



Оригинальная статья

УДК 620.18

DOI 10.17073/0368-0797-2022-8-539-547

<https://fermet.misis.ru/jour/article/view/2365>

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ОТЖИГЕ ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $Al_{0.3}CoCrFeNi$

И. В. Иванов¹, К. И. Эмурлаев¹, К. Э. Купер²,
Д. Э. Сафарова¹, И. А. Батаев¹

¹ Новосибирский государственный технический университет (Россия, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20)

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Россия, 630090, Новосибирск, ул. Лаврентьева, 5)

Аннотация. В работе рассматриваются особенности структурных преобразований при отжиге высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$. Полученные методом аргодуговой плавки слитки были подвергнуты холодной прокатке со степенью обжатия 50 %. Заготовки отжигались в печи в течение 4 часов при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Полученные по описанной методике образцы исследовали с использованием методов дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме на просвет и дифракции обратно рассеянных электронов. Результаты свидетельствуют о том, что вплоть до температуры 600 °С структура сплавов представлена одной фазой с гранецентрированной кубической решеткой. При отжиге сплавов при температурах 800 и 1000 °С фазовый состав характеризуется наличием двух фаз: разупорядоченной фазы с гранецентрированной кубической решеткой и упорядоченной фазой с примитивной кубической решеткой. При температурах выше 800 °С отжиг сплавов сопровождается развитием рекристаллизационных процессов. Было выявлено, что после отжига при 800 °С относительная доля микрорезонансов, характеризующихся межузловой разориентировкой более 10°, составила 20 %, а после отжига при 1000 °С – 65 %. Микротвердость исследуемых образцов повышается при росте температуры до 600 °С и снижается при дальнейшем росте температуры. Анализ ширины дифракционных максимумов с использованием методов профильного анализа дифрактограмм свидетельствует о росте искажений кристаллической решетки разупорядоченной фазы. Подобное поведение может быть связано с выделением наноразмерных включений в матрице основной фазы.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, сплав $Al_{0.3}CoCrFeNi$, холодная прокатка, отжиг, рекристаллизация, микротвердость, дифракция обратно рассеянных электронов, дифракция синхротронного рентгеновского излучения

Финансирование: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-73-10215 «In-situ исследование эволюции дислокационной структуры пластически деформированных высокоэнтропийных сплавов в условиях действия высоких давлений и температур с применением синхротронного излучения». Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

Для цитирования: Иванов И.В., Эмурлаев К.И., Купер К.Э., Сафарова Д.Э., Батаев И.А. Структурные преобразования при отжиге холоднодеформированного высокоэнтропийного сплава $Al_{0.3}CoCrFeNi$ // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65. № 8. С. 539–547.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-539-547>

Original article

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS DURING ANNEALING OF COLD-WORKED HIGH-ENTROPY ALLOY $Al_{0.3}CoCrFeNi$

I. V. Ivanov¹, K. I. Emurlaev¹, K. E. Kuper²,
D. E. Safarova¹, I. A. Bataev¹

¹ Novosibirsk State Technical University (20 K. Marksa Ave., Novosibirsk 630073, Russian Federation)

² Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (5 Lavrent'eva Str., Novosibirsk 630090, Russian Federation)

Abstract. The paper considers the features of structural transformations during annealing of the high-entropy alloy $Al_{0.3}CoCrFeNi$. The ingots obtained by argon arc melting were subjected to cold rolling with a compression ratio of 50 %. The produced workpieces were annealed in the furnace for 4 hours at temperatures of 200, 400, 600, 800 and 1000 °C. The samples obtained by the described technique were examined using the methods of synchrotron

X-ray diffraction in the lumen mode and diffraction of backscattered electrons. The research data indicate that up to a temperature of 600 °C, the structure of the alloys is represented by a single phase with a face-centered cubic lattice. When annealing alloys at temperatures of 800 and 1000 °C, the phase composition is characterized by the presence of two phases: a disordered phase with a face-centered cubic lattice and an ordered phase with a primitive cubic lattice. At temperatures above 800 °C, the burning of alloys is accompanied by development of recrystallization processes. It was found that after annealing at 800 °C, the relative proportion of micro-volumes characterized by inter-angular misorientation of more than 10° was 20 %, and after annealing at 1000 °C – 65 %. Microhardness of the studied samples increases with an increase in temperature up to 600 °C and decreases with a further increase in temperature. Analysis of the width of diffraction maxima using the methods of profile analysis of diffractograms indicates an increase in distortions of the crystal lattice of the ordered phase. This behavior may be associated with the release of nanoscale inclusions in the matrix of the main phase.

Keywords: high-entropy alloys, $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, cold rolling, annealing, recrystallization, microhardness, electron backscatter diffraction, synchrotron X-ray diffraction

Funding: The work was supported by the Russian Science Foundation within the research project No. 20-73-10215 “In-situ study of evolution of the dislocation structure of plastically deformed high-entropy alloys under high-pressures and temperatures using synchrotron radiation”. The research was conducted on the equipment of the Collective Use Center “Structure, mechanical and physical properties of materials”.

For citation: Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Kuper K.E., Safarova D.E., Bataev I.A. Structural transformations during annealing of cold-worked high-entropy alloy $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2022, vol. 65, no. 8, pp. 539–547. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-8-539-547>

ВВЕДЕНИЕ

Концепция разработки высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) как уникальных материалов, обладающих рядом преимуществ по сравнению с классическими материалами, началась с работ J.W. Yeh с соавторами [1] и В. Cantor с соавторами [2]. Как правило, ВЭС представляют собой твердые растворы на основе объемно-центрированной кубической (ОЦК) или граничноцентрированной кубической (ГЦК) решеток [3, 4]. В то же время для кристаллической структуры некоторых ВЭС характерна гексагональная плотнейшая упаковка атомов (ГПУ) [5]. Сообщается, что высокоэнтропийные сплавы с ГЦК структурой обладают высоким уровнем пластичности и низким пределом прочности, в то время как ОЦК сплавы характеризуются более высокой прочностью и относительно низкой пластичностью [6].

Среди всех высокоэнтропийных сплавов отдельное место занимают сплавы системы $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ [7 – 11]. В зависимости от содержания алюминия эти сплавы являются однофазными и находятся как в ГЦК, так и ОЦК-структурном состоянии, либо представляют собой смесь ОЦК и ГЦК-фаз. От содержания алюминия зависит также и термическая стабильность фаз, входящих в состав сплавов этой системы. Согласно данным работы [12] в зависимости от содержания алюминия сплавы типа $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ можно разделить на четыре группы: $x = 0 \div 0,3$ (ГЦК структура); $x = 0,5 \div 0,7$ (смесь ГЦК и ОЦК фаз); $x = 0,9 \div 1,2$ (ОЦК структура при температуре меньше 600 °C или смесь фаз при температуре больше 600 °C); $x = 1,5 \div 1,8$ (ОЦК структура). Одной из особенностей сплавов системы $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ является возможность формирования интерметаллида FeCr (σ -фаза) и упорядоченных фаз, обладающих примитивной кубической решеткой (пространственная группа симметрии $Pm\bar{3}m$). Следует отметить, что образование данных фаз происходит при повышении температуры системы и напрямую связано с элементарным составом высокоэнтропийного сплава. Так, согласно работе [12]

σ -фаза возникает только в сплавах с содержанием алюминия $x = 0,9 \div 1,2$ при температуре 600 °C. В то же время образование упорядоченной фазы происходит в более широком интервале концентраций алюминия ($x = 0,5 \div 1,8$). Температура появления этой фазы также связана с содержанием алюминия в сплаве.

По ряду причин сплав $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ привлекает особое внимание специалистов, изучающих высокоэнтропийные сплавы аналогичного типа. Во-первых, для этого сплава характерна высокая температурная стабильность. Согласно ряду исследований [13, 14] вплоть до 700 °C данный сплав является однофазным. Причем из-за наличия эффекта замедленной диффузии, характерного для ВЭС, длительная выдержка при повышенных температурах не сопровождается быстрой рекристаллизацией данного сплава. Во-вторых, анализируемый ВЭС не претерпевает фазовых переходов вплоть до давлений, близких к 60 ГПа [15]. В сочетании с высокими стойкостью к окислению [16] и сопротивлением динамическим нагрузкам [17] отмеченные обстоятельства делают его перспективным для самых различных приложений. В то же время недостатками сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ являются относительно низкие прочность и твердость. Эти свойства могут быть улучшены путем сочетания методов пластической деформации и термической обработки. Например, в работах [13, 18] было показано, что холодная пластическая деформация и последующий высокотемпературный отжиг обеспечивают высокие значения предела прочности и предела текучести данного ВЭС. Ковка в горячем состоянии также сопровождается повышением прочностных характеристик сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ [19]. Следует, однако, подчеркнуть малый объем информации в литературных источниках о фазовом составе и механических свойствах сплава при низких температурах отжига.

В рамках настоящей работы представлены результаты исследования структуры и механических свойств сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после прокатки в холодном состоянии и последующего отжига в диапазоне тем-

ператур от 200 до 1000 °С. Для оценки структурного состояния материалов были использованы подходы, основанные на дифракции обратно рассеянных электронов и дифракции синхротронного рентгеновского излучения.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Объектами исследования являлись слитки высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$, полученные методом дугового переплава технически чистых одноэлементных материалов и подвергнутые пластической деформации методом холодной прокатки. Выплавку материалов выполняли в печи Böhler ArcMelter AM. В процессе переплава слиток находился в медном водоохлаждаемом тигле. С целью обеспечения гомогенности слитки сплава подвергали пятикратной переплавке. Элементный состав полученных материалов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO50 XVP и энергодисперсионного детектора X-Act (Oxford Instruments). Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что отклонение элементного состава от номинального не превышало 0,8 % (ат.).

После оценки химического состава из слитков вырезали образцы для деформации методом холодной прокатки. Степень обжатия образцов в валках составляла 50 %. Пластически деформированные образцы в течение 4 ч отжигали при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С. Путем вакуумного отжига литого (недеформированного) сплава в течение 24 ч при температуре 400 °С был получен образец, который при выполнении профильного анализа дифракционных картин использовали в качестве стандарта для учета инструментального вклада.

Таким образом, в работе исследовали образцы из сплава $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$, находящегося в следующих состояниях: после литья (1), после холодной прокатки на 50 % (2), а также после холодной прокатки на 50 % в сочетании с отжигом в течение 4 ч при 200, 400, 600, 800 и 1000 °С (3 – 7).

Эксперименты по рентгеноструктурному анализу проводили в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения на ускорителе ВЭПП-4 (г. Новосибирск, Институт ядерной физики СО РАН, линия 5-А, рентгеновская микроскопия и томография). Исследования с использованием синхротронного излучения проведены в режиме «на просвет». Длина волны рентгеновского излучения составляла 0,0221 нм. Для регистрации дифракционных картин использовали 2D-детектор mar345s с размером пикселя 100×100 мкм и диаметром области сканирования 345 мм. Полученные дифракционные картины путем азимутального интегрирования приводили к одномерному виду.

Для проведения рентгеноструктурного анализа дифракционные картины аппроксимировали полнопрофильной функцией псевдо-Войта. Инструментальный вклад оценивали, исходя из ширины дифракционных максимумов образца сплава $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ после литья и вакуумного отжига в течение 24 ч. Расчеты размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и искажений кристаллической решетки проводили с использованием классического метода Вильямсона-Холла.

Эксперименты по дифракции обратно рассеянных электронов проводили на микроскопе Carl Zeiss Sigma 300, оснащенный детектором Oxford Instruments HKL Channel 5. Образцы для анализа готовили путем шлифования абразивными шкурками и полирования алмазными суспензиями и коллоидным раствором оксида кремния. Финальная стадия подготовки заключалась в удалении поверхностно деформированного слоя путем обработки заготовок ионами аргона на установке Technoorg Linda SEMPrep2 при ускоряющем напряжении 10 кВ и времени обработки 30 мин.

Микротвердость образцов оценивали по методу Виккерса на полуавтоматическом твердомере Wolpert Group 402MVD. Нагрузка на четырехгранный алмазный индентор составляла 0,98 Н, время выдержки под нагрузкой – 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что для сплавов в литом состоянии, сплавов после литья и деформации, а также после литья, деформации и отжига вплоть до температуры 600 °С характерен однофазный состав (рис. 1). Согласно данным литературных источников, температура формирования упорядоченной кубической $Pm\bar{3}m$ фазы в сплаве $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ может варьироваться в зависимости от структуры отжигаемого материала. Считается, что в структуре литых сплавов фазовый переход происходит при температуре 700 °С, в то время как в холоднодеформированных сплавах такое преобразование наблюдается при более низких температурах [18, 19]. В настоящей работе дифракционные максимумы, соответствующие упорядоченной $Pm\bar{3}m$ фазе, зафиксированы при температуре отжига 800 °С.

Наряду с образованием второй фазы при нагреве сплава до 800 и 1000 °С активно развиваются рекристаллизационные процессы. Об этом свидетельствуют результаты изменения ширины дифракционных максимумов разупорядоченной ($Fm\bar{3}m$) фазы сплава $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ (см. таблицу). Из представленных данных следует, что ширина на половине высоты дифракционных максимумов литого и отожженных при 800 и 1000 °С материалов близка к значениям стандартного образца, полученного методом литья и длительного отжига. Различия, соответствующие дифракционным максимумам (200), (331) и (420), указывают на присутствие

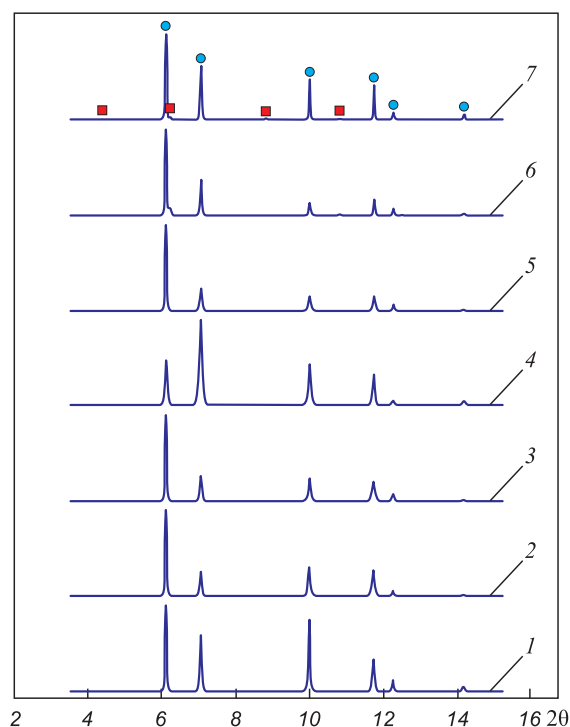


Рис. 1. Дифрактограммы образцов высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после литья (1), после холодной прокатки на 50 % (2), а также после холодной прокатки на 50 % в сочетании с отжигом в течение 4 ч при 200, 400, 600, 800 и 1000 °C (3 – 7):
● – $Fm\bar{3}m$; ■ – $Pm\bar{3}m$

Fig. 1. Diffraction patterns of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy after casting (1); after cold rolling by 50 % (2); after cold rolling by 50 % in combination with annealing for 4 hours at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C (3 – 7):
● – $Fm\bar{3}m$; ■ – $Pm\bar{3}m$

небольшого количества дефектов в структуре образцов. Кроме того, как для деформированного, так и для отожженных при 200, 400 и 600 °C материалов характерно

неравномерное изменение значений ширины на половине высоты пиков при уменьшении межплоскостного расстояния. Отмеченный факт является прямым следствием анизотропии упругих свойств кристаллической решетки ($Fm\bar{3}m$) фазы сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$.

Изменения в структуре образцов после деформации и последующего отжига надежно фиксирует метод дифракции обратно рассеянных электронов (рис. 2).

Структура сплава, возникающая в процессе литья, представлена крупными зернами с размерами от 100 до 500 мкм (рис. 2, а). Холодная прокатка слитков сопровождается образованием множества дефектов деформационного происхождения и измельчением структурных элементов (рис. 2, б). Отжиг при 200, 400 и 600 °C (рис. 2, в – д) не приводит к существенным изменениям микроstructures, которые могут быть зафиксированы методом металлографического анализа. Основным признаком, характерным для образцов, выдержанных в течение 4 ч в печи при температурах в диапазоне от 200 до 600 °C, является присутствие множества полос скольжения. Повышение температуры отжига до 800 °C сопровождается частичной рекристаллизацией сплава. Наряду с зонами, характерными для сильнодеформированного материала, в нем присутствуют также области с измельченными равноосными зернами. Структура образцов, отожженных при 1000 °C, полностью представлена рекристаллизованными зернами (рис. 2, ж).

Анализируя угловые разориентировки между соседними микрообъемами с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов, была исследована структура образцов, отожженных при 800 и 1000 °C. Зафиксированные методом дифракции обратно рассеянных электронов площади анализируемых объектов позволили рассчитать относительную долю структуры, элементы которой характеризуются замкнутыми контурами с угловой разориентировкой

Значения ширины на половине высоты дифракционных максимумов после вычета инструментального вклада для образцов из сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, находящихся в структурном состоянии (1 – 7)

Values of the width at half height of diffraction maxima after deducting the instrumental contribution for $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy samples in structural state (1 – 7)

(hkl)	Значения после обработки						
	1	2	3	4	5	6	7
	литой	деформ.	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
(111)	0	0,0042	0,0093	0,0171	0,0009	0	0
(200)	0,0123	0,0182	0,0292	0,0212	0,0245	0	0
(220)	0	0,0170	0,0372	0,0253	0,0192	0	0
(311)	0	0,0202	0,0405	0,0324	0,0260	0	0
(222)	0	0,0158	0,0238	0,0257	0,0116	0	0
(400)	0	0,0771	0,1070	0,0643	0,1260	0	0
(331)	0	0,0416	0,0496	0,0551	0,0463	0,0039	0
(420)	0	0,0648	0,0885	0,0797	0,0625	0,0113	0,0138

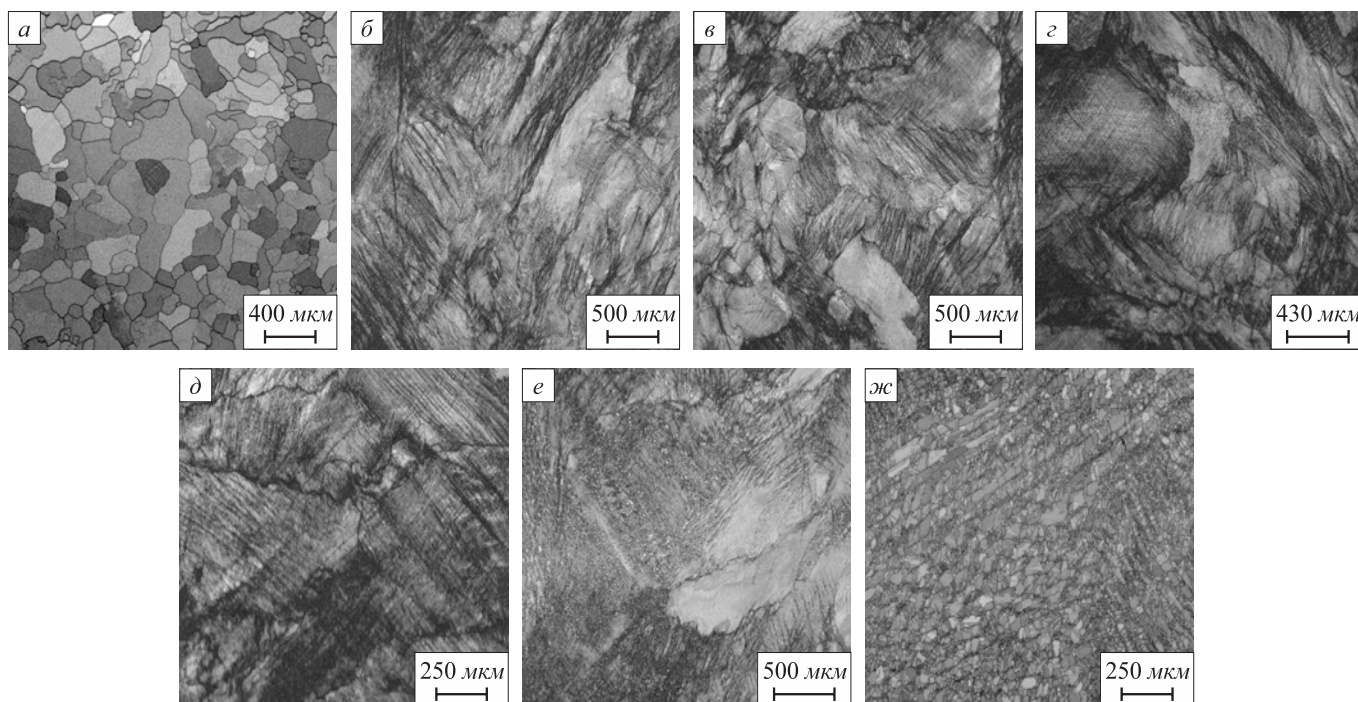


Рис. 2. Структура сплавов после литья (а), холодной пластической деформации со степенью обжатия 50 % (б), четырехчасового отжига при температурах 200, 400, 600, 800 и 1000 °С (в – ж) (результаты получены методом дифракции обратно рассеянных электронов)

Fig. 2. Structure of the alloys after casting (a), cold rolling (б), annealing during 4 hours at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C (в – ж) (obtained by electron backscattering diffraction)

более 10° и не содержат в себе иных разориентированных микрообъемов. Согласно полученным данным, доля такого типа структуры в сплаве, отожженном при 800 °C, составляет около 20 %. В сплаве, отожженном при 1000 °C, данная доля равна 65 %. Полученные результаты указывают на то, что отжиг деформированного высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ при температуре 1000 °C приводит к существенной аннигиляции дефектов, возникших на стадии прокатки, а дальнейшая выдержка при такой температуре должна привести к росту зерен основной фазы ($Fm\bar{3}m$) данного сплава.

Анализ кристаллографической ориентации структурных элементов свидетельствует о том, что для прокатанного сплава характерно присутствие большого количества двойников деформационного происхождения. На рис. 3 представлены карты разориентировок, соответствующие деформированному материалу, а также материалам, отожженным при температурах от 200 до 800 °C. Углы разориентировки между областями красного и синего цветов составляют 55 – 65°. Структурные построения, выделенные синим цветом, представляют собой двойники типа $\langle 112 \rangle \{111\}$. В связи с высокой стабильностью структуры, характерной для сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, они сохраняются даже в процессе отжига при 600 °C. В образцах, отожженных при 800 °C, двойников деформационного происхождения обнаружено не было. Однако в возникших в процессе рекристаллизации зерна наблюдаются двойники

отжига. Формирование двойников отжига характерно и для образцов, термически обработанных при 1000 °C (рис. 4).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что вплоть до 800 °C в структуре сплава не происходит существенных изменений. Начавшаяся при 800 °C рекристаллизация сопровождается выделением упорядоченной $Pm\bar{3}m$ фазы. Можно было ожидать, что при температурах отжига менее 800 °C механические свойства высокоэнтропийного сплава также не должны существенно изменяться. Однако анализ микротвердости (рис. 5) свидетельствует о том, что для образцов, отожженных при 200, 400 и 600 °C, характерны даже более высокие значения микротвердости по сравнению с деформированным состоянием. Прирост микротвердости происходит уже при нагреве до 200 °C и составляет примерно 50 $\text{HV}_{0.1}$. Используя анализ материалов методом дифракции обратно рассеянных электронов, объяснить данный факт не представляется возможным. Однако изменения микроструктуры, происходящие в образцах при умеренных (200 – 600 °C) температурах нагрева, надежно фиксируются путем анализа размеров областей когерентного рассеяния и искажений кристаллической решетки методом Вильямсона-Холла. Из диаграммы (рис. 5) следует, что повышение микротвердости на начальном этапе нагрева сопровождается ростом искажений кристаллической решетки сплавов. При этом размеры ОКР образцов, отожженных при 200, 400 и 600 °C, между собой очень близки. Это

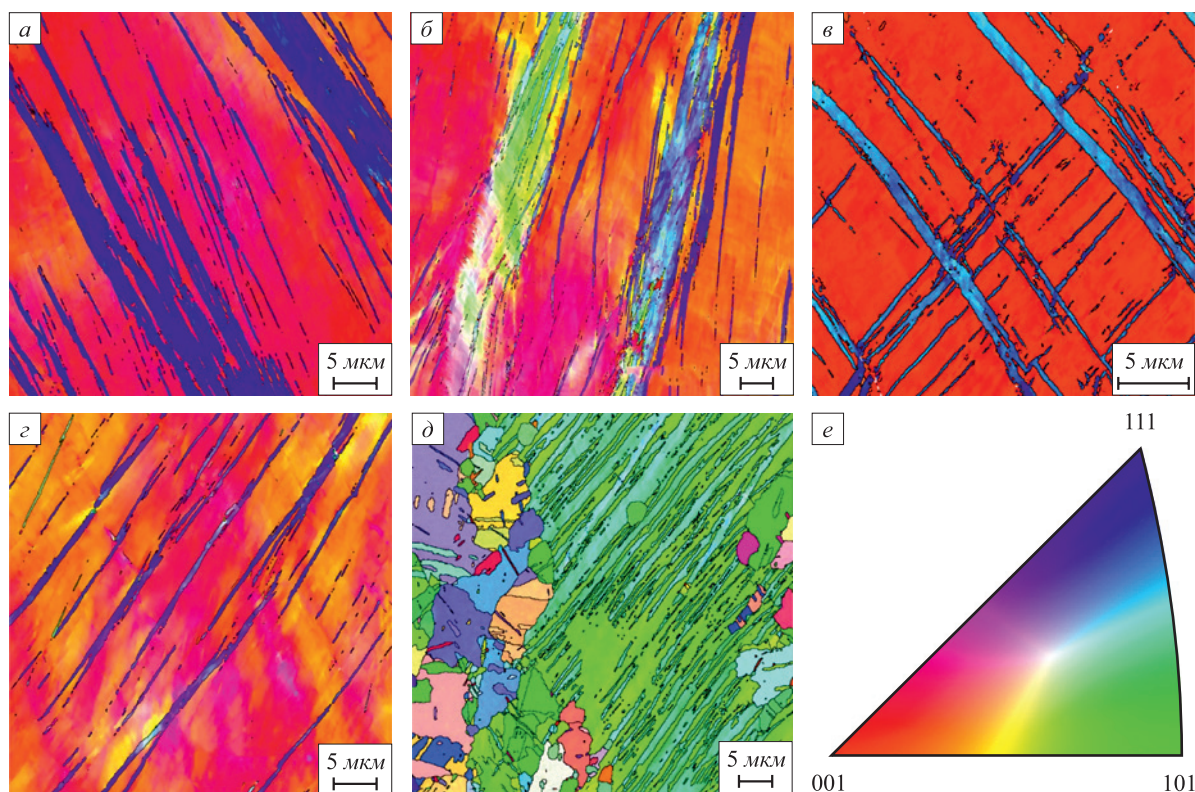


Рис. 3. Карты разориентировок, соответствующие образцу холоднодеформированного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ (а), а также образцам после деформации и четырехчасового отжига при температурах 200, 400, 600 и 800 °С (б – д) (цветовая шкала ориентации зерен представлена на обратной полюсной фигуре (е))

Fig. 3. Misorientation maps of: deformed sample of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy (a); samples after annealing at 200, 400, 600 and 800 °C (b – d) (grain orientation color scale is shown on the reverse pole figure (e))

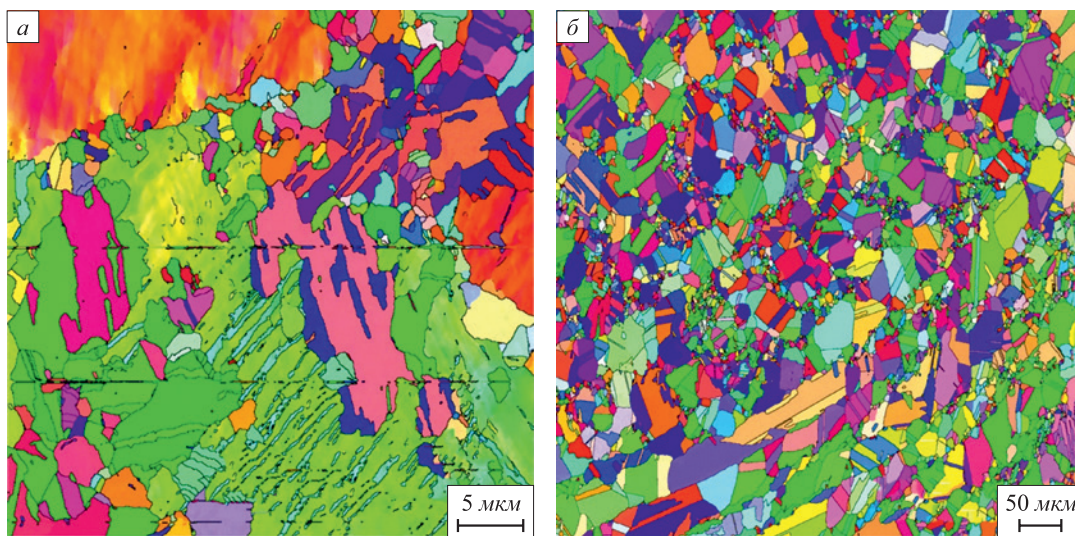


Рис. 4. Разориентировка зерен в образцах из сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$, отожженных при 800 °С (а) и 1000 °С (б)

Fig. 4. Misorientation values of grains of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy after annealing at 800 °C (a) and 1000 °C (b)

свидетельствует о том, что заметных преобразований в структуре гранцентрированной кубической фазы, таких, например, как полигонизация или рекристаллизация, не происходит. Наблюдаемый рост искажений решетки может быть связан с изменением дефектного

состояния $Fm\bar{3}m$ фазы, а также с образованием наноразмерных включений других фаз. Экспериментально было показано, что после интенсивной пластической деформации сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ упорядоченная $Pm\bar{3}m$ фаза может возникать при относительно низких

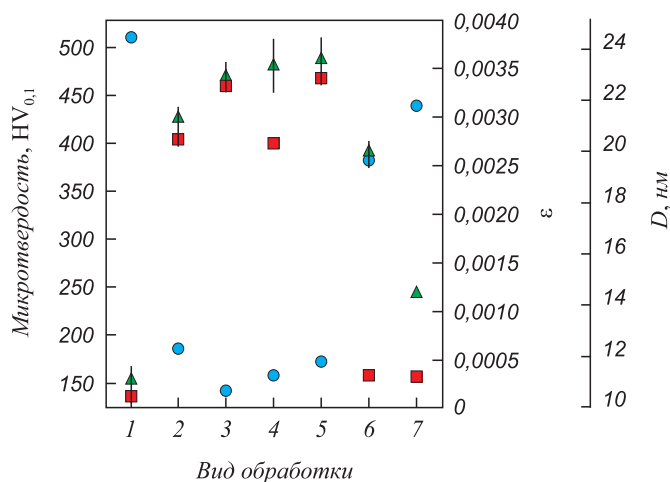


Рис. 5. Значения микротвердости, размеров ОКР (D) и искажений кристаллической решетки (ε) образцов сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после литья (1), после холодной прокатки на 50 % (2), а также после холодной прокатки на 50 % в сочетании с отжигом в течение 4 ч при 200, 400, 600, 800 и 1000 °C (3 – 7):

● – размеры ОКР; ■ – искажение решетки; ▲ – микротвердость

Fig. 5. Values of microhardness, OCD dimensions (D) and distortions of the crystal lattice (ε) of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ alloy samples after casting (1); after cold rolling by 50 % (2); after cold rolling by 50 % in combination with annealing for 4 hours at 200, 400, 600, 800 and 1000 °C (3 – 7):

● – OCD sizes; ■ – lattice distortion; ▲ – microhardness

(от 300 до 590 °C) температурах [18, 20, 21]. В работе [20] выделения данной фазы размером 100 – 200 нм были зафиксированы методом дифракции рентгеновского излучения. В то же время, распределенные в матрице наноразмерные включения (размером менее 5 нм) зачастую не фиксируются методом рентгенофазового анализа. Таким образом, эффект изменения микротвердости на начальном этапе нагрева может быть обусловлен образованием мельчайших частиц упорядоченной фазы, особенности строения и размер выделений которой таковы, что они не могут быть надежно зафиксированы методом рентгеновской дифракции даже с применением синхротронного излучения. Авторами

работы [22] был выявлен нелинейный характер изменения электро- и теплопроводности сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ с повышением температуры отжига. В то же время примитивная упорядоченная фаза методом рентгеновской дифракции не обнаружена. Нелинейная динамика изменения физических свойств анализируемого в работе материала может быть объяснена образованием наноразмерных единиц упорядоченной фазы.

Выводы

Пластическая деформация литого высокоэнтروпийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ методом холодной прокатки со степенью обжатия 50 % сопровождается образованием большого количества дефектов кристаллической структуры, в частности, двойников деформационного происхождения. Отжиг в течение 4 ч деформированного сплава при 200, 400 или 600 °C к снижению количества двойников не приводит.

Нагрев холоднодеформированного сплава до 800 и 1000 °C сопровождается развитием рекристаллизационных процессов. После отжига в течение 4 ч при 800 °C относительная доля микрообъемов, характеризующихся межуговой разориентировкой выше 10°, составила 20 %, а после отжига при 1000 °C – 65 %.

Отжиг холоднокатанных образцов при температурах в диапазоне от 200 до 600 °C приводит к увеличению микротвердости по сравнению с деформированным состоянием. Для образцов, отожженных при температурах 800 и 1000 °C, характерно снижение микротвердости, которое обусловлено развитием рекристаллизационных процессов.

Результаты профильного анализа рентгенограмм свидетельствуют о росте искажений кристаллической решетки при нагреве деформированного образца до температур в диапазоне от 200 до 600 °C. Этот факт может быть как следствием образования наноразмерных включений упорядоченной фазы, так и преобразований в дефектной структуре ГЦК фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No. 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Батаева З.Б., Руктуев А.А., Иванов И.В., Юргин А.Б., Батаев И.А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021. Т. 23. № 2. С. 116–146. <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>
4. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. *Structure and Properties of High-Entropy Alloys*. Berlin: Springer, 2021. Vol. 107.
1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*. 2004, vol. 6, no. 5, pp. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2004, vol. 375–377, pp. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Bataeva Z.B., Ruktuev A.A., Ivanov I.V., Yurgin A.B., Bataev I.A. Review of alloys developed using the entropy approach. *Metal Working and Material Science*. 2021, vol. 23, no. 2, pp. 116–146. (In Russ.). <https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>
4. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. *Structure and Properties of High-Entropy Alloys*. Berlin: Springer, 2021, vol. 107.

5. Huang T., Jiang H., Lu Y., Wang T., Li T. Effect of Sc and Y addition on the microstructure and properties of HCP-structured high-entropy alloys // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2019. Vol. 125. No. 3. Article 180. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2484-1>
6. Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W. Phases, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys at elevated temperatures // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 589. P. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>
7. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Chen X. Phase composition prediction of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 46. Part 2. P. 961–965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.079>
8. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Ivanov Y. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing // *Philosophical Magazine Letters*. 2021. Vol. 101. No. 9. P. 353–359. <https://doi.org/10.1080/09500839.2021.1936257>
9. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam // *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 8. Article 1228. <https://doi.org/10.3390/met11081228>
10. Osintsev K.A., Konovalov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A., Sundeev R.V. Research on the structure of $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels // *Materials Letters*. 2021. Vol. 294. Article 129717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
11. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Osintsev K.A. Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // *CIS Iron and Steel Review*. 2021. Vol. 22. No. 2. P. 72–76. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2021.02.13>
12. Tong C.-J., Chen M.-R., Chen S.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Lin S.-J., Chang S.-Y. Mechanical performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005. Vol. 36. No. 5. P. 1263–1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
13. Annasamy M., Haghdadi N., Taylor A., Hodgson P., Fabijanic D. Static recrystallization and grain growth behaviour of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 754. P. 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.088>
14. Shun T.-T., Du Y.-C. Microstructure and tensile behaviors of FCC $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 479. No. 1–2. P. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.088>
15. Yusenko K.V., Riva S., Crichton W.A., Spektor K., Bykova E., Pakhomova A., Tudball A., Kупенко I., Rohrbach A., Klemme S., Mazzali F., Margadonna S., Lavery N.P., Brown S.G.R. High-pressure high-temperature tailoring of high entropy alloys for extreme environments // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 738. P. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.216>
16. Huang P.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6. No. 1–2. P. 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
17. Li Z., Zhao S., Diao H., Liaw P.K., Meyers M.A. High-velocity deformation of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure // *Scientific Reports*. 2017. No. 7. Article 42742. <https://doi.org/10.1038/srep42742>
18. Zhu Z., Yang T., Shi R., Quan X., Zhang, J., Qiu R., Song B., Liu Q. The effects of annealing at different temperatures on microstructure and mechanical properties of cold-rolled $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy // *Metals*. 2021. Vol. 11. No. 6. Article 940. <https://doi.org/10.3390/met11060940>
19. Sourav A., Yebaji S., Thangaraju S. Structure-property relationships in hot forged $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. Vol. 793. Article 139877. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139877>
5. Huang T., Jiang H., Lu Y., Wang T., Li T. Effect of Sc and Y addition on the microstructure and properties of HCP-structured high-entropy alloys. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2019, vol. 125, no. 3, article 180. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2484-1>
6. Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W. Phases, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 589, pp. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>
7. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Chen X. Phase composition prediction of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations. *Materials Today: Proceedings*. 2021, vol. 46, part 2, pp. 961–965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.079>
8. Osintsev K., Konovalov S., Gromov V., Panchenko I., Ivanov Y. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive manufacturing. *Philosophical Magazine Letters*. 2021, vol. 101, no. 9, pp. 353–359. <https://doi.org/10.1080/09500839.2021.1936257>
9. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam. *Metals*. 2021, vol. 11, no. 8, article 1228. <https://doi.org/10.3390/met11081228>
10. Osintsev K.A., Konovalov S.V., Glezer A.M., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A., Sundeev R.V. Research on the structure of $\text{Al}_{2.1}\text{Co}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{FeNi}_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels. *Materials Letters*. 2021, vol. 294, article 129717. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
11. Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Osintsev K.A. Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *CIS Iron and Steel Review*. 2021, vol. 22, pp. 72–76. <https://doi.org/10.17580/cisirs.2021.02.13>
12. Tong C.-J., Chen M.-R., Chen S.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Lin S.-J., Chang S.-Y. Mechanical performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2005, vol. 36, no. 5, pp. 1263–1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
13. Annasamy M., Haghdadi N., Taylor A., Hodgson P., Fabijanic D. Static recrystallization and grain growth behaviour of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2019, vol. 754, pp. 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.088>
14. Shun T.-T., Du Y.-C. Microstructure and tensile behaviors of FCC $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009, vol. 479, no. 1–2, pp. 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.088>
15. Yusenko K.V., Riva S., Crichton W.A., Spektor K., Bykova E., Pakhomova A., Tudball A., Kупенко I., Rohrbach A., Klemme S., Mazzali F., Margadonna S., Lavery N.P., Brown S.G.R. High-pressure high-temperature tailoring of high entropy alloys for extreme environments. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, vol. 738, pp. 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.216>
16. Huang P.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Chen S.-K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*. 2004, vol. 6, no. 1–2, pp. 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
17. Li Z., Zhao S., Diao H., Liaw P.K., Meyers M.A. High-velocity deformation of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure. *Scientific Reports*. 2017, no. 7, article 42742. <https://doi.org/10.1038/srep42742>
18. Zhu Z., Yang T., Shi R., Quan X., Zhang, J., Qiu R., Song B., Liu Q. The effects of annealing at different temperatures on microstructure and mechanical properties of cold-rolled $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy. *Metals*. 2021, vol. 11, no. 6, article 940. <https://doi.org/10.3390/met11060940>
19. Sourav A., Yebaji S., Thangaraju S. Structure-property relationships in hot forged $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2020, vol. 793, article 139877. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139877>

20. Tang Q.H., Huang Y., Huang Y.Y., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. Hardening of an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing // *Materials Letters*. 2015. Vol. 151. P. 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.066>
21. Tang Q.H., Huang Y., Cheng H., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. The effect of grain size on the annealing-induced phase transformation in an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy // *Materials and Design*. 2016. Vol. 105. P. 381–385. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.079>
22. Dong W., Zhou Z., Zhang L., Zhang M., Liaw P.K., Li G., Liu R. Effects of Y, GdCu, and Al addition on the thermoelectric behavior of CoCrFeNi high entropy alloys // *Metals*. 2018. Vol. 8. No. 10. Article 781. <https://doi.org/10.3390/met8100781>
20. Tang Q.H., Huang Y., Huang Y.Y., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. Hardening of an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing. *Materials Letters*. 2015, vol. 151, pp. 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.066>
21. Tang Q.H., Huang Y., Cheng H., Liao X.Z., Langdon T.G., Dai P.Q. The effect of grain size on the annealing-induced phase transformation in an $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *Materials and Design*. 2016, vol. 105, pp. 381–385. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.079>
22. Dong W., Zhou Z., Zhang L., Zhang M., Liaw P.K., Li G., Liu R. Effects of Y, GdCu, and Al addition on the thermoelectric behavior of CoCrFeNi high entropy alloys. *Metals*. 2018, vol. 8, no. 10, article 781. <https://doi.org/10.3390/met8100781>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Иван Владимирович Иванов, к.т.н., научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0001-5021-0098
E-mail: i.ivanov@corp.nstu.ru

Кемал Исметович Эмурлаев, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-1114-6799
E-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Константин Эдуардович Купер, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ЦКП «СКИФ», Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
E-mail: k.e.kuper@inp.nsk.su

Дарья Эйнуллаевна Сафарова, магистрант, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0002-2811-8292
E-mail: safarova10ab@mail.ru

Иван Анатольевич Батаев, д.т.н., заведующий научно-исследовательской лаборатории физико-химических технологий и функциональных материалов, Новосибирский государственный технический университет
ORCID: 0000-0003-2871-0269
E-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

Ivan V. Ivanov, Cand. Sci. (Eng.), Research Associate of Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0001-5021-0098
E-mail: i.ivanov@corp.nstu.ru

Kemal I. Emurlaev, Junior Researcher of Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-1114-6799
E-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Konstantin E. Kuper, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Collective Use Centre "SKIF", Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
E-mail: k.e.kuper@inp.nsk.su

Dar'ya E. Safarova, MA Student, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0002-2811-8292
E-mail: safarova10ab@mail.ru

Ivan A. Bataev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Research Laboratory of Physical and Chemical Technologies and Functional Materials, Novosibirsk State Technical University
ORCID: 0000-0003-2871-0269
E-mail: i.bataev@corp.nstu.ru

ВКЛАД АВТОРОВ

CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

И. В. Иванов – разработка концепции научного исследования, проведение отжига, анализ полученных результатов, написание текста статьи.

К. И. Эмурлаев – пробоподготовка образцов на анализ методами дифракции отраженных электронов и дифракции синхротронного излучения, проведение анализа методом дифракции отраженных электронов.

К. Э. Купер – проведение эксперимента по дифракции синхротронного излучения.

Д. Э. Сафарова – подготовка образцов для исследования методом дифракции отраженных электронов, анализ микротвердости полученных материалов.

И. А. Батаев – руководство научным исследованием, разработка первоначальной концепции научного исследования, написание текста статьи.

I. V. Ivanov – formation of the scientific research concept, conducting of annealing, analysis of the results obtained, writing the text.

K. I. Emurlaev – preparation of the samples for analysis by diffraction of reflected electrons and diffraction of synchrotron radiation, analysis by diffraction of reflected electrons.

K. E. Kuper – conducting an experiment on diffraction of synchrotron radiation.

D. E. Safarova – preparation of the samples for analysis by diffraction of reflected electrons, analysis of microhardness of the obtained materials.

I. A. Bataev – scientific guidance, formation of the scientific research concept, writing the text.

Поступила в редакцию 09.03.2022

После доработки 29.04.2022

Принята к публикации 12.05.2022

Received 09.03.2022

Revised 29.04.2022

Accepted 12.05.2022