограммы сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ при различных скоростях охлаждения: для образцов, полученных МЛ + ИПС (а) и дуговой плавкой исходных компонентов (б).



а б

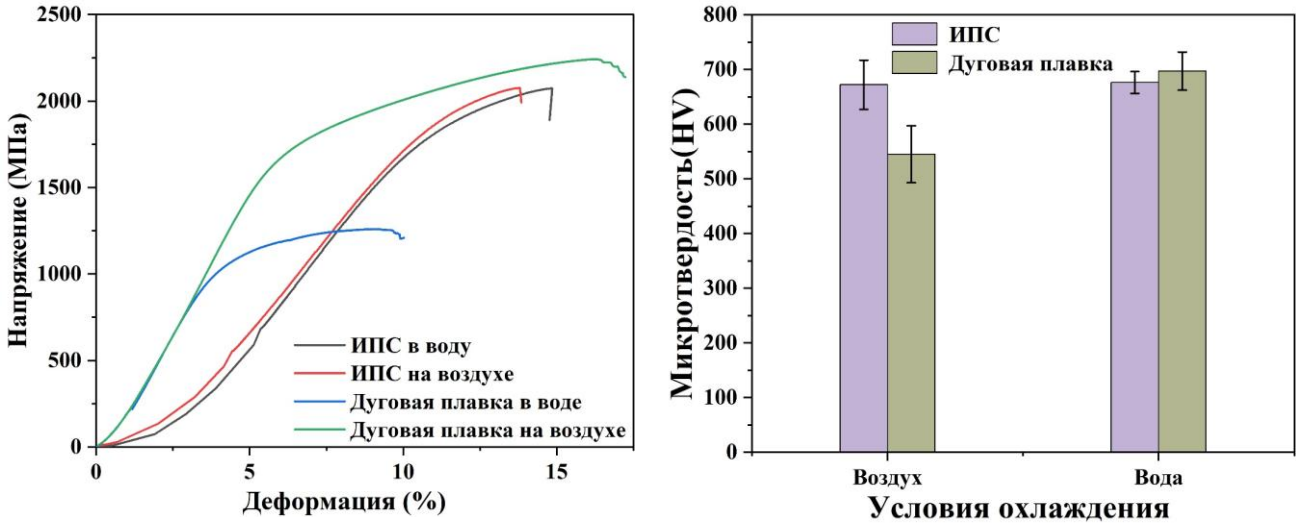
Рисунок 36 – Рентгенограмма сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ при разных скоростях охлаждения: МЛ + ИПС (а), дуговая плавка исходных крмпонентов (б)

Из рисунка 36 а, видно, что после термической обработки сплава, полученного методом МЛ + ИПС, положение основных пиков, и соотношение фаз не претерпевают существенных изменений как при охлаждении на воздухе, так и при закалке в воде по сравнению с исходным состоянием. Это свидетельствует о высокой термической стабильности фазового состояния сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ при 1000 °C, а также о том, что различные скорости охлаждения не оказывают заметного влияния на качественный фазовый состав материала.

Рентгенограммы на рисунке 36 б показывают, что сплав $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученный методом дуговой плавки исходных компонентов, после термической обработки сохраняет тот же фазовый состав состоящий из ОЦК/B2 и фазы Лавеса, но меняется соотношение фаз. Высокотемпературная выдержка при 1000 °C стимулирует дополнительное выделение фазы Лавеса.

5.1.2 Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$

Как показано на рисунке 37 а, для высокоэнтропийного сплава, полученного методом МЛ + ИПС, различные режимы охлаждения не приводят к существенному изменению его механических свойств. Так, предел текучести и предельная пластическая деформация сплава после охлаждения на воздухе составляют 1957 ± 30 МПа и 4,6 % соответственно, тогда как после закалки в воде данные характеристики составляют 1860 ± 17 МПа и 5,8 %, соответственно. Практически не меняется и микротвердость (рисунок 37 б), принимая значения 672 HV и 676 HV для охлаждения на воздухе и в воде, соответственно.



а б

Рисунок 37 – Кривые сжатия сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ полученного методами МЛ + ИПС и дуговой плавки исходных компонентовпри разных скоростях охлаждения (а), микротвердость (б)

По результатам механического испытания показано, что для сплава

$AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС, скорость охлаждения не является ключевым фактором, определяющим его механическое поведение. Основная причина заключается в том, что высокая смешанная энтропия сплава обеспечивает повышенную термодинамическую стабильность твердого раствора с ОЦК-решеткой и все возможные превращения при термообработке связаны не с фазовыми, а со структурными превращениями, происходящими на этапе нагрева и выдержки, а не охлаждения сплава. Высокая плотность дефектов кристаллической структуры и наноразмерная субструктура, сформировавшиеся в процессе механического легирования и последующего ИПС-спекания в первую очередь реагирует на температурный режим и время выдержки, которые обуславливают рост зерен матрицы и возможную коагуляцию частиц вторых фаз.

В отличие от сплава, полученного методом МЛ + ИПС, для высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов, скорость охлаждения оказывает существенное влияние на его механические свойства. Экспериментальные данные показывают, что предел текучести и предельная пластическая деформация сплава после охлаждения на воздухе составляют 1502 ± 28 МПа и 9,8 %, соответственно, тогда как после охлаждения в воде предел текучести резко снижается до 831 ± 19 МПа, а пластичность до 5,3 %. Основная причина наблюдаемого охрупчивания заключается в том, что в условиях высокоскоростного охлаждения в воду на межфазных границах в литой структуре между хрупкой фазой Лавеса в междендритных областях и матричной ОЦК-фазой индуцируются значительные закалочные остаточные напряжения, что приводит к преждевременному хрупкому

разрушению сплава при испытаниях [104]. Таким образом, по сравнению с охлаждением в воде, охлаждение на воздухе позволяет эффективно релаксировать термические напряжения, обеспечивая достижение более оптимального баланса.

Таким образом, на основе проведенного эксперимента для термической обработки сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС был выбран режим охлаждения в воду, как самый рациональный по времени, а для сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного дуговой плавкой исходных компонентов – режим охлаждения на воздухе, как самый безопасный и эффективный.

5.2 Влияние времени выдержки при термической обработке на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС

Для процесса стабилизации неравновесной структуры, полученной в условиях интенсивной пластической деформации с контрастными условиями локального нагрева и охлаждения, которые наблюдаются при компактирование порошка сплава при МЛ + ИПС, был выбран температурный режим нагрева 1000°С с временим выдержки 20 и 120 мин. Исследуемые режимы были кратко названы t0, t20 и t120, соответственно.

5.2.1 Структурно-фазовое состояние сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС

На рисунке 38 представлены дифрактограммы сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ до и

после термической обработки. Установлено, что во всех случаях фазовый состав представлен тремя фазами: твердыми растворами на основе ГЦК и ОЦК решетки, а также фазой Лавеса.

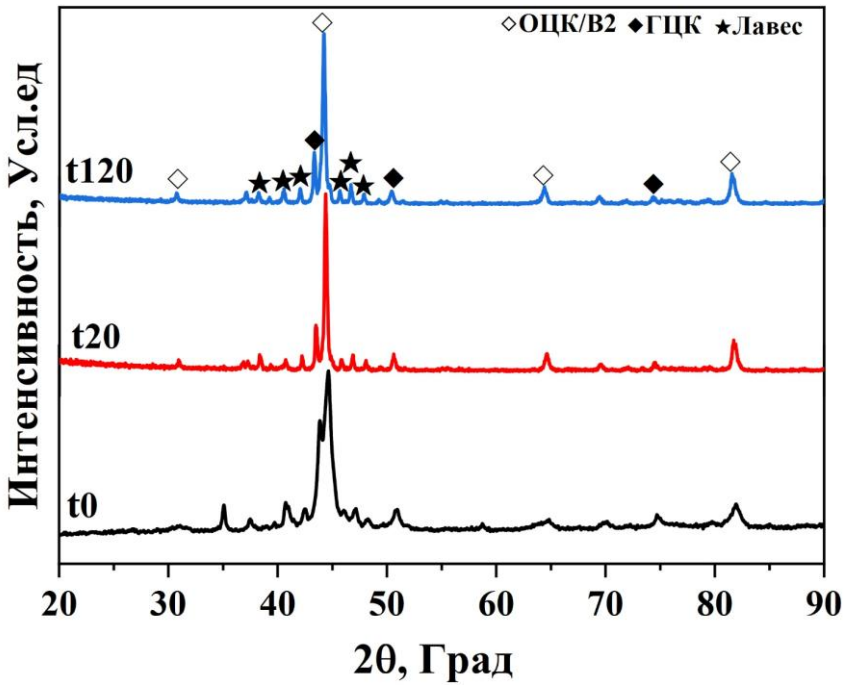


Рисунок 38 – Дифрактограммы сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, до и после термической обработки

Из графиков видно, что с увеличением продолжительности термической обработки дифракционные пики ГЦК- и ОЦК-фаз смещаются в сторону меньших углов. Это указывает на существенное увеличение параметра кристаллической решётки как в ГЦК, так и в ОЦК фазе. Nb обладает наибольшим атомным радиусом в данной системе сплава, в процессе термической обработки он переходит в твёрдый раствор, что индуцирует расширение решетки. Одновременно со смещением, наблюдается сужение основных пиков ОЦК и ГЦК фазы, что указывает на снижение напряжения в решетке твердых растворов и на увеличения размера

кристаллитов. Расчет структурных параметров основных фаз, полученные по данным рентгеноструктурного анализа сплава подтвердили данное заключение (таблица 13).

Таблица 13 – Объемная доля и структурные параметры фаз в сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ после ТО

Время выдержки	Объёмная доля фазы (%)			Параметр решетки (Å)		ОКР (нм)	
Название	ГЦК	ОЦК	Фаза Лавеса	ГЦК	ОЦК	ГЦК	ОЦК
t0	24	45	31	3,590 ± 0,05	2,870 ± 0,02	124 ± 13	40 ± 8
t20	16	70	14	3,603 ± 0,08	2,884 ± 0,02	–	–
t120	16	68	16	3,670 ± 0,06	2,891 ± 0,01	–	–

Как показано в таблице 13 после термообработки в сплаве меняется соотношение фаз. Уменьшается доля фазы Лавеса и ГЦК фазы, за счет чего увеличивается доля ОЦК фазы.

Известно, что в системе высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi при термообработке с нагревом до 1000 °C, зафиксировано увеличение доли ГЦК-фазы и уменьшение доли ОЦК-фазы. После быстрого спекания методом ИПС система находится в метастабильном состоянии. В ходе последующей термической обработки происходит распад упорядоченной B2 фазы, обогащённой Al и Ni, что инициирует частичный переход из ОЦК в ГЦК, как следствие, увеличение доли

ГЦК-фазы [29, 31].

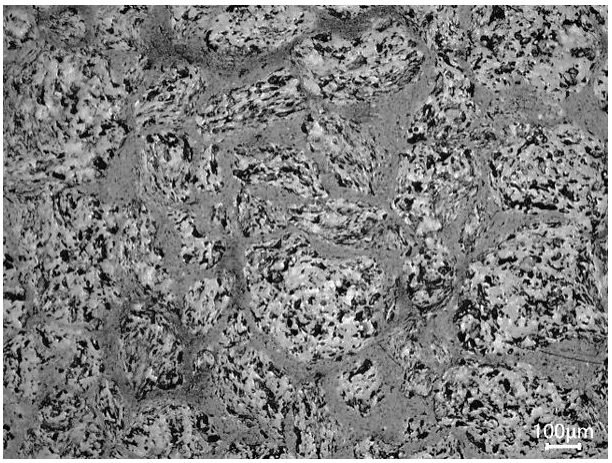
В системе, содержащей Nb, этот элемент выступает в качестве сильного стабилизатора ОЦК-структуры (значение КВЭ = 5), растворяясь в сплаве, он существенно снижает среднюю концентрацию валентных электронов, повышая тем самым стабильность ОЦК решетки. Кроме того, Nb предпочтительно переходит в твёрдый раствор именно в ОЦК фазе, что способствует превращению ГЦК → ОЦК [32].

По данным РСА, можно заключить, что при температурной выдержке в ходе термической обработки, происходит освобождение атомарного Nb за счет деструкции фазы Лавеса и его диффузия в твердый раствор.

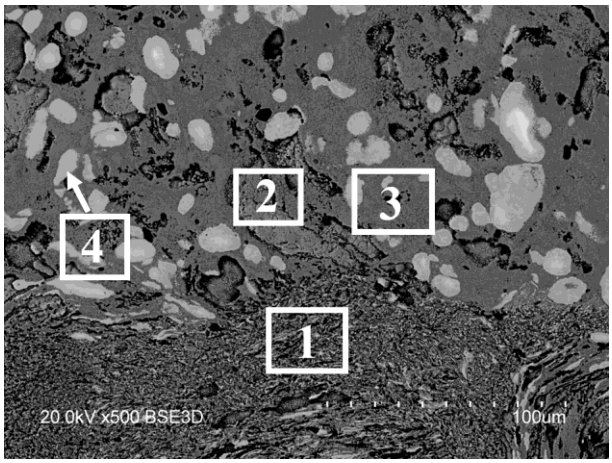
5.3.2 Микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС

Микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ до и после термообработки представлена на рисунке 39. Как описывалось в разделе 4.1, после ИПС в структуре сплава формируются участки с двумя типами строения примерно в равной доле – мелкозернистой и крупнозернистой (рисунок 39 а-б). Мелкозернистые участки состоят из механической смеси зерен всех присутствующих в сплаве фаз (область1), а крупнозернистые участки, сформировавшиеся в результате динамической рекристаллизации, состоят из ГЦК фазы (область с серым контрастом) , а также зерен ОЦК фазы (область 3 с темно-серым контрастом) внутри которых, в свою очередь, располагаются участки обогащенные Nb на основе которых

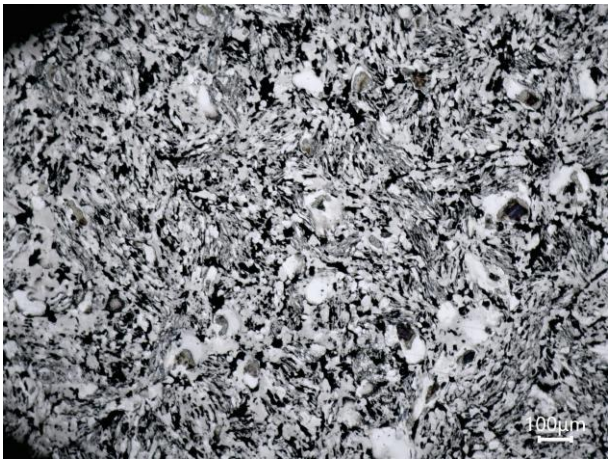
сформировались зерна Лавеса (область 4 со светло-серым контрастом). Как видно на рисунке 39 а, крупнозернистые участки расположены в матрице с мелкозернистой структурой, сохраняющей следы интенсивной пластической деформации, наследуемой от МЛ. Участки с мелкозернистой структурой не имеют четких границ и образуют с участками с крупнозернистой структурой градиентные переходы, которые имеют промежуточное строение. Распределение компонентов сплава в структурных составляющих представлены в таблице 14.



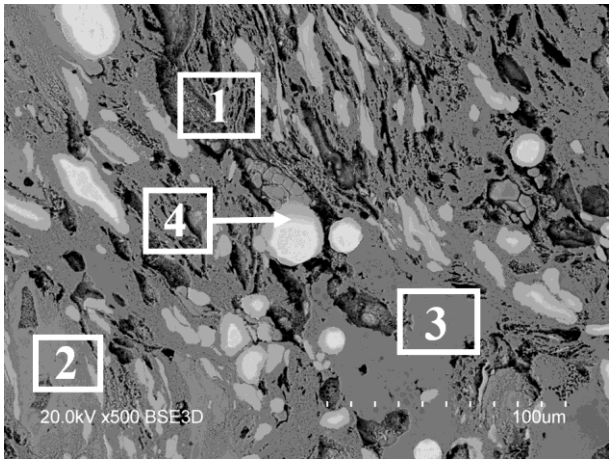
а



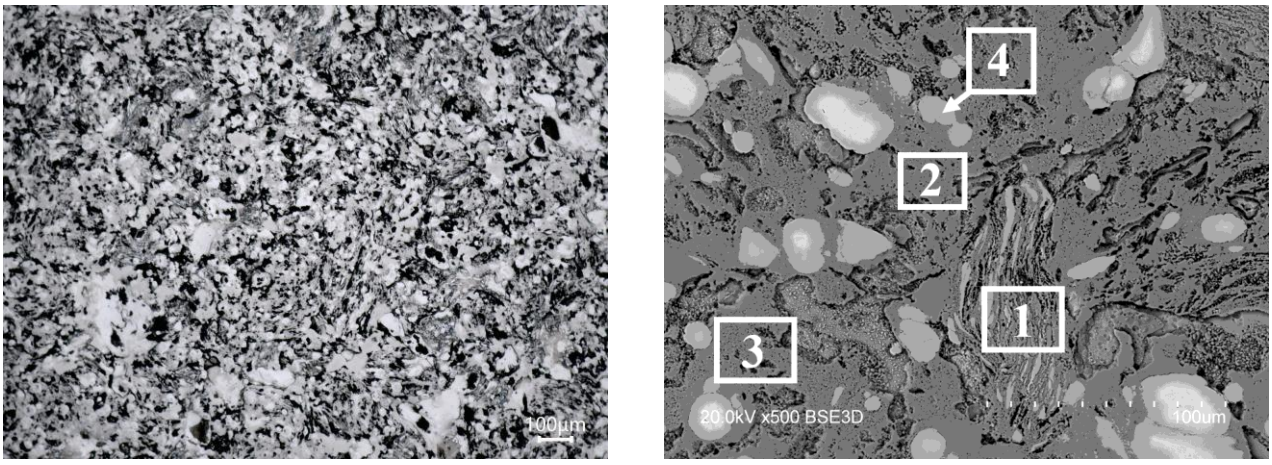
б



в



г



д е

Рисунок 39 – Оптические (а, в, д) и СЭМ-изображения (б, г, е) сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ после ТО: а-б) t0, в-г) t20, д-е) t120, где область 1 – мелкозернистая структура, область 2 – с серым, область 3 – с темно-серым, область 4 – со светло-серым контрастом

Таблица 14 – Элементный состав структурных составляющих сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ (ат. %) после ТО

Структурная составляющая	Сплав	Al	Co	Fe	Cr	Ni	Nb
С мелкозернистой структурой (область 1)	0мин	27,5	9,9	13,6	18,9	23,2	6,9
	20мин	29,1	9,1	11,4	19,9	28,4	2,1
	120мин	27,5	7,8	17,6	17,8	27,8	1,6
С серым контрастом (область 2)	0мин	5,4	16,9	51,9	15,3	9,8	0,7
	20мин	5,7	10,6	67,8	8,6	6,5	0,97
	120мин	6,9	14,5	55,1	12,8	9,8	1,0
С темно-серым контрастом (область 3)	0мин	28,6	9,7	7,9	22,3	30,0	1,5
	20мин	33,8	6,0	2,5	16,4	40,5	0,8

Продолжение таблицы 14

Структурная составляющая	Сплав	Al	Co	Fe	Cr	Ni	Nb
	120мин	27,7	7,9	13,9	21,0	28,3	1,3
Со светло-серым контрастом (область 4)	0мин	3,9	20,8	9,4	28,7	11,5	25,7
	20мин	5,7	14,2	24,6	21,5	10,2	23,9
	120мин	6,1	18,4	7,7	30,0	14,1	27,7

Выдержка при температуре 1000 °С в течение 20 минут меняет строение сплава. В структуре сохраняется разделение на участки двух типов, но с меньшим контрастом. И в первую очередь это происходит за счет изменения морфологии участков с мелкозернистой структурой. Субструктурные составляющие разных фаз коагулируют в объекты большего размера с четко наблюдаемыми границами и сохранившейся волокнистой текстурой. Данный эффект можно наблюдать при сравнении микроструктуры в области 1 на рисунке 39 б и 39 г. Кроме того заметно, что на данном участке четко наблюдаются зерна со светло-серым контрастом, идентифицируемых как зерна фазы Лавеса. На основе представленного наблюдения, можно предположить, что фазовые превращения в процессе температурной выдержки происходят именно в данных областях, так как участки с мелкозернистой структурой в меньшей степени подверглись фазовым превращениям в процессе ИПС. Дополнительная выдержка при температуре, соответствующей процессу ИПС, обеспечила выравнивание фазового состава и структурного состояния по объему полученного материала.

С увеличением времени выдержки до 120 мин процесс коагуляции

структурных составляющих на участках с мелкозернистой структурой почти полностью устраняет контраст между двумя структурными участками (рисунок 39 д). Разнозернистость по объему полученного материала уменьшается, участков с мелкозернистым строением не наблюдается. Частицы фазы Лавеса со светло-серым контрастом сфероидизируются (рисунок 39 е). Так же наблюдается коагуляция зерен со смешанным составом ОЦК и ГЦК фазы. Что скорее всего связано с фазовой нестабильностью ГЦК решетки при диффузии в твердый раствор Nb.

Так как в структуре сплава, полученного ИПС, наблюдались участки, обогащенные не связанным Nb (зерно со светлым контрастом), то следует предположить, что этот Nb также может диффундировать в твердый раствор, особенно на исходных мелкозернистых участках, так как на участках подвернувшихся во время ИПС динамической рекристаллизации, свободный Nb «запечатан» внутри частиц фазы Лавеса (рисунок 39 б).

5.3.3 Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом МЛ + ИПС

На рисунке 40 и в таблице 15 представлены кривые сжатия и расчетные характеристики механических свойств для сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ после термообработки на разных режимах. Видно, что после термической обработки образцы демонстрируют незначительную потерю прочности, однако при этом существенно возрастает пластичность. Повышение пластичности обусловлено

главным образом перестройкой микроструктуры с формированием новых равновесных зерен микроструктуры. В исходном состоянии сплав частично находился в напряженном состоянии с сохранением структурных участков, подвергнутых интенсивной пластической деформации. Дополнительный нагрев обеспечивает рекристаллизацию зеренной структуры, выравнивание строения и фазового состава. После термической обработки происходит частичное растворение фазы Лавеса, что снижает количество интерметаллического соединения в сплаве за счет чего снижаются прочностные характеристики.

Таблица 15 – Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ до и после термообработки

Сплав	$\sigma_{0.2}$ (МПа)	$\sigma_в$ (МПа)	ε (%)	Микротвердость (HV)
0мин	2092,7 ± 71	2393,8 ± 117	0,9 ± 0,2	629 ± 28
20мин	1868,8 ± 53	2032,1 ± 93	5,4 ± 0,4	754 ± 16
120мин	1854,3 ± 49	1968,0 ± 76	5,7 ± 0,5	596 ± 10

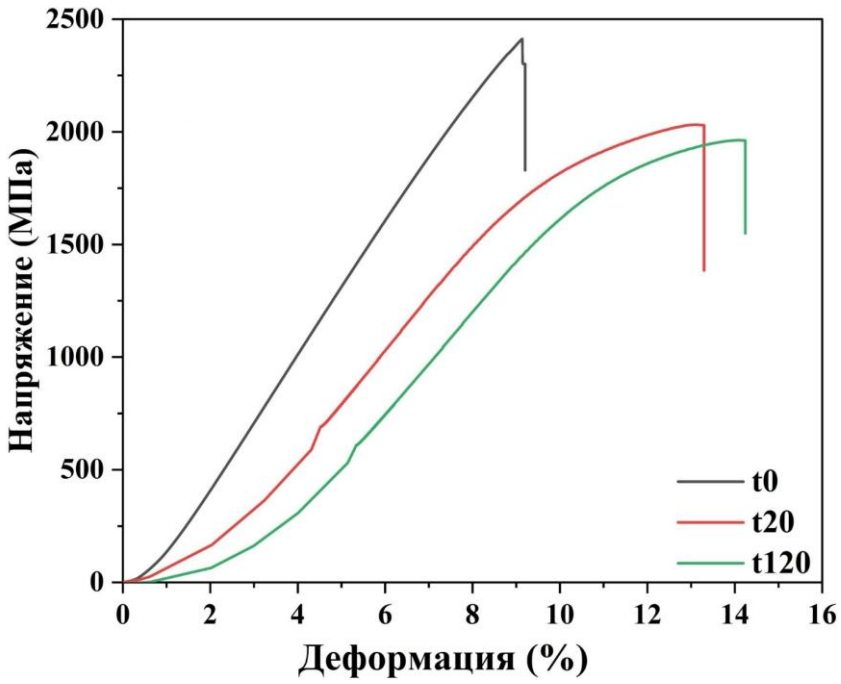


Рисунок 40 – Кривая сжатия сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ при разном времени выдержки в процессе термической обработки

На рисунке 41 представлены СЭМ поверхности излома сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ до и после термической обработки. Поверхность излома образца, не подвергавшегося термообработке, демонстрирует ярко выраженные квазисколотые признаки. Однако после термической обработки, по мере растворения фазы Лавеса, характер излома становится слоистым (ламеллярным), что, вероятно, связано с уменьшением количества хрупкой интерметаллидной фазы Лавеса.



а б в

Рисунок 41 – СЭМ изображение излома после сжатия сплаваAlCoCrFeNiNb$_{0.25}$ после термообработки с выдержкой: t0(а), t20(б), t120(в)

Таким образом, на основе полученных результатов исследования можно заключить, что термическая обработка сплава AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$, полученного МЛ + ИПС, при нагреве до 1000 °С, выдержке в интервале 20–120 минут и охлаждении в воду, обеспечивает выравнивание структуры и формирование равновесных фаз с увеличением доли твердого раствора на основе ОЦК решетки и снижением доли твердого раствора на основе ГЦК решетки и фазы Лавеса. При продолжительности выдержки 20 минут, сплав демонстрирует наилучшие механические свойства, включая микротвердость 754 ± 16 HV, условный предел текучести 1868,8 МПа и степень пластической деформации 5,4 %.

5.3 Влияние термообработки на строения и механические свойства сплава AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов

Для выбора режимов термической обработки сплава AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$, полученного дуговой плавкой было проведено моделирование процесса

равновесного охлаждения сплава из жидкого состояния методом термодинамического моделирования (CALPHAD). Это дало возможность спрогнозировать последовательность формирования фаз многокомпонентного сплава в процессе кристаллизации и фазовых превращений при последующем равновесном нагреве и охлаждении. На рисунке 42 представлены результаты моделирования фазовой диаграммы сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$.

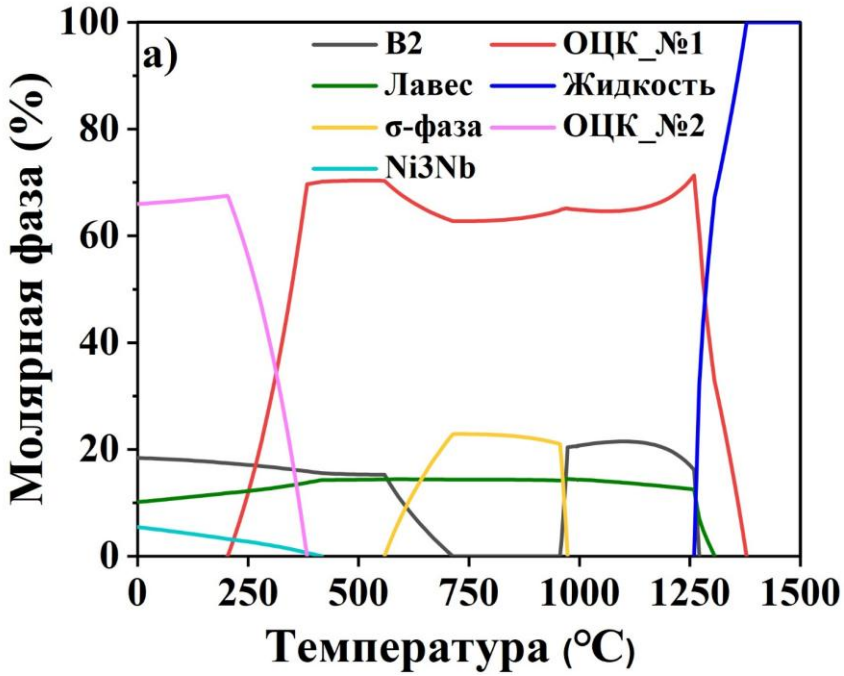


Рисунок 42 – Фазовая диаграмма сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученная методом термодинамического моделирования (CALPHAD)

Из диаграммы видно, что первичная кристаллизация начинается при температуре 1260 °C с выделением из расплава однофазного твердого раствора с ОЦК решеткой, далее из жидкой фазы в интервале температур 1300-1380 °C начинает выделяться фаза Лавеса и второй твердый раствор на основе ОЦК

решетки. По данным металлографического анализа можно предположить, что первый кристаллизовавшийся твердый раствор образует дендриты, а последующая кристаллизация фазы Лавеса и ОЦК фазы связаны с формированием эвтектической смеси фаз в междендритном пространстве. Далее при охлаждении до температуры 970 ℃ вторичная ОЦК фаза претерпевает превращение в σ-фазу с тетрагональной решеткой, состоящей из Cr и Fe и при дальнейшем охлаждении до температуры 560 ℃ претерпевает обратное превращение в ОЦК фазу. В интервале температур от 210 ℃ до 710 ℃ первый твердый раствор с ОЦК решеткой претерпевает перестройку в иную модификацию. Одновременно при этом в процессе перестройки основной фазы, происходит выделение интерметаллида с формулой Ni_3Nb. Таким образом теоретически при комнатной температуре фазовый состав сплава состоит из двух твердых растворов на основе ОЦК кристаллической решетке, фазы Лавеса и еще одного интерметаллида Nb.

На основе полученных данных были выбраны определенные температурные режимы нагрева сплава при термообработке, обеспечивающие те или иные фазовые превращения при нагреве и последующем охлаждении. Первый режим с температурой нагрева 900 °C выбран с целью сохранения в сплаве σ-фазы и оценки роли данной фазы в формировании свойств, что описывалось в работах предыдущих исследователей на примере ВЭС других составов [111]. Температура нагрева до 1000 °C и 1100 °C были выбраны для формирования исходной высокотемпературной структуры. Образцы полученные на режимах термообработки с нагревом до 900 °C, 1000 °C и 1100 °C в течение 1 ч с последующим охлаждением на воздухе, были обозначены как Т-900, Т-1000 и Т-

1100, соответственно.

5.3.1 Структурно-фазовое состояние сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов

На рисунке 43 показаны результаты рентгеноструктурного анализа сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в литом состоянии и после термической обработки. Как описывалось выше, в литом состоянии сплав состоит из основной фазы с ОЦК решеткой и фазы Лавеса с гексагональной кристаллической структурой.

Как описано выше, присутствие фазы Лавеса характерно для сплавов AlCoCrFeNiNb, где содержание Nb соответствует мольному отношению 0,25 и выше. В этом случае Nb не только растворяется в основной ОЦК фазе, но и способствует образованию второй фазы – фазы Лавеса, формирующей с фазой ОЦК эвтектическую смесь.

Согласно результатам исследователей [101], при охлаждении сплава системы AlCoCrFeNi основная кристаллизовавшаяся фаза ОЦК может некогерентно разделяться на смесь неупорядоченной фазы ОЦК, обогащенной Cr-Fe, и упорядоченной фазы B2, обогащенной Al-Ni, что подтверждается наличием на рентгенограмме пика фазы B2.

При последующей термообработке сплава на рентгенограммах происходят следующие изменения. С увеличением температуры нагрева интенсивность пика фазы B2 снижается. Интенсивность пика, соответствующего Лавесу, несколько возрастает. Кроме того, происходят изменения в решетке основной фазы ОЦК. На

рисунке 43 верхнем правом углу представлен увеличенный вид пика (110) фазы ОЦК. Видно, что с увеличением температуры термообработки пик смещается в сторону меньших уголов, что указывает на увеличение параметра решетки ОЦК-твердого раствора, а значит, на изменения состава твердого раствора.

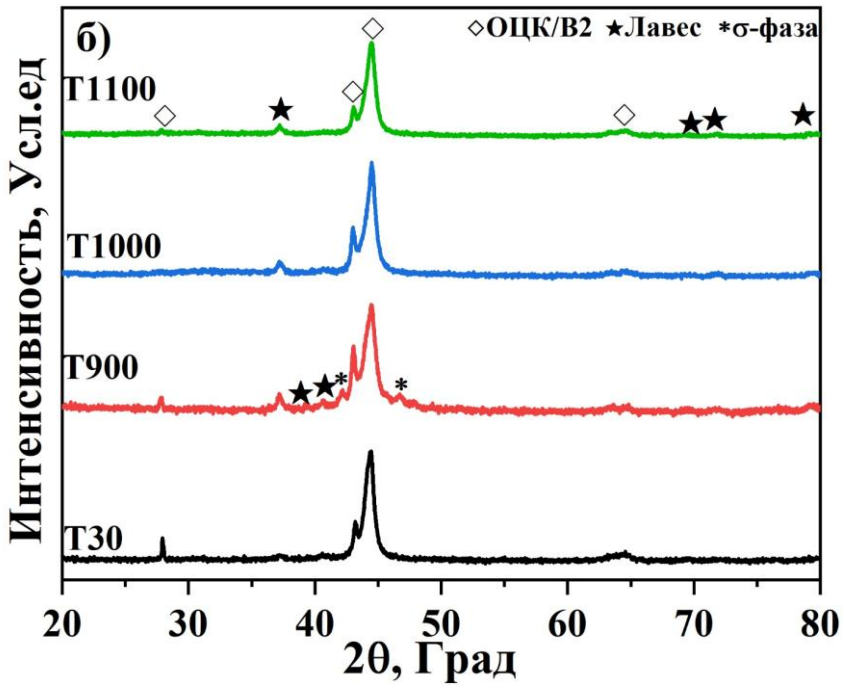


Рисунок 43 – Дифрактограммы сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного дуговой плавкой после ТО

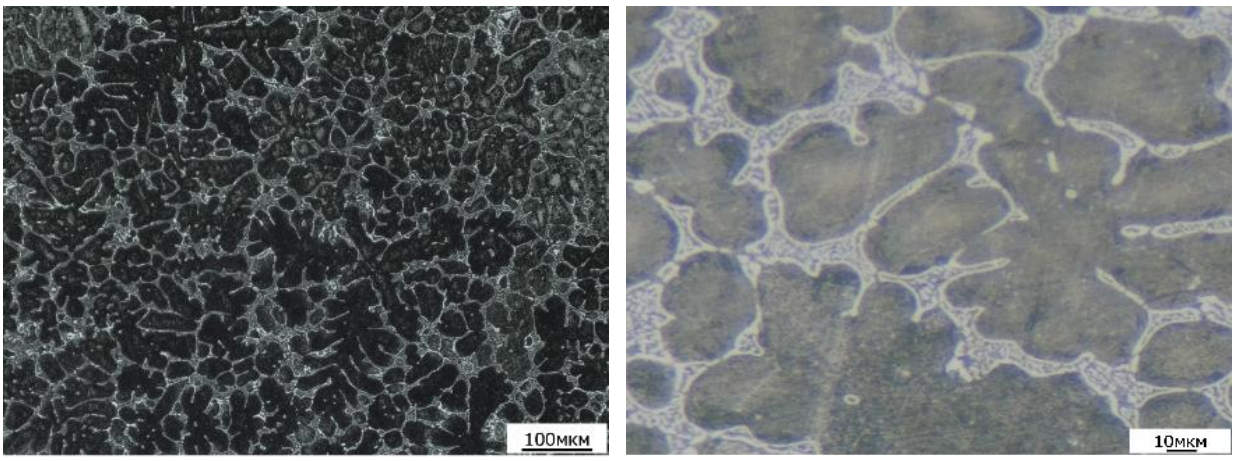
После термообработки при 900 °C появляются пики новой фазы. Она идентифицируется как σ-фаза с тетрагональной решеткой, состоящей из Cr и Fe. При высоких температурах термообработки σ-фаза отсутствует. Данная особенность выделения и растворения σ-фазы в фазе ОЦК в близком температурном интервале наблюдалась и в работе [108].

Результаты рентгеноструктурного анализа сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ во всем интервале температур термообработки показали, что основной фазой остается

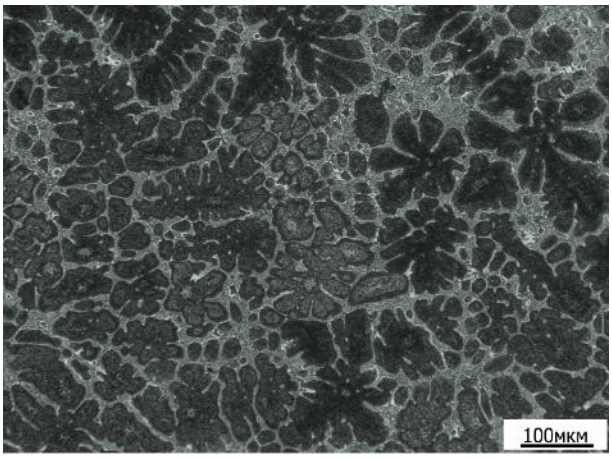
неупорядоченный ОЦК-твердый раствор, в то время как в сплаве AlCoCrFeNi нагрев способствует переходу части материала в твердый раствор с ГЦК решеткой. Следовательно, легирование Nb приводит к стабилизации фазы ОЦК и сохранению преимущественно однофазного строения высокоэнтропийного сплава.

5.3.2 Микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов

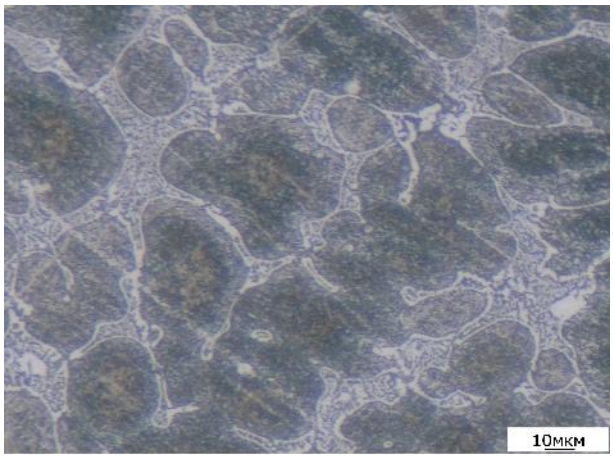
На рисунке 44 показана микроструктура сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в отлитом состоянии и после термообработки. Во всех случаях сплав имеет дендритную морфологию со структурой доэвтектического сплава. В отлитом состоянии дендриты состоят из фазы ОЦК (центральная часть дендритов, состоящих из фазы ОЦК, обогащена Ni и Al, а по краям дендритов и в эвтектике фаза ОЦК богата Cr и Fe). Эвтектика представляет смесь фазы ОЦК и фазы Лавеса. Большая часть Nb входит в состав фазы Лавеса (таблица 16).



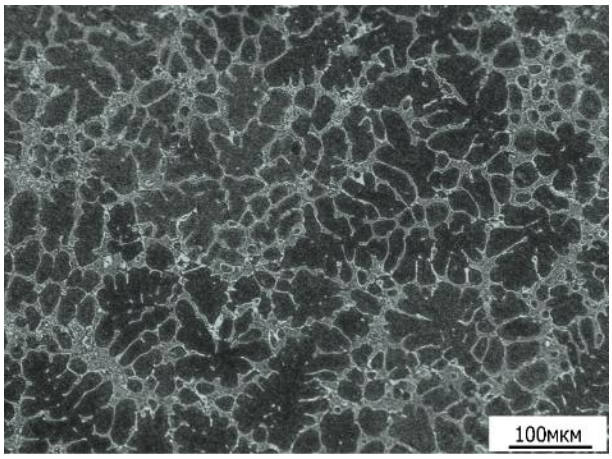
а б



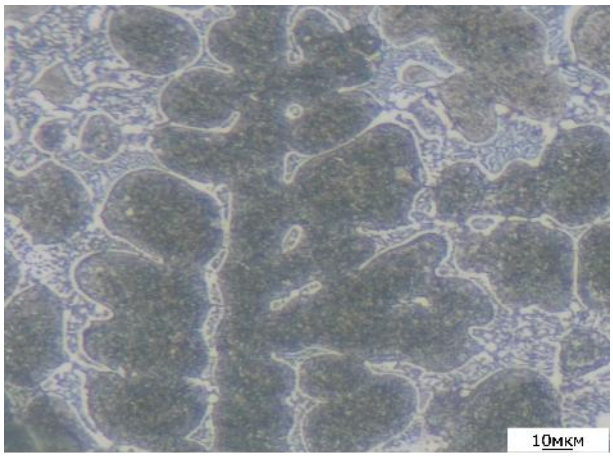
в



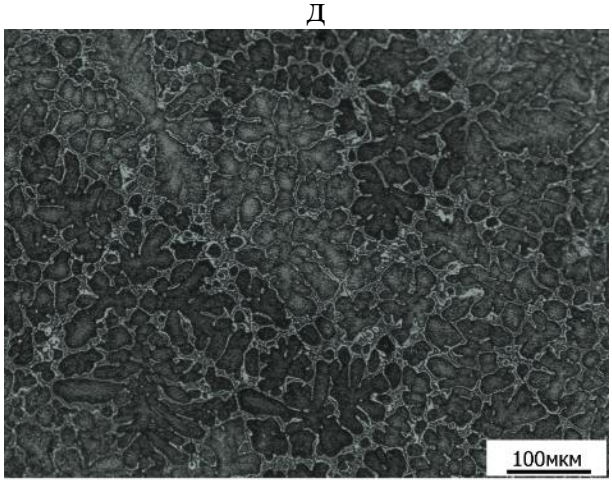
г



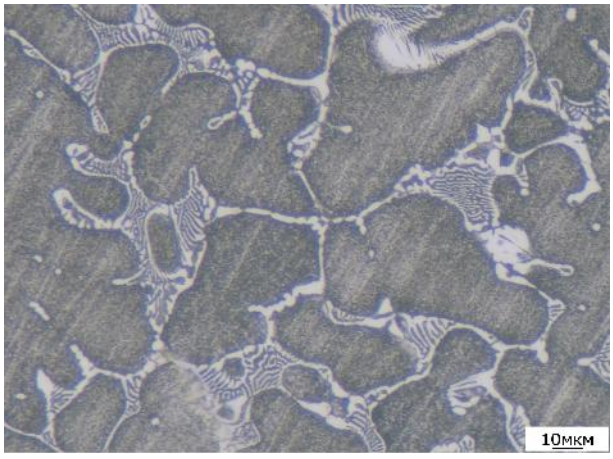
д



е



ж



з

Рисунок 44 – Микроструктура сплавов $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в литом состоянии и после термообработки: Т30 (а, б), Т900 (в, г), Т1000 (д, е), Т1100 (ж, з)

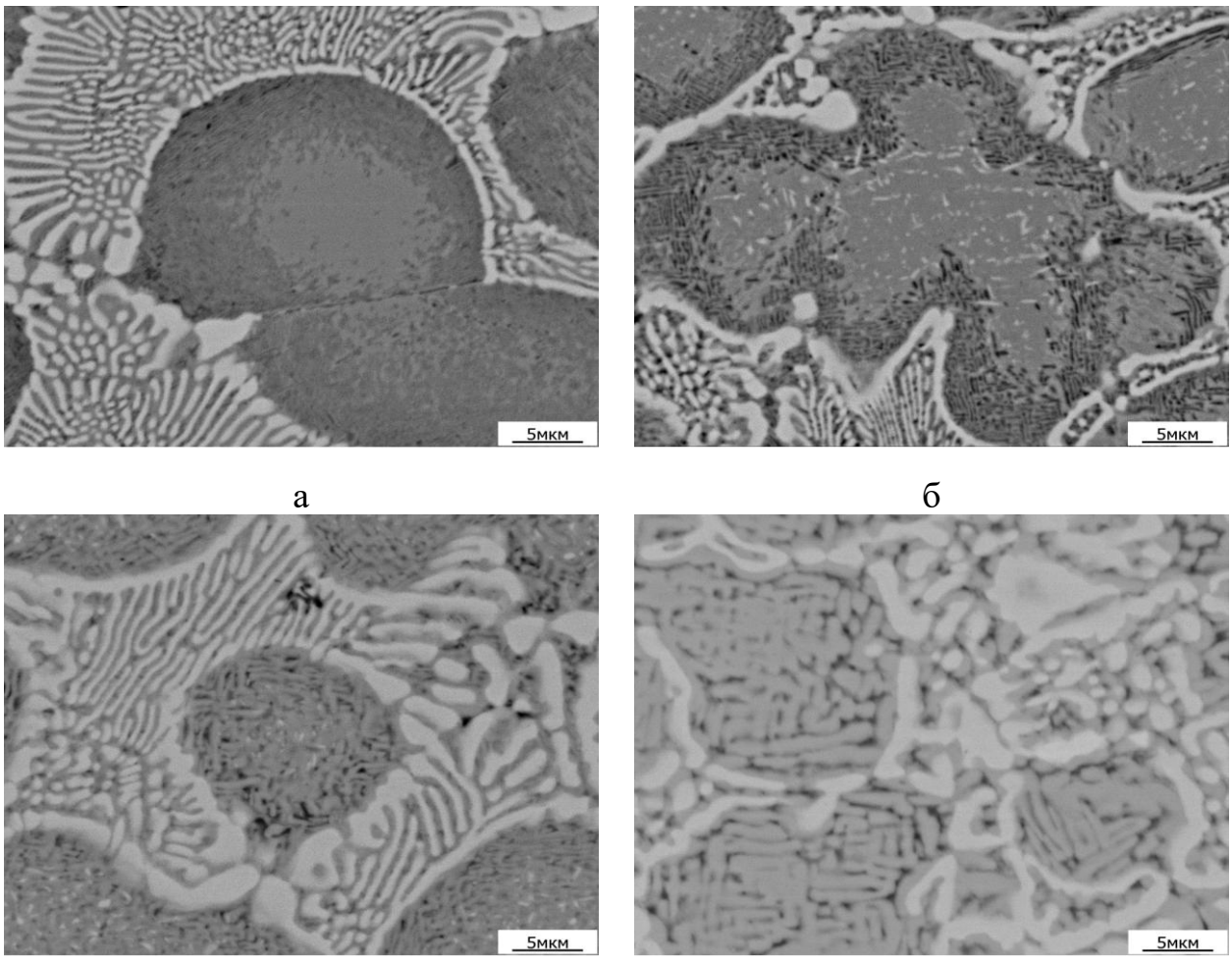
Таблица 16 – Элементный состав в разных областях структуры в сплаве $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного плавкой (ат. %)

Т30	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Nb
Центр дендрита	17,76	16,46	18,61	20,30	24,56	2,40
Периферия дендрита	14,85	21,61	20,75	20,14	21,06	1,59
Твёрдый раствор в эвтектика	12,09	23,86	22,05	19,78	19,28	2,96

Термообработка в исследуемом интервале температур принципиально не меняет дендритное строение сплава (рисунок 44). Ширина дендритов по осям второго порядка составляет от 11 до 15 мкм. С увеличением температуры нагрева с 900 °С до 1100 °С приводит изменению строения эвтектики, что прослеживается на металлографических изображениях с большим увеличением (рисунок 44 е, з). При нагреве до 900 °С изменения в строении эвтектики не заметны. При нагреве до 1000 °С разрозненные фрагменты фазы Лавеса начинают выстраиваться в характерные для эвтектики чередующиеся с твердым раствором строчки. При температуре 1100 °С в междендритном пространстве мы наблюдаем совершенные зерна эвтектики (рисунок 44 з). Изменение в строении эвтектической составляющей сплава подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа. С повышением температуры термообработки на дифрактограммах увеличивается интенсивность пика фазы Лавеса. Это может быть связано как с коагуляцией зерен второй фазы, так и с увеличением доли этой фазы в междендритной зоне за счет ее дальнейшего выделения из твердого раствора (рисунок 45).

Как показывает рентгеноструктурный анализ, при термообработке с нагревом 900 °С в сплаве образуется упорядоченная σ-фаза. В работе [122] описано, что σ-

фаза выделяется из неупорядоченного твердого раствора там, где он обогащен Cr и Fe в виде дисперсных частиц. Исследования с помощью СЭМ показали, что частицы σ-фазы выделяются по всему объему дендритов (рисунок 45 б). При термообработке с нагревом 1000°С частицы σ-фазы еще наблюдаются, но в меньшем количестве (рисунок 45 в). При нагреве до 1100 °С – исчезают полностью (рисунок 45 г).



а б

в г

Рисунок 45 – Микроструктура сплавов $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в литом состоянии и после термообработки, полученная с помощью СЭМ: Т30 (а), Т900 (б), Т1000 (в), Т1100 (г)

По результатам СЭМ, термообработка значительно влияет на строение твердого раствора в дендритах (рисунок 46). Как известно, при кристаллизации сплавов исследуемой системы, в ходе охлаждения происходит спинодальный распад неупорядоченного твердого раствора на неупорядоченный твердый раствор, обогащенный Fe и Cr, и упорядоченную B2 фазу, обогащенную Ni и Al. Распад твердого раствора приводит к формированию так называемой корзинчатой структуры, подробно описанной в работах [42, 77]. В исследуемом сплаве, полученном литьем, в периферийных областях дендритов формируется характерная корзинчатая или полосчатая структура, обусловленная спинодальным распадом твердого раствора. В центре дендритов полосчатая структура не выявляется (рисунок 46а).

При нагреве сплава до 900 °С и последующем охлаждении структурная неоднородность внутри дендритов становиться более наглядной, а корзинчатое строение более выраженным (рисунок 46 б). Кроме того, как описывалось выше, из твердого раствора выделяются частицы σ-фазы. По данным РСА, после термообработки доля упорядоченной B2 фазы уменьшается и можно предположить, что наблюдаемый контраст внутри корзинчатой структуры обусловлен не спинодальным распадом твердого раствора на две фазы, а гетерогенной сегрегацией атомов компонентов внутри неупорядоченного твердого раствора. При термообработке сплава с нагревом до 1000 °С корзинчатая структура укрупняется и занимает весь объем дендритов (рисунок 46 в). При дальнейшем увеличении температуры нагрева до 1100 °С корзинчатая структура продолжает коагулировать (рисунок 46 г).

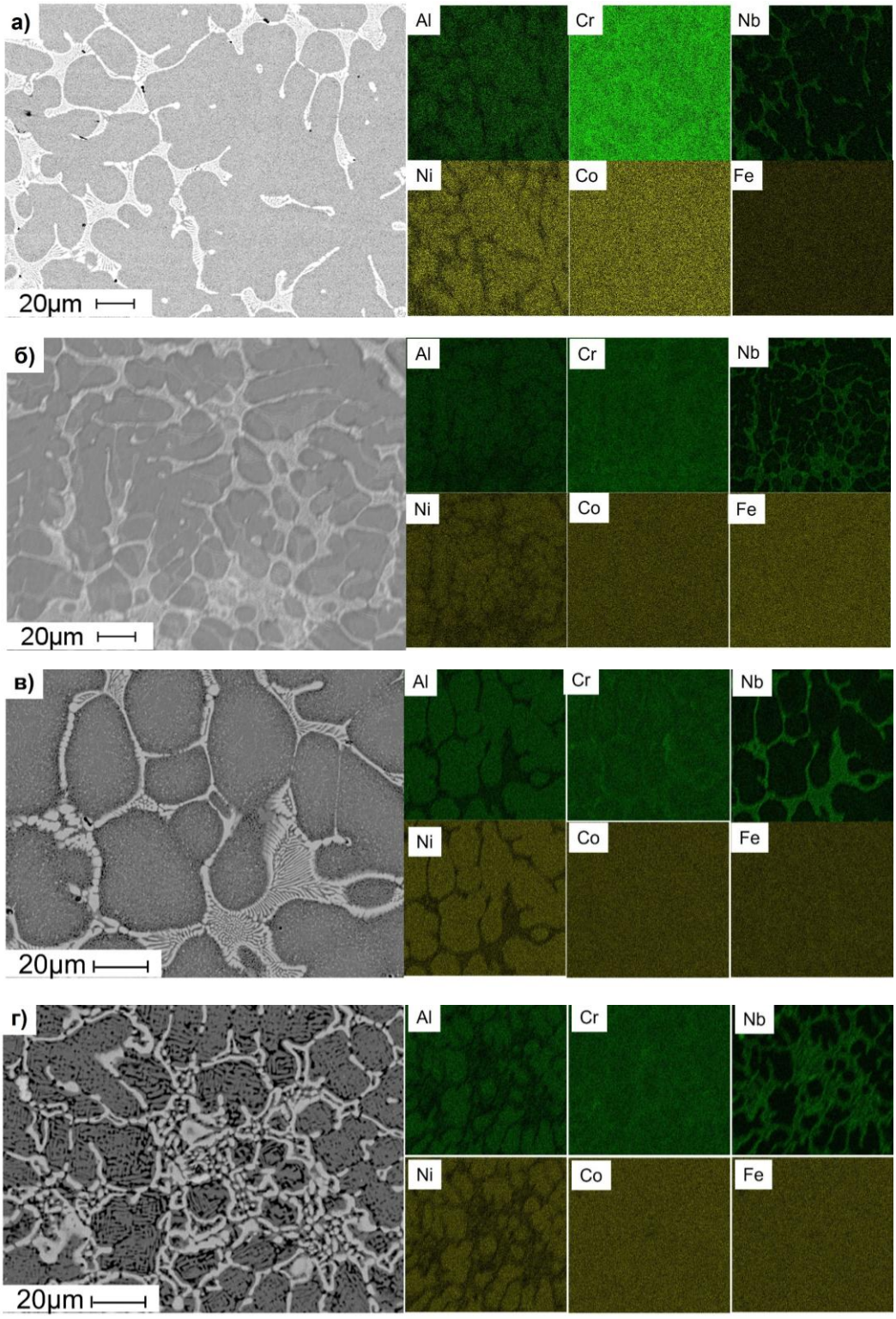


Рисунок 46 – СЭМ-изображения микроструктуры и распределения компонентов в сплавеAlCoCrFeNi$Nb_{0.25}$ до и после ТО: Т30 (а), Т900 (б), Т1000 (в), Т1100 (г)

5.3.3 Механические свойства сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного методом дуговой плавки исходных компонентов

Значения средней микротвердости и микротвердости структурных составляющих сплава представлены в таблице 17. При всех режимах воздействия на материал микротвердость в междендридной зоне выше, чем в дендритах.

Таблица 17 – Микротвердость сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в литом состоянии и после термообработки

Место	Т30	Т900	Т1000	Т1100
Дендриты (HV)	614 ± 44	582 ± 37	489 ± 53	520 ± 35
Эвтектика (HV)	640 ± 47	902 ± 66	620 ± 45	636 ± 46
Среднее значение (HV)	625 ± 28	730 ± 47	545 ± 52	572 ± 56

Самое высокое значение микротвердости в дендритах в сплаве с литой структурой. Это обусловлено особым строением твердого раствора компонентов сплава, формирующегося в процессе кристаллизации и охлаждения. Спинодальный распад неупорядоченного твердого раствора с выделением упорядоченной B_2 фазы упрочняет сплав. Нагрев сплава при термообработке ведет к частичной потере упорядоченности, характерной для B2 фазы. В результате микротвердость дендритов снижается. Но выделение частиц σ-фазы при нагреве до 900 °С дают возможность сохранить значение микротвердости на высоком уровне. При повышении температуры нагрева до 1000 °С эффект упрочнения частицами σ-фазы

исчезает. При термообработке с 1100 °С происходит коагуляция корзинчатой структуры и формирование более четких границ раздела (возможно за счет увеличения гетерогенной сегрегации атомов компонентов внутри твердого раствор), что в совокупности несколько увеличивают микротвердость в дендритной области сплава.

В междендритном пространстве в литом состоянии микротвердость эвтектики лишь незначительно выше, чем микротвердость твердого раствора в дендритах. Это показывает, что упрочнение, возникающее при формировании спинодальной структуры, почти соизмеримо с упрочнением, обусловленным присутствием в эвтектике твердого интерметаллида – фазы Лавеса. При термообработке с температурой 900 °С, как описывалось выше, из твердого раствора выделяются частицы σ-фазы. Дисперсные частицы σ-фазы выделяются в твердом растворе всех структурных составляющих. Это значительно повышает микротвердость эвтектики за счет упрочнения твердорастворной составляющей частицами σ-фазы. Нагрев при термообработке до 1000 °С и 1100 °С приводит к растворению в основной фазе частиц σ-фазы, что способствует снижению микротвердости в междендритном пространстве до значений исходной структуры. Это обусловлено снятием эффекта упрочнения частицами σ-фазы.

При оценке интегральной микротвердости всех структурных составляющих сплава общая закономерность изменения значений микротвердости от температуры термообработки сохраняется (таблица 17).

На рисунке 47 показаны кривые сжатия образцов исследуемого сплава в литом состоянии и после термической обработки. Условный предел текучести,

предел прочности на сжатие и остаточная деформация приведены в таблице 18. В литом состоянии сплав показал хорошие характеристики прочности и пластичности. Структурные превращения, произошедшие в сплаве при нагреве до 900 °С, практически не повлияли на прочностные характеристики материала, но значительно снизили пластичность. Это обусловлено выделением в структуре хрупкой σ-фазы. На аналогичный эффект снижения пластичности в близком температурном интервале указывалось и в работе.

Таблица 18 – Условный предел текучести, предел прочности на сжатие и остаточная деформация сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ в литом состоянии и после термической обработки

Сплав	$\sigma_{0.2}$ (МПа)	$\sigma_в$ (МПа)	ε (%)
Т30	1356,1 ± 14	1962 ± 20	7,7 ± 0,3
Т900	1605,8 ± 20	1894 ± 29	2,8 ± 0,1
Т1000	1502,5 ± 28	2438 ± 19	9,8 ± 0,3
Т1100	1369,2 ± 34	2494 ± 35	12,3 ± 0,5

При термообработке сплава с нагревом до 1000 °С и 1100 °С наблюдается значительное повышение прочностных характеристик сплава. При нагреве до 1100 °С вырастает и остаточная деформация. На основе полученных результатов рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии можно предположить, что основными причинами подобного эффекта могут быть превращения, происходящие как в твердом растворе ОЦК фазы (растворение B2 фазы, перестройка субструктуры, увеличение параметра решетки), так и в эвтектике

(увеличение доли фазы Лавеса, совершенствование эвтектических ячеек).

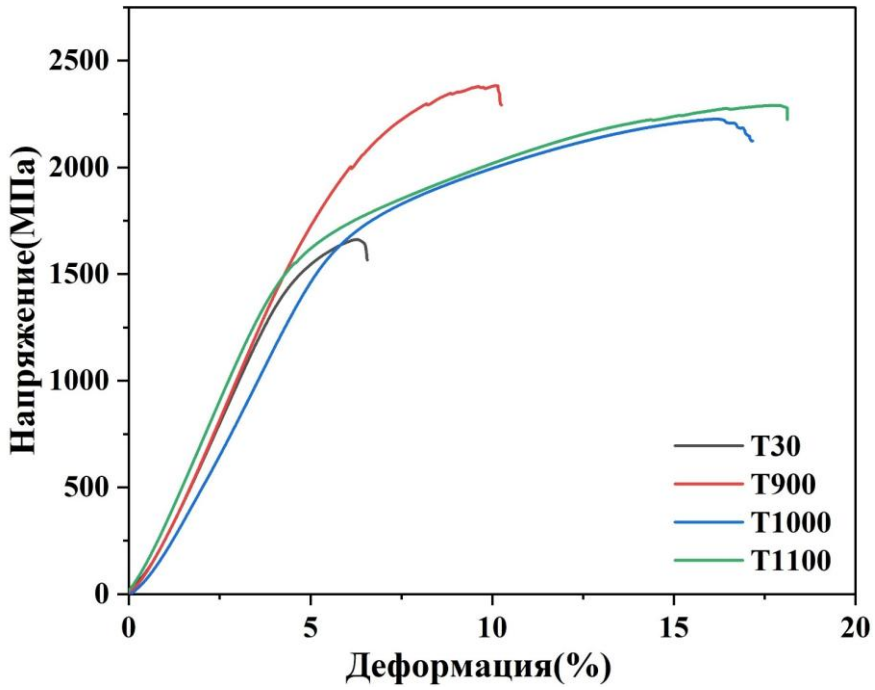


Рисунок 47 – Кривые для литого сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ при комнатной температуре и при разных температурах термообработки

Одновременное увеличение пластичности, вероятнее всего, обусловлено снятием внутренних напряжений, снижением количества дефектов кристаллического строения и коагуляции структурных составляющих в дендритах и эвтектике. Однако более точный анализ подобного уникального эффекта изменения свойств сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ требует дополнительных исследований.

На рисунке 48 показаны кривые изменения коэффициента трения (*f*) в зависимости от времени износа исследуемого сплава в исходном состоянии и после ТО. Каждая кривая описывает изменение показателя *f* на изнашиваемой

поверхности в два этапа – приработки и стабильного износа. На этапе приработки значение *f* низкое, а затем плавно увеличивается. Низкий начальный *f* обусловлен наличием тонкой оксидной пленки на поверхности сплава, которая разрушается по мере трения, за счет чего увеличиваются адгезия между поверхностями трения и коэффициент трения. В процессе износа происходит многократное создание и разрушение оксидной пленки, на что указывают скачки в значении *f*. По ходу испытания между контртелом и поверхностью образца сплава формируется стабильная среда контактного износа и среднее значение *f* выравнивается (табл. 19).

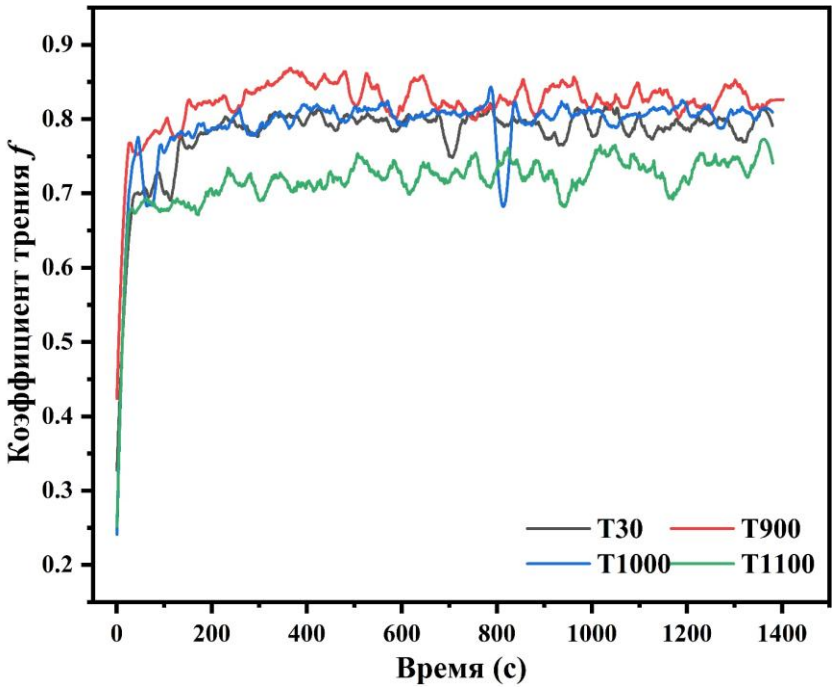


Рисунок 48 – Зависимость коэффициента трения от времени скольжения для сплаваAlCoCrFeNiNb$_{0.25}$ до и после ТО

На рисунке 49 показаны поверхность дорожки износа и профили поперечного сечения дорожек износа образцов исследуемого сплава в исходном состоянии и после термообработки.

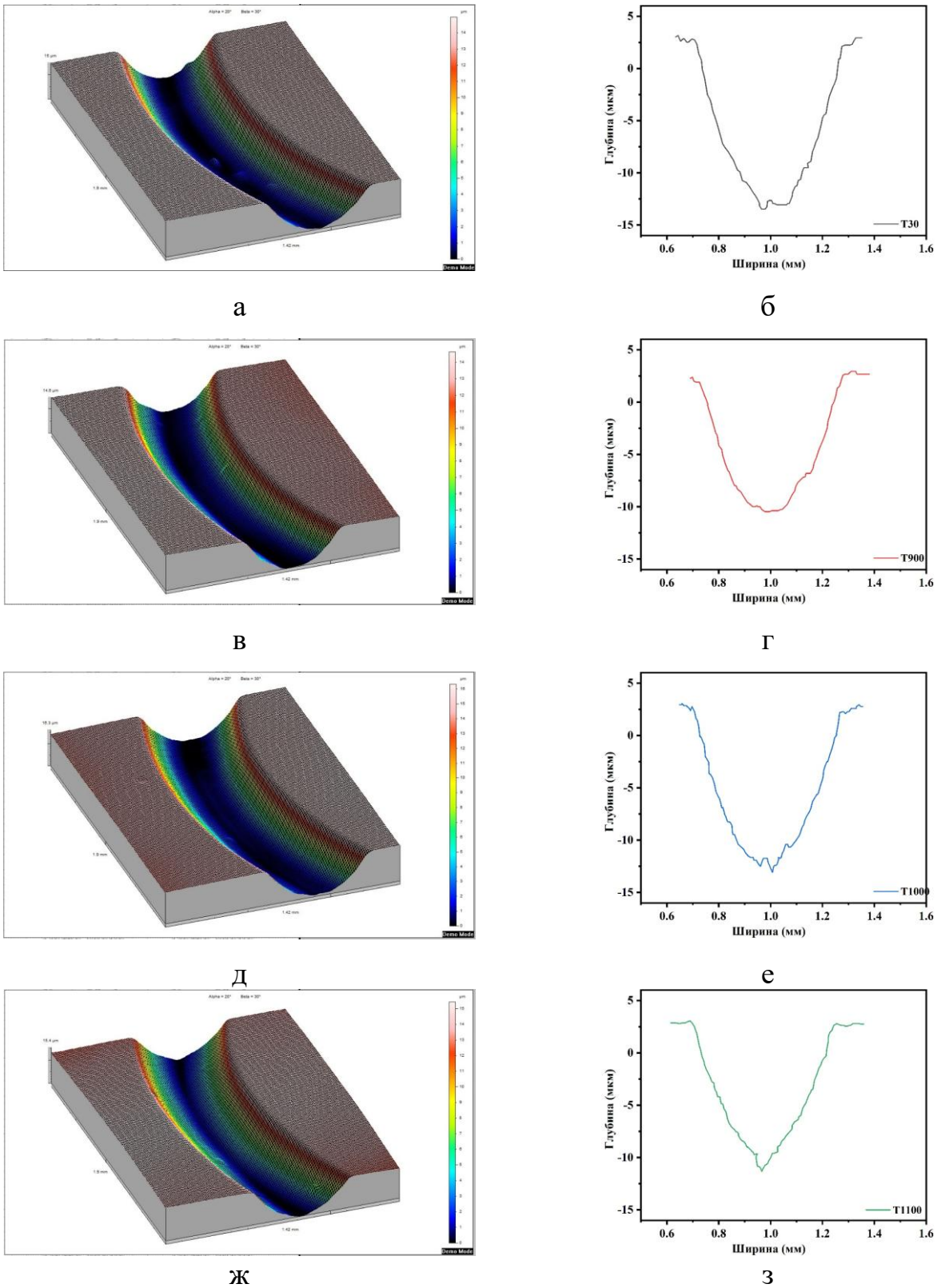


Рисунок 49 – Поверхность дорожки износа и профили поперечного сечения дорожек износа сплава AlCoCrFeNiNb0.25 до и после ТО: Т30 (а-б), Т900 (в-г), Т1000 (е-д), Т1100 (ж-з)

Результаты эксперимента показывают, что сплав в исходном состоянии и сплав при ТО от 1000 °С имеют близкие значения *f*. После ТО от 900 °С *f* увеличивается, а при ТО от 1100 °С – снижается по сравнению с *f* исходного сплава. Возможные причины изменения коэффициента трения будут рассмотрены ниже.

Интенсивность изнашивания сплавов рассчитывали с использованием уравнения Арчарда (2–4). Экспериментально полученные значения трибологических характеристик представлены в таблице 19. Установлено, что высокоэнтропийный сплав Т1100 характеризуется наименьшей интенсивностью изнашивания среди исследованных материалов, что подтверждает существенное влияние фазы Лавеса и однородности микроструктуры на сопротивление изнашиванию[123, 124].

Таблица 19 – Физико-механические и триботехнические характеристики сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ до и после ТО

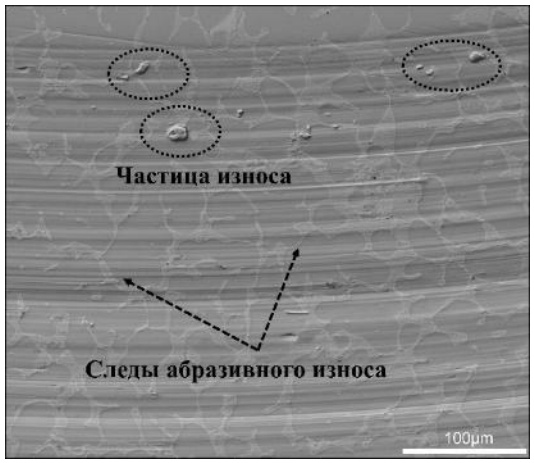
Сплав	Коэффициента трения (*f*)	Объем износа (10^{-2} mm^3)	Интенсивность изнашивания (10^{-4} $mm^3/H \cdot m$)	Нано-твердость (HV)	Модуль упругости (ГПа)	H/E
Т30	0,78	8,81	2,27 ± 0,12	533 ± 11,2	177 ± 2,6	0,0301
Т900	0,82	7,53	1,94 ± 0,08	677 ± 15,3	209 ± 2,5	0,0324
Т1000	0,79	8,68	2,24 ± 0,15	559 ± 12,7	206 ± 2,2	0,0271
Т1100	0,72	7,24	1,87 ± 0,09	574 ± 12,2	199 ± 2,0	0,0288

По износостойкости исследуемые образцы можно разделить на две группы. Образцы Т30 и Т1000 имеют меньшую износостойкость, образцы Т900 и Т1100 –

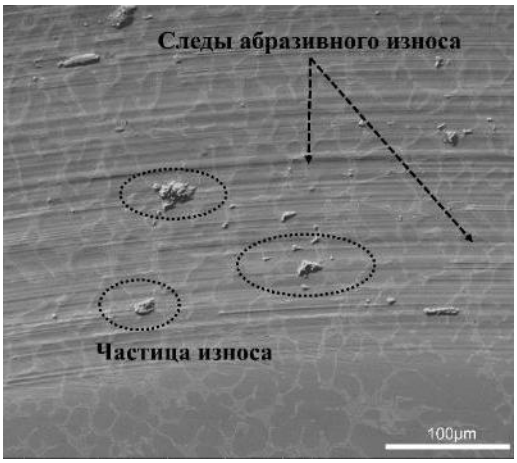
большую. Значение интенсивности изнашивания напрямую не коррелирует ни с одним из ранее определенных параметров (табл. 19). Следовательно, в исследуемом сплаве способность к сопротивлению износу формируется комбинаторно, в зависимости от нескольких структурных и физико-механических характеристик.

Чтобы лучше понять механизм износа исследуемого ВЭС, была проанализирована поверхность износа образцов с помощью СЭМ (рисунок 50). Профиль поверхности износа является однородным и гладким во всех случаях. Не наблюдается следов пластической деформации поверхности, усталостных задиров и вырывов, как описано в работе [125]. Не наблюдается фрагментов толстой окисной пленки с адгезионным отрывом, как описывалось в работе [80]. На всех образцах наблюдаются параллельные следы абразивного износа. Кроме того, на поверхности заметны выступающие частицы с размером до 10 мкм.

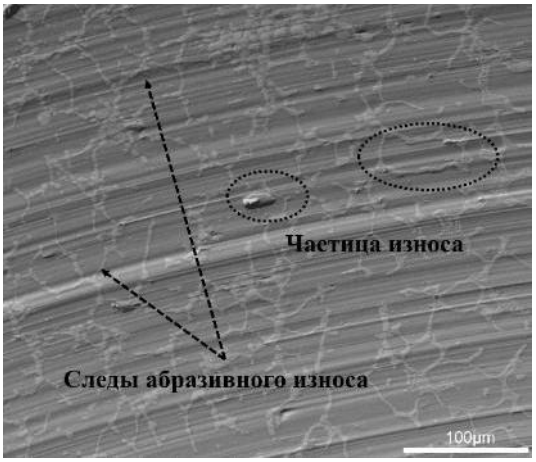
Элементный анализ показал, что это окислившиеся частицы с исходным химическим составом, приближенным к эквиатомному (рисунок 51). Это указывает на то, что износ идет по окислительно-абразивному механизму всей и поверхности сплава, основная площадь которого представлена зернами твердого раствора ОЦК с соответствующим составом компонентов.



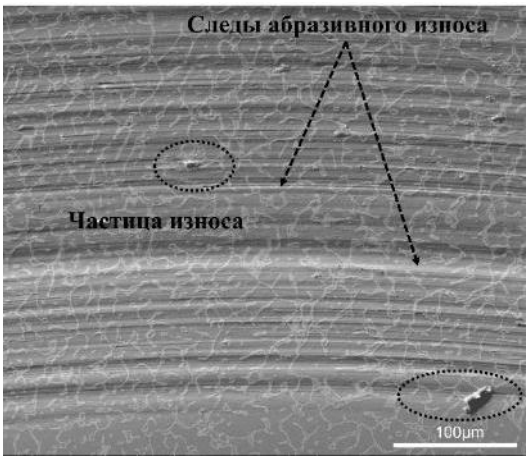
а



б

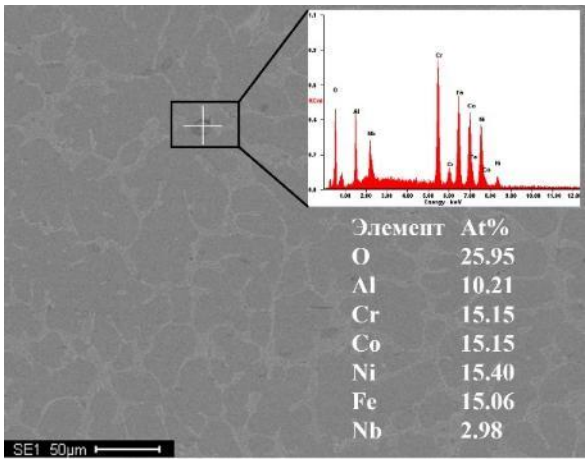


в

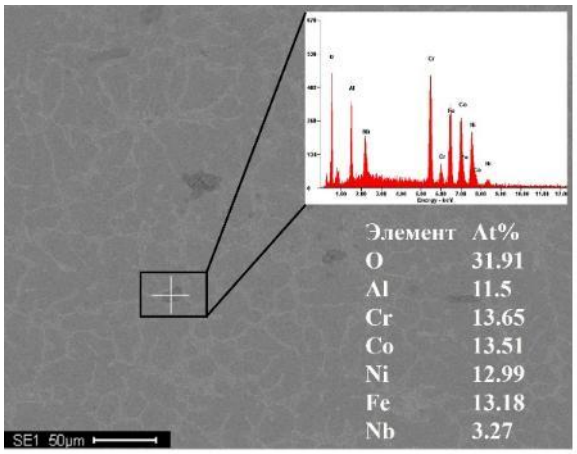


г

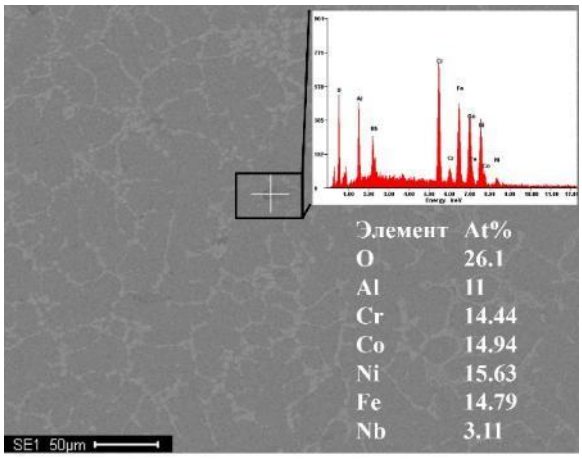
Рисунок 50 – СЭМ-изображения поверхности износа сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ до и после ТО: а – Т30, б – Т900, в – Т1000, г – Т1100



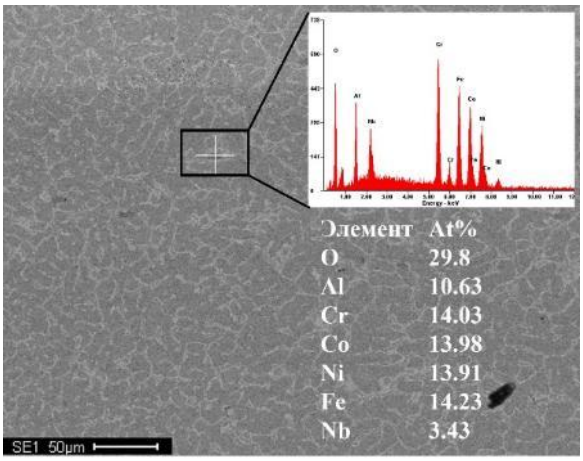
а



б



в



г

Рисунок 51 – СЭМ-изображения поверхности износа сплаваAlCoCrFeNi$Nb_{0.25}$ до и после ТО с указанием элементного состава выступающих частиц: а – Т30, б – Т900, в – Т1000, г – Т1100

В процессе трения поверхность образца окисляется, дисперсные частицы отделяются от поверхности и коагулируют в ходе перемещения. Они вместе с выступами контртела попеременно абразивно изнашивают поверхность. Быстрее это происходит на участках зерен твердого раствора, которые характеризуются большей мягкостью, чем зерна фазы Лавеса. Из-за более высокой твердости зерна фазы Лавеса становятся барьерами на пути движения абразивных частиц, что

заметно на СЭМ-изображении поверхности износа – окисленные частицы тормозятся на эвтектической составляющей сплава. Подобный характер износа показан в работе [126].

Больше всего окисленных частиц наблюдается на поверхности образца Т900. Вероятно, это связано с частичным выкрашиванием в процессе трения из твердого раствора частиц σ-фазы. При этом у данного образца самый высокий коэффициент трения, что вполне логично. Несмотря на большее значение *f*, износостойкость сплава высокая, что обеспечивается максимальными значениям микротвердости из всех исследуемых образцов.

Внешний вид поверхности износа образца Т1100 мало чем отличается от поверхности образца Т1000, однако его износостойкость выше. Это обусловлено отличием как физико-механических характеристик, так и структуры сплава. Во-первых, при ТО с большей температурой формируется измельченная дендритная структура, что создает больше барьеров из прослоек фазы Лавеса на пути абразивных частиц. Во-вторых, за счет большей микротвердости и меньшего модуля упругости складывается большее отношение H/E, что способствует меньшей упругой деформации поверхностного слоя при трении и формированию более низкого значения *f*. В результате образцы исследуемого сплава после термообработки с нагревом до 1100 °C показывают самые высокие триботехнические характеристики по сравнению с образцами, подвергнутыми ТО в других температурных режимах.

На основе полученных результатов можно заключить, что легирование высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi ниобием в молярном отношении 0,25

приводит к стабилизации твердого раствора на основе ОЦК фазы не только в литом состоянии, так и после термической обработки, заключающейся в нагреве до 900 °С, 1000 °С и 1100 °С и охлаждении на воздухе. Термическая обработка приводит к изменению фазового состава сплава и совершенствованию структурных составляющих. При нагреве до 900 °С наряду с уже сформированным твердым раствором и фазой Лавеса в структуре выделяется σ-фаза, повышающая микротвердость сплава, но не обеспечивающая улучшение прочностных свойств в связи со своими низкими пластическими характеристиками. Прочностные характеристики сплава значительно возрастают при термообработке с нагревом до 1000 °С и 1100 °С. При нагреве до 1100 °С вырастает и остаточная деформация. Основными причинами подобного эффекта могут быть превращения, происходящие как в твердом растворе ОЦК фазы (растворение B2 фазы, перестройка субструктуры, увеличение параметра решетки), так и в эвтектике (увеличение доли фазы Лавеса, совершенствование эвтектических ячеек). Установлено, что износ сплава во всех случаях происходит по абразивному механизму продуктами окисления твердого раствора на поверхности трения. С повышением температуры термической обработки коэффициент трения сплава сначала возрастал, а затем снижался. Основной причиной такого изменения является выделение и последующее растворение σ-фазы в интервале температуры 900–1000 °С. Как видно из рисунка 49, при температуре термообработки 1100 °С глубина дорожки износа, объём износа и интенсивность изнашивания материала были минимальными. По сравнению с исходным литым состоянием коэффициент трения снизился на 8 %, и повышает износостойкость сплава на 20 %.

Выводы по главе 5

Режимы охлаждения после термообработки принципиально зависят от метода получения сплава. Для сплавов, полученных МЛ + ИПС оптимальна охлаждение в воде, обеспечивающее гомогенизацию структуры при минимальных временных затратах, для сплавов, полученных дуговой плавкой исходных компонентов с литой структурой, охлаждение на воздухе дает лучшие микроструктуру и механические свойства.

При 1000 °C эволюция структуры сплавов, полученных МЛ + ИПС зависит от времени выдержки. Кратковременная выдержка (20 мин) обеспечивает изменение фазового состава, способствуя формированию твёрдого ОЦК-раствора (Cr, Fe) и подавляя выделение ГЦК-фазы и фазы Лавеса. Достигается оптимальное сочетание свойств: микротвердость 754 ± 16 HV, предел текучести 1868,8 МПа, пластическая деформация 5,4 %.

Nb с мольной долей 0,25 % стабилизирует ОЦК-фазу как в литом (после плавки), так и в термообработанном состоянии. Однако механизм фазовых превращений литых сплавов отличается от сплавов, полученных методом МЛ + ИПС. Расчетная фазовая диаграмма и эксперимент подтверждают выделение σ-фазы при 900 °C, которая повышает твёрдость, но резко снижает пластичность. В интервале 1000–1100 °C образование σ-фазы подавляется, формируется структура ОЦК + фаза Лавеса, а растворение B2-фазы вызывает спинодальный распад, что существенно улучшает комплекс механических свойств ($\sigma_{0.2}$ = 1369,2 ± 34 МПа, ε = 12,3 ± 0,5 %, HV = 572 ± 56), а также обеспечивает снижение коэффициента

трения на 8 % и повышение износостойкости на 20 % по сравнению с исходным литым состоянием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные особенности формирования структуры и свойства высокоэнтропийных сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, полученные с помощью метода механического легирования с последующим плазменным искровым спеканием, и метода дуговой плавки исходных компонентов, установлены зависимости формирования структуры и свойств порошков и сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$, от содержания Nb, определены возможности управления структурно-фазовым состоянием сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученных разными способами после термической обработки, а также обоснованы практические направления применения материалов.

В диссертации решены поставленные задачи и сделаны следующие выводы:

1 Предложены параметры механического легирования (отношение массы шар : порошок = 10 : 1, скорость вращения 300 об/мин, время 40 часов) для получения порошков ВЭС системы $AlCoCrFeNiNb_x$ с близкой к округлой форме и узким распределением частиц по размеру 7–10 мкм и наноразмерной субструктурой, состоящей из основной ОЦК-фазы и фазы Лавеса на участках обогащенных Nb. При этом Nb изменяет характер фазовых превращений при последующем нагреве порошков вплоть до температуры 980 °С, в связи с чем была назначена температура ИПС, равная 1000 °С.

2 Показано, что при получении сплавов $AlCoCrFeNiNb_x$ методом МЛ + ИПС (при T = 1000 °С, P = 50 МПа, t = 15 мин) формируется частично

рекристаллизовавшаяся структура с переходом от исходной мелкозернистой смеси зерен ОЦК-фазы с небольшой долей фазы Лавеса к гетерофазной смеси вновь образованных зерен ГЦК-фазы, фазы Лавеса и остаточной ОЦК-фазы, при этом сплав $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ обладает наилучшими прочностными характеристиками и механическими свойствами ($\sigma_{0.2}$ = 2092,7 ± 71 МПа, $\sigma_в$ = 2393,8 ± 117 МПа, ε = 0,9 ± 0,2 %, HV = 629 ± 28).

3 Установлено, что термическая обработка при T = 1000 °С, t = 20 мин с последующим охлаждением в воде сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$, полученного МЛ + ИПС, за счет выравнивания зернистой структуры, эффективного снятия внутренних напряжений, увеличения объемной доли ОЦК-фазы и снижения доли фазы Лавеса, обеспечивает пятикратное повышение пластичности (ε = 5,4 ± 0,4 %) при сохранении высокого комплекса прочностных свойств ($\sigma_{0.2}$ = 1868,8 ± 53 МПа, HV = 754 ± 16).

4 Установлено, что термическая обработка при T = 1100 °С, t = 1 час с охлаждением на воздухе сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25,}$ полученного дуговой плавкой исходных компонентов, за счет перестройки дендритной субструктуры в сочетании с коагуляцией фазы Лавеса в эвтектике, обеспечивает достижение сбалансированного комплекса механических свойств ($\sigma_{0.2}$ = 1369,2 ± 34 МПа, ε = 12,3 ± 0,5 %, HV = 572 ± 56), что снижает коэффициент трения на 8 % и повышает износостойкость на 20 % по сравнению с исходным литым состоянием.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВЭС – Высокоэнтропийный сплав

МЛ – Механическое легирование

ИПС – Искровое плазменное спекание

ОЦК – Объем-центрированная кубическая решетка

ГЦК – Гранецентрированная кубическая решетка

СЭМ – Сканирующая электронная микроспопия

ЭДС – Энергодисперсионная спектроскопия

КВЭ – Концентрация валентных электронов

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия

σ_B – Предел прочности

$\sigma_{0,2}$ – Условный предел текучести

ε – Относительное укорочение при сжатии

HV – Микротвердость

T – Температура термообработки

t – Время выдержки при термообработке

P – Давление спекания

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Yeh, J. W. High entropy multielement alloys // Patent US2002/0159914 A1. Appl. № 10/134465. Filed 29.04.2002. Publ. 31.10.2002.

2 Yeh, J. W. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2004. – Vol. 6, №. 5. – P. 299.

3 Yeh, J. W. The situation of development of high entropy alloys / J. W. Yeh, R. K. Chen, S. J. Lin // Journal of Industrial Materials. – 2005. – Vol. 22, №. 4. – P. 71–75.

4 Zhang, Y. Non-crystalline and high entropy alloys / Y. Zhang. – Beijing: Science Press, 2012. – 524 c.

5 Senkov, O. N. Refractory high entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle [et al.] // Intermetallics. – 2010. – Vol. 18, №. 9. – P. 1758–1765.

6 Senkov, O. N. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509, №. 20. – P. 6043–6048.

7 Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhý, C. H. Somsen [et al.] // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, №. 15. – P. 5743–5755.

8 Singh, S. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty [et al.] // Acta Materialia. – 2011. – Vol. 59. – P. 182–190.

9 Varalakshmi, S. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi

high entropy alloys by mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. S. Murty // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Т. 527. – №. 4-5. – С. 1027-1030.

10 Varalakshmi, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying / S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B. S. Murty // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Т. 460. – №. 1-2. – С. 253-257.

11 Dolique, V. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis / V. Dolique, A. L. Thomann, P. Brault [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Т. 204. – №. 12-13. – С. 1989-1992.

12 He, Q. F. Design of high-entropy alloy: a perspective from nonideal mixing / Q. F. He, Z. Y. Ding, Y. F. Ye [et al.] // Jom. – 2017. – Vol. 69, №. 11. – P. 2092–2098.

13 Miracle, D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts / D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.

14 Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Vol. 375. – P. 213–218.

15 Tsai, M. H. High-entropy alloys: a critical review / M. H. Tsai, J. W. Yeh // Materials Research Letters. – 2014. – Vol. 2, №. 3. – P. 107–123.

16 Vaidya, M. High-entropy alloys by mechanical alloying: A review / M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, B. S. Murty // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, №. 5. – P. 664–686.

17 Ye, Y. F. High-entropy alloy: challenges and prospects / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu [et al.] // Today. – 2016. – Vol. 19, №. 6. – P. 349–362.

18 Rajendrachari, S. An overview of high-entropy alloys prepared by mechanical alloying followed by the characterization of their microstructure and various properties / S. Rajendrachari // Alloys. – 2022. – T. 1, №. 2. – P. 116–132.

19 Zhang, W. Science and technology in high-entropy alloys / W. Zhang, P. K. Liaw, Y. Zhang // Science China Materials. – 2018. – T. 61, №. 1. – P. 2–22.

20 Kumar, P. On the strength and fracture toughness of an additive manufactured CrCoNi medium-entropy alloy / P. Kumar, M. Michalek, D. H. Cook [et al.] // Acta Materialia. – 2023. – Vol. 258. – P. 119249.

21 Yeh, J. W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J. W. Yeh // JOM. – 2013. – Vol. 65, №. 12. – P. 1759–1771.

22 Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang [et al.] // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93.

23 George, E. P. High-entropy alloys / E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie // Nature Reviews Materials. – 2019. – Vol. 4, №. 8. – P. 515–534.

24 Yeh, J. W. Recent progress in high-entropy alloys / J. W. Yeh // Annales de Chimie Science des Matériaux. – 2006. – Vol. 31, №. 6. – P. 633–648.

25 Otto, F. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys / F. Otto, Y. Yang, H. Bei [et al.] // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, №. 7. – P. 2628–2638.

26 Yeh, J. W. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements / J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong [et al.] // Materials chemistry and physics. – 2007. – Vol. 103, №. 1. – P. 41–46.

27 Wang, W. R. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical

property of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys / W. R. Wang, W. L. Wang, S. C. Wang [et al.] // Intermetallics. – 2012. – Vol. 26. – P. 44–51.

28 Zhang, Y. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin [et al.] // Advanced engineering materials. – 2008. – Т. 10, №. 6. – P. 534–538.

29 Owen, L. R. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy / L. R. Owen, E. J. Pickering, H. Y. Playford [et al.] // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 11–19.

30 Tsai, K. Y. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys / K. Y. Tsai, M. H. Tsai, J. W. Yeh // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, №. 13. – P. 4887–4897.

31 Ranganathan, S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails / S. Ranganathan // Curr. Sci. – 2003. – Vol. 85. – P. 1404–1406.

32 Shi, Y. Corrosion-resistant high-entropy alloys: a review / Y. Shi, B. Yang, P. K. Liaw // Metals. – 2017. – Vol. 7, №. 2. – P. 43.

33 Yadav, D. K. Development of a high strength, low density and corrosion resistant novel $FeCrMoNb_{1.5}Ti_{0.5}$ complex concentrated alloy / D. K. Yadav, Y. Shadangi, S. D. Yadav [et al.] // Materials Today Communications. – 2023. – Vol. 35. – P. 105521.

34 Shi, Y. Homogenization of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys with improved corrosion resistance / Y. Shi, L. Collins, R. Feng [et al.] // Corrosion Science. – 2018. – Vol. 133. – P. 120–131.

35 Babaremu, K. O. Mechanical, corrosion resistance properties and various applications of titanium and its alloys: a review / K. O. Babaremu, T. C. Jen, P. O. Oladijo [et al.] // Revue des composites et des matériaux avancés. – 2022. – Vol. 32, №. 1. – P. 11.

36 Cao, B. X. Refractory alloying additions on the thermal stability and mechanical properties of high-entropy alloys / B. X. Cao, T. Yang, L. Fan [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 797. – P. 140020.

37 Cui, D. Unraveling microstructure and mechanical response of an additively manufactured refractory TiVHfNbMo high-entropy alloy / D. Cui, B. Guo, Z. Yang [et al.] // Additive Manufacturing. – 2024. – Vol. 84. – P. 104126.

38 Yang, X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 132, №. 2–3. – P. 233–238.

39 Guo, S. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu [et al.] // Journal of applied physics. – 2011. – Vol. 109, №. 10.

40 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. – T. 21, №. 6. – P. 433–446.

41 Zhang, W. T. Frontiers in high entropy alloys and high entropy functional materials / W. T. Zhang, X. Q. Wang, F. Q. Zhang [et al.] // Rare Metals. – 2024. – T. 43, №. 10. – P. 4639–4776.

42 Tamta, K. Grain refinement of cast alloys: A review / K. Tamta, D. B. Karunakar // Int. J. Mech. Eng. Robot. Res. – 2014. – Vol. 1. – P. 199–212.

43 Pan, B. Effect of Nb, Ti, and V on wear resistance and electrochemical corrosion resistance of $AlCoCrNiM_x$ (M= Nb, Ti, V) high-entropy alloys / B. Pan, X. Xu, J. Yang [et al.] // Materials Today Communications. – 2024. – Vol. 39. – P. 109314.

44 Suryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Suryanarayana // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46, №. 1–2. – P. 1–184.

45 Munir, Z. A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method / Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41, №. 3. – P. 763–777.

46 Suryanarayana, C. Mechanical alloying: a critical review / C. Suryanarayana // Materials Research Letters. – 2022. – Vol. 10, №. 10. – P. 619–647.

47 Liu, J. Research and development status of laser cladding on magnesium alloys: A review / J. Liu, H. Yu, C. Chen [et al.] // Optics and Lasers in Engineering. – 2017. – Vol. 93. – P. 195–210.

48 Jiang, H. Synthesis and characterization of $AlCoCrFeNiNb_x$ high-entropy alloy coatings by laser cladding / H. Jiang, K. Han, D. Li [et al.] // Crystals. – 2019. – Vol. 9, №. 1. – P. 56.

49 Nutor, R. K. Phase selection, lattice distortions, and mechanical properties in high-entropy alloys / R. K. Nutor, Q. Cao, X. Wang [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2020. – Vol. 22, №. 11. – P. 2000466.

50 Liu, F. Recent progress with BCC-structured high-entropy alloys / F. Liu, P. K. Liaw, Y. Zhang // Metals. – 2022. – Vol. 12, №. 3. – P. 501.

51 Gromov, V. E. Structure and properties of high-entropy alloys / V. E. Gromov, S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov [et al.] // Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2021. – C. 110.

52 Choudhuri, D. Change in the primary solidification phase from FCC to BCC-

based B2 in high entropy or complex concentrated alloys / D. Choudhuri, B. Gwalani, S. Gorsse [et al.] // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 127. – P. 186–190.

53 Gao, X. Microstructural origins of high strength and high ductility in an $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy / X. Gao, Y. Lu, B. Zhang [et al.] // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 141. – P. 59–66.

54 Tokarewicz, M. Review of recent research on AlCoCrFeNi high-entropy alloy / M. Tokarewicz, M. Grądzka-Dahlke // Metals. – 2021. – Vol. 11, №. 8. – P. 1302.

55 Yurchenko, N. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys / N. Yurchenko, N. Stepanov, G. Salishchev // Materials Science and Technology. – 2017. – Vol. 33, №. 1. – P. 17–22.

56 Qin, G. CoCrFeMnNi high-entropy alloys reinforced with Laves phase by adding Nb and Ti elements / G. Qin, Z. Li, R. Chen [et al.] // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, №. 6. – P. 1011–1020.

57 Soni, V. K. Effect of alloying elements, phases and heat treatments on properties of high-entropy alloys: a review / V. K. Soni, A. K. Sinha // Transactions of the Indian Institute of Metals. – 2023. – Vol. 76, №. 4. – P. 897–914.

58 He, F. Designing eutectic high entropy alloys of $CoCrFeNiNb_x$ / F. He, Z. Wang, P. Cheng [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 656. – P. 284–289.

59 He, F. Stability of lamellar structures in $CoCrFeNiNb_x$ eutectic high entropy alloys at elevated temperatures / F. He, Z. Wang, X. Shang [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 104. – P. 259–264.

60 Chanda, B. Composition dependence on the evolution of nanoeutectic in

$CoCrFeNiNb_x$ (0.45≤ x≤ 0.65) high entropy alloys / B. Chanda, J. Das // Advanced Engineering Materials. – 2018. – Vol. 20, №. 4. – P. 1700908.

61 Xu, Z. Atomic-scale investigation of the synergistic impact of Mo and Nb addition on enhancing the performance of laser cladding FeCoCrNi-based high entropy alloy coatings / Z. Xu, Y. Hou, G. Li // Surface and Coatings Technology. – 2024. – Vol. 490. – P. 131162.

62 Lyu, P. Microstructure and properties of $AlCoCrFeNiNb_x$ (x= 0, 0.1 and 0.5) high-entropy alloys enhanced by laser remelting / P. Lyu, H. Yuan, F. Ge [et al.] // Materials Characterization. – 2023. – Vol. 199. – P. 112784.

63 Zhou, Y. Effect of Nb on the high-temperature oxidation properties of AlCoCrFeNi HEAs / Y. Zhou, J. Ma, W. Peng [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – P. 182435.

64 Zhang, Y. Multiple-Phase High-Entropy Materials / Y. Zhang, S. Zhou // High-Entropy Materials. – CRC Press, 2023. – P. 49–67.

65 Ковалевская, Ж. Влияние термической обработки на строение и свойства высокоэнтропийного сплава $AlCoCrFeNiNb_{0.25}$ / Ж. Ковалевская, Ю. Лю // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2025. – Т. 27, №. 3. – С. 137–150.

66 Rahul, M. R. Effect of niobium addition in $FeCoNiCuNb_x$ high-entropy alloys / M. R. Rahul, S. Samal, G. Phanikumar // Journal of Materials Research. – 2019. – Vol. 34, №. 5. – P. 700–708.

67 Zhao, M. Effect of Nb content on the properties of $Al_{0.1}CoCrFeNi$ high-entropy alloy / M. Zhao, L. Huang, K. Zhang [et al.] // Journal of Materials Research and

Technology. – 2025.

68 Li, X. Corrosion behaviors of $CrFeNiNb_x$ medium entropy alloys with hypereutectic and hypoeutectic structures / X. Li, G. Zhang, N. Lei [et al.] // Materials Today Communications. – 2023. – Vol. 35. – P. 106153.

69 Lee, W. H. Microstructures and mechanical properties of $CrFeNi_2Nb_x$ eutectic multicomponent alloys / W. H. Lee, Y. Oh, M. G. Jo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 860. – P. 158502.

70 Hong, J. Effect of Nb content on the microstructure and mechanical properties of $CoCrNiNb_x$ high-entropy alloy / J. Hong, S. Li, L. Zhang [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2024. – Т 2760, №. 1. – P. 012010.

71 Dalan, F. C. Effect of Nb and Ti additions on microstructure, hardness and wear properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy / F. C. Dalan, A. S. Da Silva Sobrinho, R. K. Nishihora [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1010. – P. 177117.

72 Chen, W. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a $FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7}$ high entropy alloy / W. Chen, Z. Fu, S. Fang [et al.] // Materials & Design. – 2013. – Vol. 51. – P. 854–860.

73 Kratochvíl, P. The role of the preparation route on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy / P. Kratochvíl, F. Průša, H. Thürlová [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 30. – P. 4248–4260.

74 Yue, Y. Nano-fiber-structured Cantor alloy films prepared by sputtering / Y. Yue, X. Yan, Y. Zhang // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol.

21. – P. 1120–1127.

75 Wang, W. R. Phases, microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys at elevated temperatures / W. R. Wang, W. L. Wang, J. W. Yeh // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 589. – P. 143–152.

76 Gu, X. H. Optimizing corrosion resistance of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloys via heat treatment / X. H. Gu, Q. Y. Huang, J. B. Chen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 968. – P. 172091.

77 Shang, G. Effect of heat treatment on the microstructure and nanoindentation behavior of AlCoCrFeNi high entropy alloy / G. Shang, Z. Z. Liu, J. Fan [et al.] // Intermetallics. – 2024. – Vol. 169. – P. 108302.

78 Zhang, X. The phase composition characteristics of AlCoCrFeNi high entropy alloy heat-treated by simple normalizing treatment and its effects on mechanical properties / X. Zhang, L. Liu, K. Yao [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 926. – P. 166896.

79 Faraji, A. Microstructure, wear performance, and mechanical properties of spark plasma-sintered AlCoCrFeNi high-entropy alloy after heat treatment / A. Faraji, M. Farvizi, T. Ebadzadeh [et al.] // Intermetallics. – 2022. – Vol. 149. – P. 107656.

80 Li, B. Microstructure and friction properties of $AlCrTiVNb_x$ high-entropy alloys via annealing manufactured by vacuum arc melting / B. Li, Z. Zhang, X. Luo [et al.] // Materials. – 2024. – Vol. 17, №. 4. – P. 812.

81 Dong, Y. The thermal stability, phase precipitation and tribological behavior of $AlCoCrFeNb_{0.4}Ni_{2.1}$ multiphase high entropy alloy under heat treatment / Y. Dong, Z. Cai, J. Hu [et al.] // Materials Characterization. – 2025. – Vol. 225. – P. 115120.

82 Moravčík, I. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ high entropy alloy / I. Moravčík, J. Čížek, P. Gavendová [et al.] // Materials Letters. – 2016. – Vol. 174. – P. 53–56.

83 Guo, W. H. Effects of heat treatment on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ high-entropy alloy / W. H. Guo, J. Li, M. Qi [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 884. – P. 161026.

84 Daoud, H. M. High-temperature tensile strength of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ compositionally complex alloy (high-entropy alloy) / H. M. Daoud, A. M. Manzoni, N. Wanderka [et al.] // Jom. – 2015. – Vol. 67, №. 10. – P. 2271–2277.

85 Saunders, N. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide / N. Saunders, A. P. Miodownik (eds.). – Elsevier, 1998. – Vol. 1.

86 King, D. J. M. Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys / D. J. M. King, S. C. Middleburgh, A. G. McGregor [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 104. – P. 172–179.

87 Zhang, Y. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys / Y. Zhang, X. Yang, P. K. Liaw // Jom. – 2012. – Vol. 64, №. 7. – P. 830–838.

88 Senkov, O. N. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases / O. N. Senkov, J. D. Miller, D. B. Miracle [et al.] // Nature communications. – 2015. – Vol. 6, №. 1. – P. 6529.

89 Zhang, Y. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys / Y. Zhang, G. M. Stocks, K. Jin [et al.] // Nature communications. – 2015. – Vol. 6, №. 1. – P. 8736.

90 Gorsse, S. Current and emerging practices of CALPHAD toward the

development of high entropy alloys and complex concentrated alloys / S. Gorsse, F. Tancret // Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 33, №. 19. – P. 2899–2923.

91 Zhang, C. Understanding phase stability of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys / C. Zhang, F. Zhang, H. Diao [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 109. – P. 425–433.

92 Churyumov, A. Yu. Effect of Nb Addition on Microstructure and Thermal and Mechanical Properties of Fe-Co-Ni-Cu-Cr Multiprincipal-Element (High-Entropy) Alloys in As-Cast and Heat-Treated State: Churyumov, Pozdniakov, Bazlov, Mao, Polkin, and Louzguine-Luzgin / A. Yu. Churyumov, A. V. Pozdniakov, A. I. Bazlov [et al.] // Jom. – 2019. – Vol. 71, №. 10. – P. 3481–3489.

93 Sha, J. Si-Assisted Solidification Path and Microstructure Control of 7075 Aluminum Alloy with Improved Mechanical Properties by Selective Laser Melting / J. Sha, M. Li, L. Yang [et al.] // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2022. – Vol. 35, №. 9. – P. 1424–1438.

94 Tsai M. H. Physical properties of high entropy alloys / M.H. Tsai //Entropy. – 2013. – Т. 15, №. 12. – С. 5338-5345.

95 Lin, D. Enhancing plasticity in laser additive manufactured high-entropy alloys: the combined effect of thermal cycle induced dissolution and twinning / D. Lin, J. Hu, M. Liu [et al.] // Additive Manufacturing. – 2024. – Vol. 93. – P. 104427.

96 Zhang, A. J. Tribological properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy at elevated temperature / A. J. Zhang, J. S. Han, B. Su [et al.] // Tribology. – 2017. – Vol. 37, №. 6. – P. 776–783.

97 He, B. The phase evolution and property of $FeCoCrNiAlTi_x$ high-entropy

alloying coatings on Q253 via laser cladding / B. He, N. Zhang, D. Lin [et al.] // Coatings. – 2017. – Vol. 7, №. 10. – P. 157.

98 Arun, S. Effect of additional alloying elements on microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy system: a comprehensive review / S. Arun, N. Radhika, B. Saleh // Metals and Materials International. – 2025. – Vol. 31, №. 2. – P. 285–324.

99 Wang, Z. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in $Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr_6$ high entropy alloys / Z. Wang, I. Baker, Z. Cai [et al.] // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 120. – P. 228–239.

100 Seol, J. B. Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys / J. B. Seol, J. W. Bae, Z. Li [et al.] // Acta Materialia. – 2018. – Vol. 151. – P. 366–376.

101 Allred, A. L. Electronegativity values from thermochemical data / A. L. Allred // Journal of inorganic and nuclear chemistry. – 1961. – T. 17, №. 3–4. – P. 215–221.

102 Chen, Y. L. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system / Y. L. Chen, Y. H. Hu, C. A. Hsieh [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2009. – Vol. 481, №. 1–2. – P. 768–775.

103 Koundinya, N. T. B. N. Phase evolution and thermal analysis of nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high entropy alloy produced by mechanical alloying / N. T. B. N. Koundinya, C. Sajith Babu, K. Sivaprasad [et al.] // Journal of materials engineering and performance. – 2013. – Vol. 22, №. 10. – P. 3077–3084.

104 Chen, Z. P. Design and experimental investigation of the high-entropy alloys AlCrFeNiCu and AlCrFeNbMo / Z. P. Chen, X. N. Ren, P. Wang [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 26. – P. 3118–3135.

105 Нестерова, Е. Д. Микроплазменное напыление функциональных покрытий из механически синтезированных композиционных порошков эквиатомной системы AlNiCoFeCr / Е. Д. Нестерова, Т. И. Бобкова, М. Е. Гошкодеря [et al.] // Вопросы материаловедения. – 2025. – №. 1 (121). – С. 24–39.

106 Sunkari, U. Effect of niobium alloying on the microstructure, phase stability and mechanical properties of $CoCrFeNi_{2.1}Nb_x$ high entropy alloys: Experimentation and thermodynamic modeling / U. Sunkari, S. R. Reddy, K. S. Athira [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 793. – P. 139897.

107 Ma, S. G. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy / S. G. Ma, Y. Zhang // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Vol. 532. – P. 480–486.

108 Shivam, V. Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy / V. Shivam, J. Basu, V. K. Pandey [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2018. – Vol. 29, №. 9. – P. 2221–2230.

109 Saviot, A. Phase and microstructure formation during reactive spark plasma sintering of $Al_xCoCrFeNi$ (x= 0.3 and 1) high entropy alloys / A. Saviot, P. Sallamand, J. P. Monchoux [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 32. – P. 3047–3059.

110 Wei, L. Phase, microstructure and mechanical properties evaluation of AlCoCrFeNi high-entropy alloy during mechanical ball milling / L. Wei, X. Liu, Y. Gao [et al.] // Intermetallics. – 2021. – Vol. 138. – P. 107310.

111 Zhang, L. Evolution of the microstructure and mechanical properties of a sigma-hardened high-entropy alloy at different annealing temperatures / L. Zhang, L.

Zhang, H. Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2022. – Vol. 831. – P. 142140.

112 Rogal, Ł. Microstructure and mechanical properties of Al–Co–Cr–Fe–Ni base high entropy alloys obtained using powder metallurgy / Ł. Rogal, Z. Szklarz, P. Bobrowski [et al.] // Metals and Materials International. – 2019. – Vol. 25, №. 4. – P. 930–945.

113 Mohanty, S. Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties / S. Mohanty, T. N. Maity, S. Mukhopadhyay [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 679. – P. 299–313.

114 Ogura, M. Structure of the high-entropy alloy $Al_xCrFeCoNi$: FCC versus BCC / M. Ogura, T. Fukushima, R. Zeller [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2017. – Vol. 715. – P. 454–459.

115 Guyon, J. Effect of powder state on spark plasma sintering of TiAl alloys / J. Guyon, A. Hazotte, J. P. Monchoux [et al.] // Intermetallics. – 2013. – Vol. 34. – P. 94–100.

116 Ji, W. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy / W. Ji, Z. Fu, W. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 589. – P. 61–66.

117 Лю, Ю. Исследование микроструктуры и свойств высокоэнтропийного сплава $AlFeCoCrNiNb_x$, полученного методом механического легирования и искрового плазменного спекания / Ю. Лю, Ж. Г. Ковалевская, Ц. Хуан [et al.] // Obrabotka Metallov/Metal Working and Material Science. – 2026. – Т. 28, №. 2. – С.

243–263.

118 Chen, Z. Effect of Nb on Laves Phase Formation and Wear Resistance in Laser-Cladding CrFeNi Medium-Entropy Alloy Coatings / Z. Chen, F. Luo, H. Jin [et al.] // Coatings. – 2025. – Vol. 15, №. 6. – P. 667.

119 Hsu, C. Y. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC $CuCoNiCrAl_{0.5}Fe$ alloy with boron addition / C. Y. Hsu, J. W. Yeh, S. K. Chen [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2004. – Vol. 35, №. 5. – P. 1465–1469.

120 Zhang, M. Effect of Nb content on thermal stability, mechanical and corrosion behaviors of hypoeutectic $CoCrFeNiNb_x$ high-entropy alloys / M. Zhang, L. Zhang, P. K. Liaw [et al.] // Journal of Materials Research. – 2018. – Vol. 33, №. 19. – P. 3276–3286.

121 Wang, Y. P. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy / Y. P. Wang, B. S. Li, M. X. Ren [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 491, №. 1–2. – P. 154–158.

122 Munitz, A. Heat treatment impacts the micro-structure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy / A. Munitz, S. Salhov, S. Hayun [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 683. – P. 221–230.

123 Cheng, J. B. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings / J. B. Cheng, X. B. Liang, B. S. Xu // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 240. – P. 184–190.

124 Leyland, A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings / A. Leyland, A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177. – P. 317–324.

125 Li, Q. Effects of Nb additions on the microstructure and tribological properties

of $Al_{0.25}CrFeNi_{1.75}$ high-entropy alloy / Q. Li, S. Lv, X. Hu [et al.] // Intermetallics. – 2022. – Vol. 151. – P. 107715.

126 Jiang, H. Effect of niobium on microstructure and properties of the CoCrFeNbxNi high entropy alloys / H. Jiang, L. Jiang, D. Qiao [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2017. – Vol. 33, №. 7. – P. 712–717.

Приложения

Документы об использовании результатов диссертации

Приложение А – Акт 1

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, https://tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303,
Company Number: 1027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.+7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, https://tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по образовательной деятельности НИ ТПУ
_____ Соловьев М.А.
« » _____ 2026 г.

АКТ
об использовании результатов Лю Юаньсюнь представленных в диссертации «Влияние способа получения и термообработки на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCoCrFeNiNbx» в учебном процессе ТПУ

Настоящим подтверждается, что результаты диссертации Лю Юаньсюнь используются в учебном процессе в Отделении материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета при преподавании дисциплины «Актуальное материаловедение» основной образовательной программы «Передовые материалы в нефтегазовой и нефтехимической отраслях» по направлению 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов.

Директор Инженерной школы новых производственных технологий
_____ Оствальд Роман Вячеславович

Заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры Отделения Материаловедения инженерной школы новых производственных технологий
_____ Никитин Дмитрий Сергеевич

Приложение Б – Акт 2

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, https://tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303,
Company Number: 1027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.:+7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, https://tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по образовательной деятельности НИ ТПУ
_____ Соловьев М.А.
« » _____ 2026 г.

АКТ
об использовании результатов Лю Юаньсюнь представленных в диссертации «Влияние способа получения и термообработки на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCoCrFeNiNbx» в учебном процессе ТПУ

Настоящим подтверждается, что результаты диссертации Лю Юаньсюнь используются в учебном процессе в Отделении материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета совместно с Шэньянским политехническим университетом при подготовке дисциплины «Инженерия конструкционных материалов» основной образовательной программы «Материаловедение и технологии материалов в машиностроении» по направлению 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов.

Директор Инженерной школы новых производственных технологий
_____ Оствальд Роман Вячеславович

Заведующий кафедрой – руководитель отделения на правах кафедры Отделения Материаловедения инженерной школы новых производственных технологий
_____ Никитин Дмитрий Сергеевич

Приложение В – Акт 3

TOMSK POLYTECHNIC UNIVERSITY
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, https://tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303,
Company Number: 1027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.:+7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс +7-3822-606444, https://tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке и
стратегическим проектам НИ ТПУ
_____ А. С. Гоголев
«__» _____ 2026

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Лю Юаньсюнь «Влияние способа получения и термообработки на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCoCrFeNiNb$_x$»

Настоящим подтверждается, что результаты диссертационной работы Лю Юаньсюнь использованы в научно-производственной лаборатории «Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий» ИШНПТ ТПУ при разработке технологии нанесения покрытий по проекту «Взаимодействие высокоэнтропийных сплавов с высокоинтенсивными ионными потоками» №25-49-00169.

В рамках совместных исследований, результаты которых отражены в 4 публикациях, установлено, что разработанный сплав системы AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$, полученный методом механического легирования с последующим искровым плазменным спеканием, продемонстрировал требуемый комплекс физико-механических свойств и был признан перспективным материалом для изготовления мишеней.

Изготовленные из исследованного сплава мишени были применены для осаждение тонких пленок методом магнетронного распыления. Полученные пленки характеризуются: высокой адгезионной прочностью и плотной однородной структурой; высокими значениями микротвердости; повышенной износостойкостью; термической стабильностью.

Достигнутые характеристики позволяют рассматривать данные пленки в качестве перспективных для защиты поверхностей деталей, работающих в условиях трения скольжения и абразивного износа, а также для применения в узлах, эксплуатируемых при повышенных температурах.

Директор Инженерной школы новых производственных технологий
_____ Оствальд Роман Вячеславович

Заведующий лабораторией «Импульсно-пучковых, электроразрядных и плазменных технологий» Инженерной школы новых производственных технологий, д.т.н, профессор
_____ Ремнев Геннадий Ефимович

Приложение Г – Акт 4

ПРОМЫШЛЕННАЯМЕХАНИК

Общество с ограниченной ответственностью

Юридический адрес: 634055, Томская область, г. Томск, проспект Развития, д. 3, пом. 105;
тел. 8-906-947-50-44; ИНН 7017347451; КПП 701701001;
р/сч 40702810823010000442 в Филиале «Новосибирский» АО «Альфа-Банк» г. Новосибирск,
БИК 045004774, к/сч 30101810600000000774

Утверждаю
Директор ООО
«Промышленная механика»
А.Ю. Арляпов

АКТ
о внедрении результатов исследований Лю Юаньсюнь представленных в диссертации «Влияние способа получения и термообработки на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов AlCoCrFeNiNb$_x$»

Высокоэнтропийные сплавы системы AlCoCrFeNi являются перспективным материалом для нанесения газотермическими способами защитных и упрочняющих слоев на поверхность деталей.

Полученные в работе Лю Юаньсюнь механическим легированием порошки высокоэнстропийного сплава AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$ были использованы для формирования покрытий с помощью модульной системы горелки CDS8000 Castolin Eutectic – универсального ацетилено-кислородного оборудования для газопламенного порошкового напыления и наплавки. Широкий диапазон изменяемых параметров модульной системы обеспечил назначение требуемых для сплава AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$ режимов напыления.

Нанесение порошка сплава AlCoCrFeNiNb$_{0.25}$ газопламенным методом для восстановления изношенных шеек валов под сальниковые и манжетные уплотнения является эффективным методом их ремонта, исключает термические поводки и обеспечивает необходимые свойства покрытия. Полученное покрытие имеет коррозионную стойкость и высокую твердость 658 HV, что соответствует заявленным требованиям.

Директор ООО «Промышленная механика»
Арляпов Алексей Юрьевич