

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.017.15

ЭВОЛЮЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА КАНТОРА CoCrFeNiMn
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ОТЖИГЕ

© 2022 г. Д. Ю. Ковалев^{а, *}, А. С. Рогачев^а, Н. А. Кочетов^а, С. Г. Вадченко^а

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

*e-mail: kovalev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Проведены исследования термической стабильности при длительном отжиге в течение 30 суток в температурном интервале 873–1273 К высокоэнтропийного сплава Кантора CoCrFeNiMn, полученного механическим сплавлением порошков металлов в планетарной мельнице. На основе данных рентгенофазового и микроструктурного анализов, установлено, что при изотермическом отжиге происходит изменение фазового состава сплава. Отжиг при 873 и 1073 К приводит к выделению из ГЦК-твердого раствора интерметаллидной σ -фазы, обогащенной хромом. При 1073 и 1273 К наблюдается распад гомогенного ГЦК-твердого раствора с образованием твердых растворов, сохраняющих исходную ГЦК-структуру, но отличающихся по элементному составу.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, механическое сплавление, CoCrFeNiMn, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0015323022600794

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), содержащие пять или более металлов в эквиатомном или близком к нему соотношении, являются неупорядоченными твердыми растворами замещения на основе плотнейших ОЦК или ГЦК-упаковок [1]. Образование термодинамически устойчивых многоэлементных твердых растворов замещения с простыми структурными типами становится возможным благодаря высокому значению конфигурационной энтропии $S_{\text{conf}} > 13$ Дж/моль К, которая понижает свободную энергию системы [2]. Кристаллическая структура ВЭС на основе атомов разнородных элементов, имеющих различную концентрацию валентных электронов и атомные радиусы, существенно искажена. Это приводит к изменению физико-химических и механических свойств ВЭС по сравнению с классическими легированными металлическими сплавами. Свойства и перспективы применения ВЭС рассмотрены в обзорах [3–6] и монографиях [7–9]. Повышенный уровень высокотемпературной прочности и возможность дисперсионного упрочнения делают перспективным применение ВЭС в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах.

Классическим методом получения ВЭС является кристаллизация многокомпонентных расплавов. Именно таким способом был получен один из

первых ВЭС – сплав Кантора Fe₂₀Cr₂₀Mn₂₀Ni₂₀Co₂₀ [10]. Вторым, подходом к синтезу ВЭС является высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) смеси элементарных порошков. При ВЭМО происходят повторяющиеся процессы деформации и разрушения частиц порошка и их холодной сварки. Метод позволяет получать химически гомогенные порошковые ВЭС, которые консолидируются методом искрового плазменного спекания (ИПС) [11–13].

Среди многообразия составов ВЭС, внимание привлекает семейство на основе 3d-переходных металлов CoCrFeNiX, где X = Al, Ti, Cu, V или Mn. Базой таких сплавов является неупорядоченный твердый раствор замещения с ГЦК-структурой CoCrFeNi. Элементы группы железа имеют схожее электронное строение и близкие атомные радиусы, удовлетворяющие размерному критерию Юм–Розери. Проблема стабильности высокоэнтропийных фаз начала обсуждаться вскоре после открытия ВЭС [14]. Во многих работах базовый четырехкомпонентный сплав рассматривался как термически стабильный [15–18]. Введение пятого элемента – Mn в базовый сплав CoCrFeNi должно повышать стабильность ВЭС за счет роста энтропийного фактора. Однако возрастание искажений кристаллической структуры вследствие большего атомного радиуса Mn по

сравнению с другими элементами [19] может приводить к обратной тенденции – снижению стабильности сплава CoCrFeNiMn. Известен ряд работ, посвящённых термической стабильности этого сплава.

Первые результаты свидетельствовали о стабильности сплава CoCrFeNiMn. Литой сплав оставался ГЦК-твёрдым раствором после отжига при 1273 К в течение 3 сут [20], при 1473 К в течение 1–2 сут [21], при 1473 К в течение 2 ч [22]. В сплаве CoCrFeNiMn, полученном высокоэнергетической механической обработкой с последующим ИПС, ГЦК-твёрдый раствор сохранял стабильность в течение 4 сут отжига в температурном интервале 1073–1373 К [23, 24].

Вместе с тем в ряде исследований получены доказательства нестабильности сплава CoCrFeNiMn. Так, в литом сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением и отжигу при 723 К [25], обнаружены наноразмерные фазы на основе NiMn и Cr, образовавшиеся в матрице уже после 5 мин нагрева. Доля этих фаз возрастала с увеличением времени отжига. После высокотемпературного растяжения сплава при 1073 К наблюдалось образование включений, обогащенных хромом [26]. Вывод о нестабильности однофазного сплава CoCrFeNiMn был сделан в работе [27] на основании результатов, полученных при отжиге в течение 125, 250, 500 и 1000 ч при 973 К литого закаленного сплава. В образцах после 500 и 1000 ч отжига обнаружены включения σ -фазы на основе хрома. Длительный 500-суточный отжиг сплава Кантора, полученного электродуговым плавлением, проведен в работе [28]. Было установлено, что после 500 сут при 973 К в ГЦК-матрице также образовались включения σ -фазы на основе хрома, а при 1173 К сплав оставался однофазным. В работе [29] был сделан вывод о существенном влиянии размера зерна и температуры на процессы выделения вторичных фаз из высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn. В крупнозернистом сплаве вторичные фазы образуются намного медленнее, чем в мелкозернистом сплаве или в сплаве после пластической деформации. Кроме того, фаза ГЦК-твёрдого раствора распадается при относительно низких температурах отжига, а при более высокой температуре сплав термически стабилен. Выделение обогащенной хромом сигма фазы из холодно кантаного литого сплава CoCrFeNiMn при отжиге в течение одного часа в интервале температур 773–973 К было обнаружено в работе [30]. Формирование обогащенных хромом ОЦК и сигма фаз при отжиге в течение от 1 до 50 ч в интервале 873–1173 К отмечалось в [31], причем объемная доля сигма фазы, увеличивалась с 2 до 7% с увеличением продолжительности отжига.

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

Металл	Марка	Чистота, %	Размер частиц, мкм
Co	ПК-1у	>99.35	<70
Cr	ПХ-1М	>98.5	<125
Fe	P-10	>99.9	3
Ni	НПЭ-1	>99.5	150
Mn	MP10	>99.7	<400

Таким образом, способ получения ВЭС может играть ключевую роль в термической стабильности сплава. В отличие от литых сплавов стабильность механосинтезированного сплава CoCrFeNiMn менее изучена. В работе [13] исследовали термическую стабильность сплава Кантора, полученного высокоэнергетической обработкой эквивалентной смеси порошков в планетарной мельнице. Ступенчатый отжиг порошка сплава при 873, 1073 и 1273 К суммарной длительностью 6 ч, не приводил к распаду ГЦК-твёрдого раствора. Вместе с тем, в сплаве, полученном консолидацией методом ИПС при 1073 К в течение 10 мин, наблюдали распад матричного ГЦК-твёрдого раствора и выделение субмикронных включений, обогащенных Cr и Mn. Принимая во внимание необходимость сохранения свойств сплава при эксплуатации в условиях повышенных температур, важным представляется установление возможного изменения фазового состава ВЭС при длительном отжиге. Цель работы – исследование фазового состава высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn, полученного методом высокоэнергетической механической обработки, после продолжительного изотермического отжига.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов использовали порошки металлов, характеристики которых приведены в табл. 1.

Порошки металлов смешивали в эквивалентном соотношении для получения состава CoCrFeNiMn. Высокоэнергетическую механическую обработку смесей проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде. Отношение массы шаров (сталь ШХ15) к массе смеси составляло 20 : 1, ускорение 90 g. Продолжительность ВЭМО составляла 90 мин.

После механического сплавления порошковую смесь помещали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па. В ампулы помещали также спрессованную таблетку порошка Ti, служащую геттером остаточного кислорода. Отжиг порошков в ампулах проводили при температурах 873, 1073 и 1273 К одновременно в трех камерных электропечах марки КЭП10/1250ПВ, предназначенных для термиче-

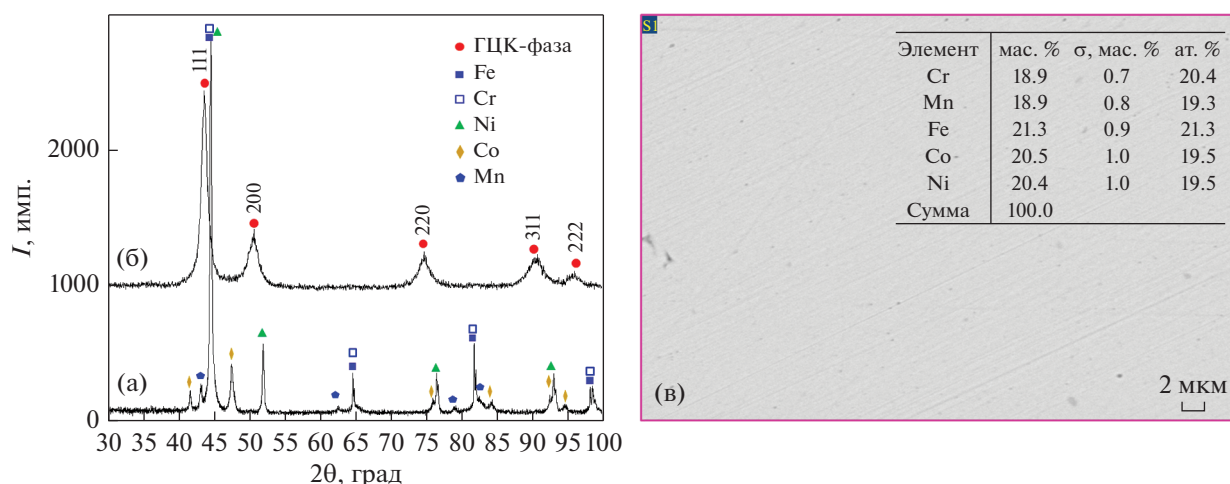


Рис. 1. Дифрактограммы порошковой смеси Co–Cr–Fe–Ni–Mn до (а) и после (б) 90 мин ВЭМО и микроструктура частицы сплава (в).

ской обработки в воздушной среде. Постоянная температура печей поддерживалась контроллером ОВЕН ТРМ251 в течение 30 сут. Для каждой температуры отжига было подготовлено 3 ампулы, содержащих по 2 г смеси. В течение изотермического отжига из печей через 1, 3 и 30 сут извлекали по 1 ампуле для анализа микроструктуры и фазового состава сплава.

Порошки после извлечения из ампул смешивали с эпоксидной смолой, заливали в капсулы диаметром 3 мм и помещали в обойму. После отверждения смолы образцы шлифовали и полировали на алмазных пастах. После полировки и отмывки в этиловом спирте на ультразвуковой установке УЗДН для улучшения проводимости на шлифы напыляли слой сплава Au–Pd. Для исследования методом сканирующей электронной микроскопии выбирали центральные участки частиц.

Анализ микроструктуры порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP (Германия, Carl Zeiss) с приставкой энерго-дисперсионного анализа INCA 300. Изображение микроструктуры получали в режиме обратно рассеянных электронов. Объемную долю σ -фазы определяли в пакете ImageJ по анализу трех изображений для каждого времени отжига. Для количественной оценки использовали планиметрический метод Делесса, состоящий в том, что на случайно проведенном сечении объемная доля фазы определяется как отношение площади, занимаемой фазой к общей рассматриваемой площади. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре ДРОН 3 (СиКа-излучение). Для минимизации флуоресцентного излучения элементов группы железа на вторичном пучке использовали графитовый монохроматор. Анализ фазового состава ВЭС проводили на основе базы данных порошковой ди-

фракции ICDD PDF2 в программе Crystallographica Search-Match. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 25^\circ - 100^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 3 с в точке. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки использовали метод внутреннего эталона, в качестве которого использовали порошок Si (NIST SRM 640b). Профильный анализ дифрактограмм, поправку на стандарт и расчет параметра элементарной ячейки проводили в пакете программ PDWin “Буревестник”. Профиль рефлексов аппроксимировали дублетной функцией псевдо-Фойгта с уточнением фона, полуширины, асимметрии рефлексов и фактора формы. На основе известного межплоскостного расстояния Si проводили корректировку углового положения рефлексов ГЦК-фазы на систематический сдвиг. Параметр элементарной ячейки ГЦК-фазы рассчитывали по угловому положению пяти рефлексов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Анализ смеси после ВЭМО

В результате ВЭМО порошковой смеси Co–Cr–Fe–Ni–Mn в течение 90 мин происходит механохимическое сплавление металлов. На дифрактограмме порошка наблюдаются рефлексы только ГЦК-фазы, что свидетельствует об образовании при ВЭМО однофазного высокоэнтропийного сплава – пятикомпонентного твердого раствора замещения (рис. 1). Значительное уширение рефлексов свидетельствует об искаженности кристаллической структуры сплава, вызванной деформационной обработкой. Профильный анализ дифрактограммы показал, что уширение рефлексов вызвано микроискажениями решетки, а не уменьшением размера областей когерентно-

го рассеяния. Известно, что в деформированных металлах основной причиной уширения рефлексов является увеличение плотности дислокаций. Параметр элементарной ячейки твердого раствора составил $3.6026(29)$ Å. Параметр элементарной ячейки ВЭС существенно выше, чем у Ni (3.5238 Å), единственного компонента сплава, имеющего градиентированную решетку. Средний размер частиц порошка после 90 мин ВЭМО составил 45 мкм. Микроструктура частиц сплава после ВЭМО по данным СЭМ гомогенна (см. рис. 1), что подтверждает образование однофазного сплава с равномерным распределением элементов.

Таким образом, при ВЭМО эквимольной смеси порошков Co–Cr–Fe–Ni–Mn в течение 90 мин формируется однофазный сплав на основе неупорядоченного твердого раствора замещения с ГЦК-ячейкой. Образование однофазного сплава является следствием близости атомных радиусов $3d$ -металлов, входящих в состав твердого раствора (см. табл. 1). ВЭС характеризуется дефектной кристаллической структурой, связанной с методом его получения.

2. ВЭС после длительного отжига

2.1. Изотермический отжиг при 873 К. Дифрактограммы порошков механо-синтезированного сплава CoCrFeNiMn после длительного отжига в течение 1, 3 и 30 сут при 873 К представлены на рис. 2.

РФА показывает, что в результате нагрева происходит изменение фазового состава сплава. Наблюдается выделение тетрагональной σ -фазы, параметры элементарной ячейки которой близки к интерметаллиду Cr_7Ni_3 (PDF2 card № 000-51-0637). Формирование σ -фазы происходит после 1 сут отжига, и с увеличением его продолжительности интенсивность ее рефлексов возрастает (см. рис. 2). Микроструктура ВЭС после отжига при 873 К также указывает на образование двухфазного сплава – в светлой металлической матрице расположены более темные округлые включения (рис. 3). Элементный анализ (точка S2 на рис. 3) показывает, что включения обогащены Cr. Средний размер включений σ -фазы составил 620 ± 140 нм, что не позволяет при энерго-дисперсионном анализе получить точные данные о количественном соотношении элементов. Тенденции к изменению размера включений при увеличении длительности отжига не наблюдается. Оценка объемной доли σ -фазы по анализу изображений (см. рис. 3) показала, что с увеличением длительности отжига ее объемная доля возрастает и составляет 1.5 ± 0.5 , 3.2 ± 1.4 и $4.0 \pm 1.5\%$ при 1, 3 и 30 сут соответственно.

Наряду с выделением σ -фазы происходит обеднение фазы твердого раствора хромом (точка S3 на

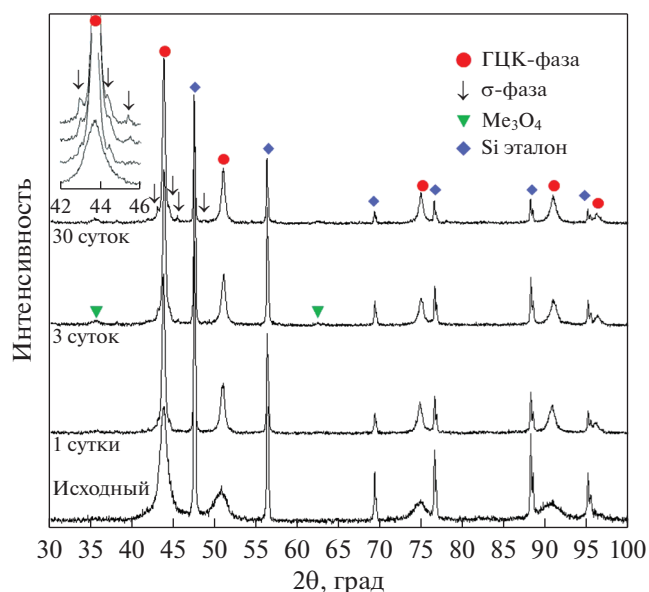


Рис. 2. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta = 42^\circ\text{--}46^\circ$) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 873 К.

рис. 3). Изменение состава твердого раствора приводит к уменьшению параметра его элементарной ячейки (рис. 4а), который после 30 сут отжига составляет $a = 3.5917(2)$ Å. Наряду с изменением фазового состава ВЭС наблюдается также снижение дефектности кристаллической структуры механо-синтезированного сплава – дифракционные рефлексы ГЦК-твердого раствора сужаются (рис. 4б) и их интенсивность возрастает.

На дифрактограммах порошков после отжига более 3 сут появляются рефлексы оксида $(Fe,Mn)_3O_4$. Возможно, что в состав окисной фазы, помимо Fe и Mn входят и другие элементы. Поэтому на дифрактограммах эта фаза обозначена как Me_3O_4 . Появление оксида может быть связано как с наличием остаточного кислорода в ампуле, так и с адсорбцией кислорода на поверхности частиц при ВЭМО порошковой смеси. Согласно данным химического анализа содержание кислорода в ВЭС после 30 сут изотермического отжига составило 1.59 мас. %, в то время как в исходном порошке ВЭС – 1.52 мас. %.

2.2. Изотермический отжиг при 1073 К. РФА сплава после изотермического отжига при 1073 К показывает, что фазовый состав сплава изменяется. Начиная с 1 сут отжига, наблюдается выделение тетрагональной σ -фазы (рис. 5). Включения выделенной фазы (точка S4 на рис. 6) обогащены хромом, что в совокупности с данными РФА позволяет предположить, также как и в случае отжига при 873 К, образование интерметаллидной фазы, обогащенной хромом.

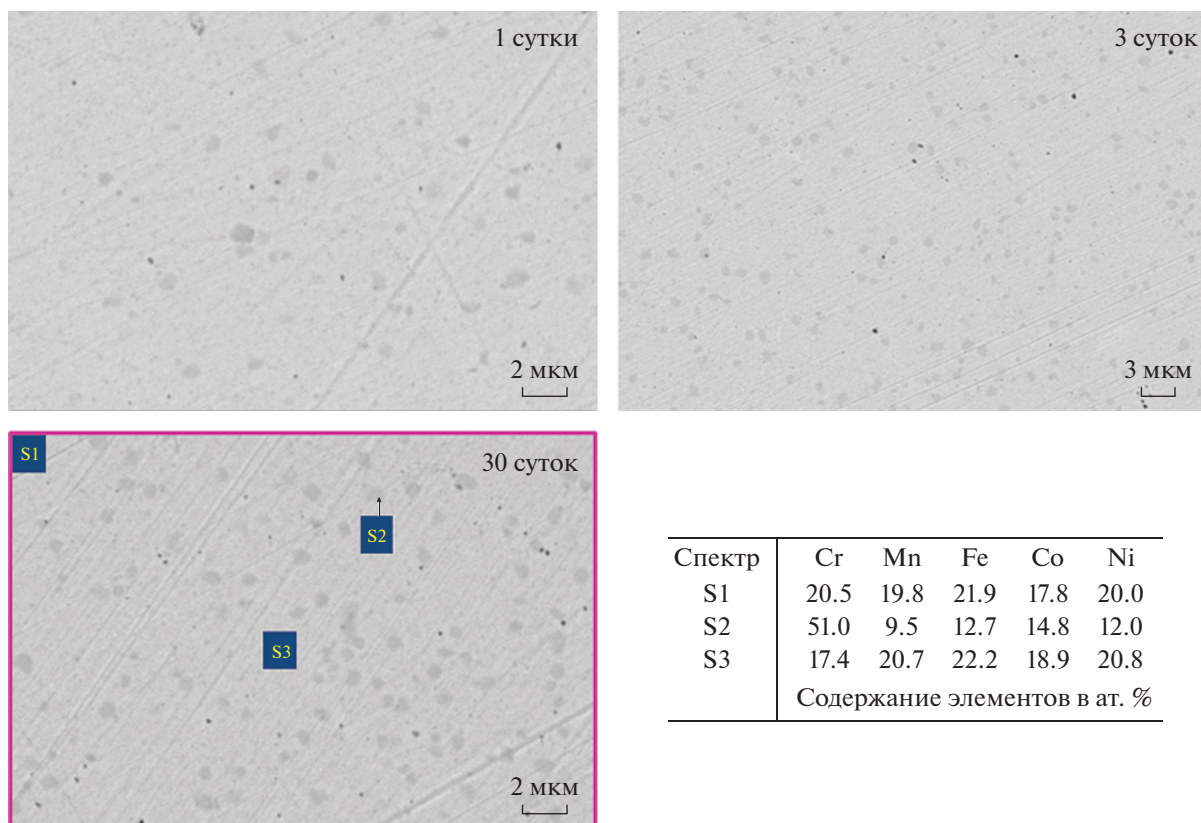


Рис. 3. Микроструктура ВЭС CoCrFeNiMn в зависимости от продолжительности отжига при 873 К и элементный анализ сплава после 30 сут отжига.

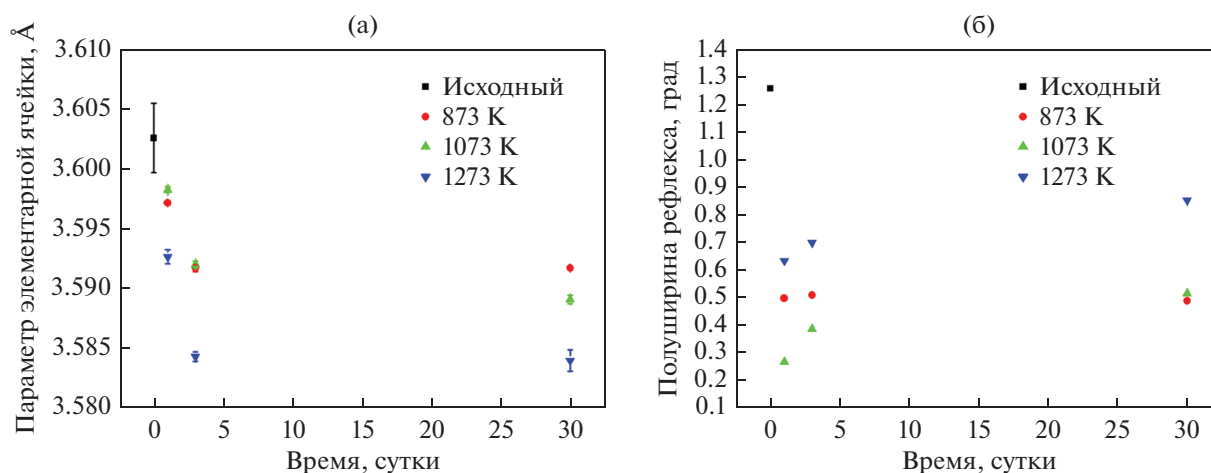


Рис. 4. Изменение параметра ячейки (а) ГЦК твердого раствора CoCrFeNiMn и полуширины рефлекса 200 (б) при 873, 1073 и 1273 К.

Анализ микроструктуры и дифракционных данных свидетельствует о частичном распаде ГЦК-фазы твердого раствора при 1073 К. Микроструктура сплава характеризуется присутствием в матрице светлых областей с повышенным содержанием Ni (точка S3 на рис. 6).

На дифрактограммах порошков отмечается существенное уширение рефлексов твердого рас-

твор с увеличением продолжительности отжига. Наиболее широкие рефлексы наблюдаются после 30 сут выдержки при 1073 К (рис. 4б), хотя увеличение длительности отжига должно приводить к обратному эффекту за счет понижения дефектности кристаллической структуры. Наиболее интенсивный рефлекс 111 ГЦК-твердого раствора становится ассиметричным справа, а параметр

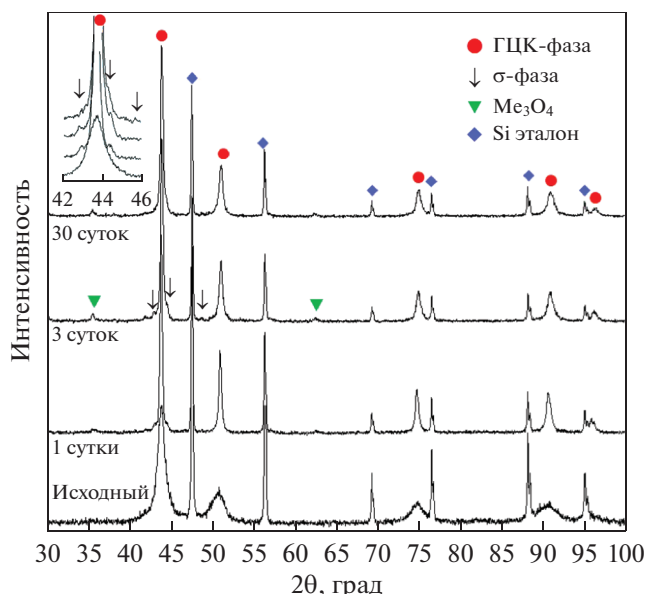


Рис. 5. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta = 42^\circ\text{--}46^\circ$) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 1073 К.

элементарной ячейки после 30 сут отжига снижается до $3.5891(4) \text{ \AA}$ (рис. 4а). Можно предположить, что повышение температуры отжига приводит к выделению из основной ГЦК-фазы твердого раствора новой фазы или набора фаз, сохраняющих гранецентрированную решетку матрицы, но отличающихся от нее элементным составом.

Таким образом, длительный отжиг ВЭС CoCrFeNiMn при 1073 К приводит к выделению σ -фазы и частичному распаду ГЦК-твердого раствора с образованием фазы или набора фаз, имеющих идентичную кристаллическую структуру, но отличающихся от матрицы элементным составом. Более детальные данные о структуре твердых растворов будут получены с использованием просвечивающей электронной микроскопии.

2.3. Изотермический отжиг при 1273 К. Согласно данным РФА (рис. 7) сплава после изотермического отжига при 1273 К, материал сохраняет исходную ГЦК-структуру.

Интерметаллидные фазы, в отличие от отжигов при 873 и 1073 К, не обнаружены. Параметр элементарной ячейки после 30 сут отжига снижается до $3.5840(9) \text{ \AA}$ (рис. 4а). После первых суток отжига полуширина дифракционных рефлексов

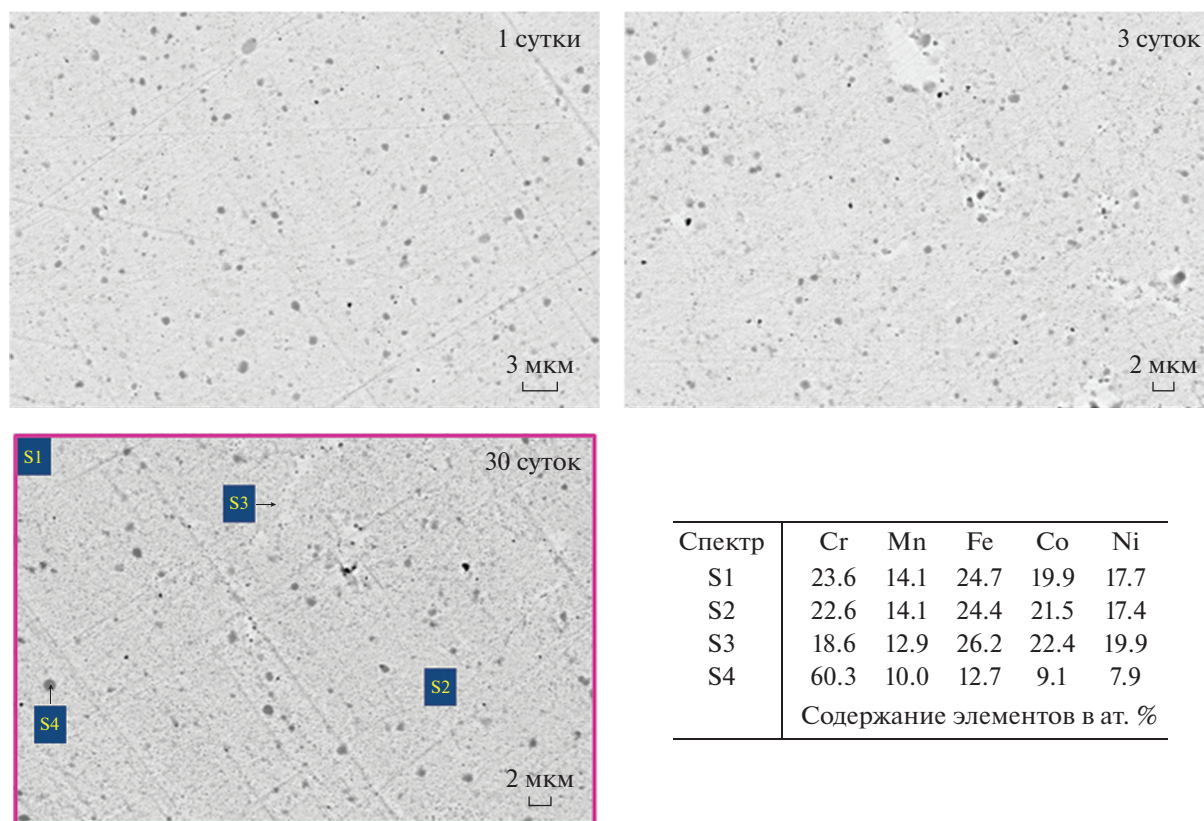


Рис. 6. Микроструктура ВЭС CoCrFeNiMn в зависимости от продолжительности отжига при 1073 К и элементный анализ сплава после 30 сут отжига.

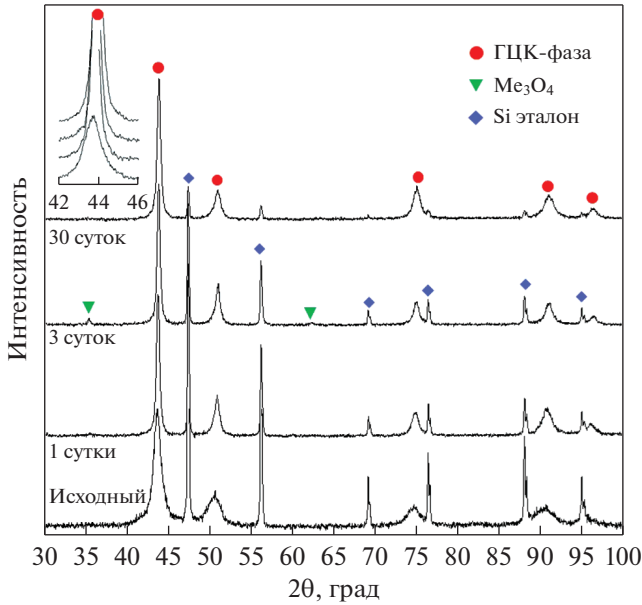
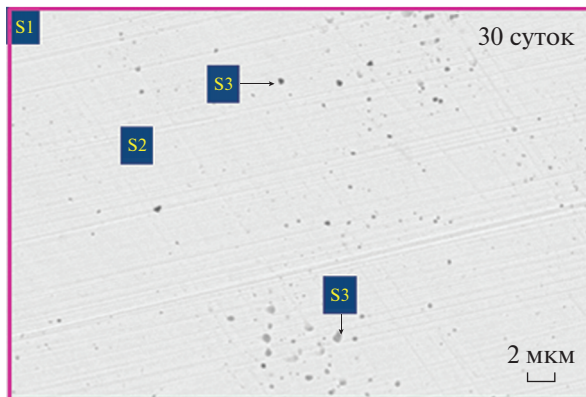
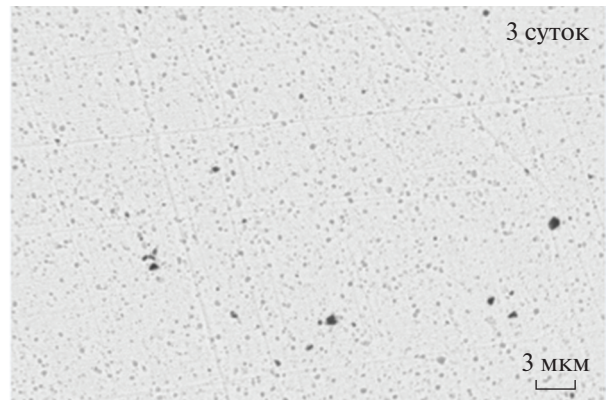
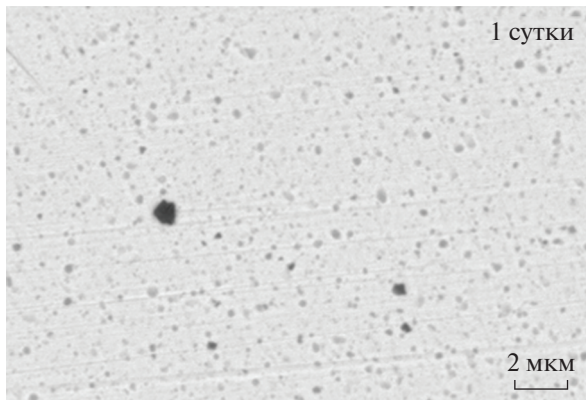


Рис. 7. Дифрактограммы (с фрагментом в области $2\theta = 42^\circ\text{--}46^\circ$) ВЭС CoCrFeNiMn после отжига при 1273 К.

уменьшается относительно значения, полученного в исходном ВЭС. Однако увеличение времени изотермической выдержки, как и в случае отжига при 1073 К, не приводит к закономерному уменьшению полуширины рефлексов. Наблюдается тенденция уширения рефлексов с увеличением продолжительности отжига (рис. 4б). Причем, несмотря на более высокую температуру отжига, полуширина рефлекса после 30 суток изотермической выдержки при 1273 К почти в 2 раза превышает полуширину рефлекса для 873 и 1073 К. Это указывает на распад исходно гомогенного по элементному составу ГЦК-твердого раствора на несколько ГЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки. Микроструктура сплава характеризуется наличием значительного количества выделений (рис. 8), локальный состав которых отличается от состава исходной ГЦК-матрицы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты свидетельствуют о термической нестабильности эквиатомного сплава Кантора, полученного механическим сплавлением порошков металлов, в течение длительного изотермического отжига при температурах 873–



Спектр	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
S1	22.9	8.6	26.0	22.7	19.8
S2	23.3	9.2	25.5	22.8	19.2
S3	34.5	16.1	19.0	16.5	13.9
S4	52.3	27.1	9.0	6.8	4.8

Содержание элементов в ат. %

Рис. 8. Микроструктура ВЭС CoCrFeNiMn в зависимости от продолжительности отжига при 1273 К и элементный анализ сплава после 30 сут отжига.

1273 К. В процессе отжига наблюдается изменение фазового состава сплава. При температурах 873–1073 К формируется вторичная тетрагональная σ -фаза, обогащенная Cr. Экспериментальные данные подтверждают заключения, сделанные в обзоре В. Кантора [32], о том, что многокомпонентные однофазные сплавы CoCrFeNiMn с ГЦК-структурой становятся термодинамически нестабильными при достаточно низких температурах. Термодинамический переход от доминирующей конфигурационной энтропии смешения при высокой температуре к доминирующей теплоте смешения при низкой температуре будет приводить к выделению интерметаллидных фаз в ГЦК-матрице при длительной термической обработке. Этот вывод согласуется с расчетами CALPHAD, которые предсказали, что сплавы Кантора при комнатной температуре должны быть многофазными [33, 34].

Действительно, полученные нами результаты и литературные данные [25–31] о формировании при 773–973 К вторичных фаз в ГЦК-матрице указывают на термодинамическую нестабильность однофазного эквивалентного твердого раствора CoCrFeNiMn. Объемная доля обогащенной хромом σ -фазы в механосинтезированном ВЭС CoCrFeNiMn при 873 К увеличивается с 1.5% после 1 сут до 4.0% после 30 сут отжига, что коррелирует с результатами [31]. Вместе с тем, в отличие от [31], нами не наблюдалось образование частиц ОЦК-фазы, обогащенной хромом. По-видимому, это связано с более длительным отжигом в нашем случае, т.к. ОЦК-фаза является термодинамически нестабильной и при 873 К ее объемная доля уменьшается с 1.2% после 1 ч до 0.37% после 50 ч отжига [31].

При более высокой температуре, когда определяющую роль играет конфигурационная энтропия смешения, расчеты CALPHAD (при 1373 К) предсказывают термодинамическую стабильность однофазного ГЦК-твердого раствора CoCrFeNiMn [33]. Экспериментальные данные, полученные после 500 суточного отжига литого сплава Кантора, также свидетельствуют, что при 1173 К сплав оставался однофазным ГЦК-твердым раствором [28]. Полученные в настоящей работе данные РФА показывают, что и для механосинтезированного ВЭС CoCrFeNiMn эта закономерность сохраняется – на дифрактограммах ВЭС после отжига при 1273 К в течение 1, 3 и 30 сут присутствуют только рефлексы ГЦК-фазы. Изотермический отжиг при 1273 К не приводит к выделению вторичных интерметаллидных фаз. Однако микроструктура сплава после отжига характеризуется наличием выделений, локальный состав которых отличается от состава исходной ГЦК-матрицы. По-видимому, при высокой температуре гомогенный по элементному составу ГЦК-твердый раствор распадается на несколько

ГЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки, что приводит к уширению рефлексов на дифрактограммах.

Наличие двух ГЦК-фаз с близкими параметрами элементарной ячейки было обнаружено ранее в четырехкомпонентном сплаве CoCrFeNi [35, 36]. Сосуществование двух ГЦК-твердых растворов с параметрами элементарной ячейки 3.60 и 3.56 Å, образовавшихся при ИПС механосинтезированного сплава Кантора в течение 10 мин при 1073 К, было установлено в работе [13]. Таким образом, при температурах 1073–1273 К термодинамически выгодным становится существование нескольких высокоэнтропийных ГЦК-фаз, с близкими параметрами элементарной ячейки. Различие в параметрах элементарной ячейки ГЦК-твердых растворов свидетельствует об изменении их элементного состава.

Неожиданным оказалось существенное уменьшение содержания Mn в сплаве до 14.1 и 8.6 мас. % при 1073 и 1273 К соответственно (области S1 на рис. 6 и 8). Можно предположить две причины изменения элементного состава ВЭС. Во-первых, это образование на поверхности частиц оксидной фазы Me_3O_4 , содержащей Mn, наличие которой подтверждается данными РФА. Однако содержание остаточного кислорода в ампуле, а также кислорода, адсорбированного на поверхности частиц после механического сплавления элементов в воздушной среде, недостаточно, чтобы объяснить столь высокую убыль Mn. Второй, более вероятной причиной, является испарение Mn из ВЭС при отжиге в вакуумированной до давления 1.3 Па ампуле. Известно, что Mn испаряется значительно легче других переходных металлов, причем из сплавов с металлами группы железа его испарение интенсифицируется. Согласно имеющимся литературным данным, интенсивное испарение Mn из марганцевосодержащих припоев в вакууме, характеризующееся давлением насыщенных паров Mn 1.3 Па, происходит в вакууме 13 Па при 1064 К, а в вакууме 1.3 Па – при 990 К [37]. В нашем случае длительных отжигов при 1073 и 1273 К происходило образование налета на внутренней поверхности и окрашивание ампул в характерный для соединений марганца цвет, что может свидетельствовать о его испарении из образцов. При более низкой температуре отжига 873 К ампула оставалась прозрачной в течение 30 сут, а содержание Mn в ГЦК-матрице (20.8 мас. %, точка S3 на рис. 3) и его общее содержание (19.8 мас. %, область S1 на рис. 3) было близким к содержанию Mn в исходном ВЭС (18.9 мас. %, область S1 на рис. 1). Атомный радиус Mn (1.35 Å) выше, чем у других элементов, входящих в сплав Кантора (1.24–1.26 Å). Можно ожидать, что обеднение ВЭС марганцем после отжига приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки ГЦК-твердого раствора, который снижается до 3.5891(4) и 3.5840(9) Å по-

сле 30 сут отжига при 1073 и 1273 К соответственно (рис. 4а).

Вместе с тем, тенденция уменьшения параметра элементарной ячейки матричного ГЦК твердого раствора CoCrFeNiMn (рис. 4а) согласуется с результатами работы [38]. Параметр элементарной ячейки сплава CoCrFeNiMn равный 3.602 Å в литом состоянии, уменьшался до 3.595 Å после отжига при 1273 К в течение 1 сут.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При высокоэнергетической механической обработке эквимольной смеси порошков Cr–Co–Fe–Ni–Mn в течение 90 мин в планетарной мельнице формируется однофазный ВЭС – твердый раствор замещения с ГЦК-элементарной ячейкой. Сплав характеризуется дефектной кристаллической структурой, образующейся при деформационной обработке.

2. Изотермический отжиг ВЭС при 873–1273 К в течение 30 сут приводит к изменению фазового состава сплава. Общими закономерностями, характерными для всех температур отжига, являются:

- изменение фазового состава происходит в первые сутки отжига, при дальнейшей изотермической выдержке фазовый состав не изменяется;

- основная фаза ВЭС – ГЦК-твердый раствор сохраняется на протяжении 30 сут отжига:

- параметр элементарной ячейки ГЦК-твердого раствора снижается при увеличении времени отжига. Минимальный параметр элементарной ячейки наблюдается для сплава после изотермического отжига при 1273 К, что обусловлено снижением содержания Mn в ВЭС вследствие его частичного испарения.

3. Отжиг при температурах 873 и 1073 К приводит к выделению интерметаллидной σ -фазы, обогащенной хромом и по параметру элементарной ячейки близкой к Cr₇Ni₃. Следовательно, полученный методом ВЭМО сплав при этих температурах находится в термодинамически неустойчивом состоянии.

4. Отжиг при температурах 1073 и 1273 К приводит к частичному распаду гомогенного по элементному составу ГЦК-твердого раствора, образовавшегося при механическом сплавлении. Распад обусловлен перераспределением элементов с образованием ряда твердых растворов, сохраняющих исходную ГЦК-ячейку, но незначительно отличающихся по элементному составу. Основная матричная фаза остается пятикомпонентным твердым раствором.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00277).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.
2. Yeh J.-W. Physical metallurgy of high-entropy alloys // *JOM.* 2015. V. 67. № 10. P. 2254–2261.
3. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia.* 2017. V. 122. P. 448–511.
4. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 2. № 3. P. 107–123.
5. Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: A review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5. № 4. P. 384–393.
6. Rogachev A.S. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *Физика металлов и металловедение.* 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.
7. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science.* 2014. V. 61. P. 1–93.
8. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P. High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
9. Zhang Y. High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
10. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 375. P. 213–218.
11. Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z. Alloying behavior and novel properties of Co-CrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Intermetallics.* 2015. V. 56. P. 24–27.
12. Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D. Properties of high-strength ultrafine-grained Co-CrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering // *Materials Science & Engineering A.* 2018. V. 734. P. 341–352.
13. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvimov S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering // *J. Alloy. Comp.* 2019. V. 805. P. 1237–1245.
14. Cantor B. Stable and metastable multicomponent alloys // *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2007. V. 32. № 3. P. 245–256.
15. Lucas M.S., Wilks G.B., Mauger L., Munoz J.A., Senkov O.N., Michel E., Horwath J., Semiatin S.L., Stone M.B., Abernathy D.L., Karapetrova E. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 257907.
16. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 1–5.

17. Singh A.K., Subramanian A. On the formation of disordered solid solutions in multicomponent alloys // *J. Alloy. Comp.* 2014. V. 587. P. 113–119.
18. Guo S., Li C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid solution phase or amorphous phase // *Prog. Nat. Sci.* 2011 V. 21. P. 433–446.
19. MacGillavry C.H., Reick G. (Eds.) *Interatomic Distances in Metallic Crystals* / Second ed. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. Holland. 1985.
20. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 2628–2638.
21. Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy // *JOM.* 2015. V. 67. № 10. P. 2262–2270.
22. Owen L.R., Pickering E.J., Playford H.Y., Stone H.J., Tucker M.G., Jones N.G. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 11–18.
23. Vaidya M., Karati A., Marshal A., Pradeep K.G., Murty B.S. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // *J. Alloy. Comp.* 2019. V. 770. P. 1004–1015.
24. Vaidya M., Anupam A., Bharadwaj J.V., Srivastava C., Murty B.S. Grain growth kinetics in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys processed by spark plasma sintering // *J. Alloy. Comp.* 2019. V. 791. P. 1114–1121.
25. Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E.P., Clemens H., Pippan R., Hohenwarter A. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Mater.* 2015. V. 96. P. 258–268.
26. He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures // *Intermetallics.* 2014. V. 55. P. 9–14.
27. Pickering E.J., Minoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // *Scripta Mater.* 2016. V. 113. P. 106–109.
28. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 40–52.
29. Laplanche G., Berglund S., Reinhart C., Kostka A., Fox F., George E.P. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2018. V. 161. P. 338–351.
30. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Ozerov M.S., Zherebtsov S.V., Salishchev G.A. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing // *Mater. Lett.* 2016. V. 185. P. 1–4.
31. Klimova M.V., Shaysultanov D.G., Zherebtsov S.V., Stepanov N.D. Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A.* 2019. V. 748. P. 228–235.
32. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // *Progress in Materials Science.* 2021. V. 120. P. 100754.
33. Bracq G., Laurent-Brocq M., Varvenne C., Perrière Curtin W., Joubert J.-M., Guillot I. Combining experiments and modelling to explore the solid solution strengthening of high and medium entropy alloys // *Acta Mater.* 2019. V. 177. P. 266–279.
34. Park N., Lee B.J., Tsuji N. The phase stability of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: comparison between experiment and calculation results // *J. Alloy. Comp.* 2017. V. 719. P. 188–193.
35. He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures // *Scripta Materialia.* 2017. V. 126. P. 15–19.
36. Dahlborg U., Cornide J., Calvo-Dahlborg M., Hansen T.C., Fitch A., Leong Z., Chambreland S., Goodall R. Structure of some CoCrFeNi and CoCrFeNiPd multicomponent HEA alloys by diffraction techniques // *J. Alloy. Comp.* 2016. V. 681. P. 330–341.
37. Аминов А.Б., Дубровский К.Е. Об уносе марганца при высокотемпературной пайке марганцевосодержащими припоями в вакууме. Труды НПО ЭНЕРГОМАШ имени академика В.П. Глушко. 2019. № 36. С. 298–308.
38. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *J. Alloy. Comp.* 2014. V. 591. P. 11–21.