

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА ТИПА CoCrFeNiMn , СОДЕРЖАЩЕГО AL И C**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки
22.04.01. Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения,
группы 07001639
Черниченко Руслана Сергеевича

Научный руководитель
д. т. н., Жеребцов С.В.

БЕЛГОРОД 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	6
1.1 Высокоэнтропийные сплавы.....	6
1.2 Фазовый состав высокоэнтропийных сплавов.....	10
1.3 Механизмы деформации в сплаве CoCrFeNiMn.....	12
1.4 Влияние углерода на механизмы деформации сплава CoCrFeNiMn	17
1.5 Влияние отжига после прокатки на микроструктуру и свойства сплава CoCrFeNiMn	23
1.6 Выделение упрочняющих частиц вторых фаз в сплавах типа CoCrFeNiMn.....	27
1.7 Механические свойства высокоэнтропийных сплавов	36
1.8 Методы получения высокоэнтропийных сплавов.....	37
1.9 Постановка задачи исследования	39
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ, МЕТОДИКИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	41
2.1 Материалы исследования.....	41
2.2 Подготовка образцов для оптической металлографии	41
2.3 Растровая электронная микроскопия	42
2.4 Просвечивающая электронная микроскопия	44
2.5 Методика проведения EBSD анализа	46
2.6 Рентгеноструктурный анализ.....	46
2.7 Методика оценки размера зерна.....	47
2.8 Методика измерения микротвердости HV	47
2.9 Методика исследования механических свойств при испытании на растяжение	48
2.10 Техника безопасности при работе с кислотами и щелочами	49
2.11 Техника безопасности при работе с электроприборами.....	50

2.12 Техника безопасности при работе с установкой рентгеноструктурного анализа	52
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ .	55
3.1 Эволюция структуры сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C при прокатке.....	55
3.2 Влияние прокати на механические свойства сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C.	62
3.3 Влияние отжига на структуру сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C деформированного на 80%	68
3.4 Влияние отжига на механические свойства сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C деформированного на 80%	75
3.5 Анализ экономической целесообразности проведения работ.....	79
ВЫВОДЫ.....	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	84

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на весьма длительный период развития материаловедения как одного из наиболее важных направлений практической, а затем и научной деятельности человека, основой большинства созданных и особенно применяемых неорганических материалов является один и реже два или три металла. Среди них всего 2-3 десятка наиболее используемых традиционных металлов, включая, прежде всего, железо, алюминий, медь, никель, титан, олово, свинец, цинк, магний, ниобий, цирконий, бериллий, а также благородные, тугоплавкие, радиоактивные и некоторые другие металлы [1]. В XX веке благодаря быстро нарастающим потребностям развивающейся промышленности в различных конструкционных и функциональных металлических материалах непрерывно создаются новые технологии и на их основе разрабатываются новые легированные стали и сплавы. Постепенно увеличивается как число легирующих элементов, так и их доля в общей массе материалов. Некоторые марки сталей и сплавов, прежде всего нержавеющей, жаропрочных, высокопрочных, уже содержат 4–5 контролируемых легирующих элементов массой до 30–40 %, высокопрочные алюминиевые сплавы — 3–4 элемента по массе до 10–15 %, латуни и бронзы — до 40 и 15 % соответственно. В интерметаллидах, составляющих широкий класс атомноупорядоченных соединений исходных металлических элементов, напротив, используется 2–3 материалобразующих металла, но в большой концентрации: 25–75 % в соединениях типа A₃B до 50 % в соединениях типа AB или A₂BC. Интерметаллиды, упорядоченные по различным типам (A15, B2, C15, D03, L10, L12, L21 и т. д.), часто не обладают хорошими конструкционными и технологическими характеристиками. Однако, они имеют особые функциональные свойства: сверхпроводимость (Nb₃Sn, V₃Ga), магнетизм (соединения Fe, Ni, Co), жаростойкость (NiAl, CoAl, CoNiAl), жаропрочность (Ni₃Al, Ti₃Al, TiAl),

эффекты памяти формы, термически, деформационно или магнитно-управляемые (TiNi, Ni₂MnGa и др.)[2].

Следующий важный этап, направленный прежде всего на улучшение комплекса конструкционных, функциональных и технологических параметров сплавов и интерметаллидов, был связан с микро- и макролегированием (третьими, четвертыми, пятыми, шестыми элементами), разработкой новых современных упрочняющих и пластифицирующих технологий как синтеза, так и последующей обработки поли- и монокристаллов, модификации их микро- и субмикроструктур. Появились первые работы по созданию и комплексному исследованию новых так называемых высокоэнтропийных полиметаллических сплавов, включающих до 5–6 основных элементов, каждый в большой концентрации (от 5 до 35%). В качестве первых кандидатов в такие материалы были выбраны сплавы систем AlCoCrCuFeNi, CoCrCuFeNiTi, CuNiAlCoCrFeSi [3]. Ожидается, что данные материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, должны иметь уникальные и необычные свойства, присущие, например, металлокерамикам. К таким свойствам относят: высокую твердость и стойкость по отношению к разупрочнению при высоких температурах, дисперсионное твердение, положительный температурный коэффициент упрочнения и высокий уровень прочностных характеристик при повышенных температурах, привлекательную износостойкость, коррозионную стойкость и ряд других свойств [3].

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Высокоэнтропийные сплавы

Стремление к созданию новых материалов привело к увеличению количества составляющих элементов металлических сплавов. В последнее десятилетие разработан новый класс металлических соединений – так называемых высокоэнтропийных сплавов. Впервые высокоэнтропийные сплава были представлены учеными Кантором и Йе в 2004 году [3, 5]. Они сообщили о сплавах, состоящих из пяти и более компонентов находящихся в эквипроцентном соотношении и имеющих однофазную структуру, состоящую из твердого раствора. С того времени было проведено много работ по описанию микроструктуры и различных свойств высокоэнтропийных сплавов. Высокоэнтропийные сплавы выделены в особую группу, так как процессы структуро- и фазообразования в них, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. К последним относятся сплавы, в которых есть базовые элементы (Fe, Ni, Mo, Al и др.), определяющие кристаллическую решетку материала. Фазовый состав таких сплавов легко прогнозировать исходя из двойных или тройных диаграмм состояния, а введение легирующих добавок приводит либо к твердорастворному упрочнению исходной решетки, либо к выделению в ней дисперсных фаз.

По оригинальному определению высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) — сплавы, которые содержат не менее 5 элементов, причем количество каждого из них не должно превышать 35 ат. % и не должно быть меньше 5 ат. % [5]. Главная особенность ВЭСов заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с ГЦК или ОЦК решеткой [11]. Принципиальным отличием высокоэнтропийных сплавов от традиционных

(предполагается наличие, как растворителя, так и растворенного вещества) является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составляющих элементов имеют равную вероятность занять любой узел кристаллической решетки [11].

При высоком значении энтропии значительно увеличивается степень смешения и понижается свободная энергия. В соответствии с уравнением Гиббса, снижение свободной энергии приводит к повышению вероятности образования случайных твердых растворов [10]. Очевидно, что вклад энтропии смешения в формировании такой структуры становится наиболее весомым при повышенных температурах. Высокая энтропия смешения обеспечивает стабилизацию твердого раствора и предотвращает появление интерметаллидных фаз при кристаллизации [10-11]. Максимальное значение энтропии получается при эквиатомном соотношении элементов. Принимая во внимание гипотезу Больцмана, мы знаем, что при увеличении количества элементов во время образование твердого раствора, так же увеличивается энтропия. Повышение энтропии сплава способствует формированию простой структуры в виде однофазного неупорядоченного твердого раствора замещения с одной кристаллической решеткой, это является термодинамически выгодно в сравнении с образованием вторых, упорядоченных или интерметаллидных фаз [10]. В результате этого склонность к образованию упорядоченных структур значительно снижается вследствие стремления к минимуму энергии Гиббса, вероятность сегрегации элементов при кристаллизации также заметно снижается.

Таким образом, в высокоэнтропийных сплавах, с одной стороны, появляется возможность образования и сохранения многоэлементного твердого раствора замещения как непосредственно после кристаллизации высокоэнтропийного сплава, так и при последующей термомеханической обработке, а с другой – в твердом состоянии сплав приобретет уникальные сочетания физико-механических характеристик [6,8].

Наличие разнородных атомов элементов с разными электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения приводит к ее искажению. Различное комбинирование составляющих элементов может привести к существенным искажениям кристаллической решетки (Рис. 1.1).

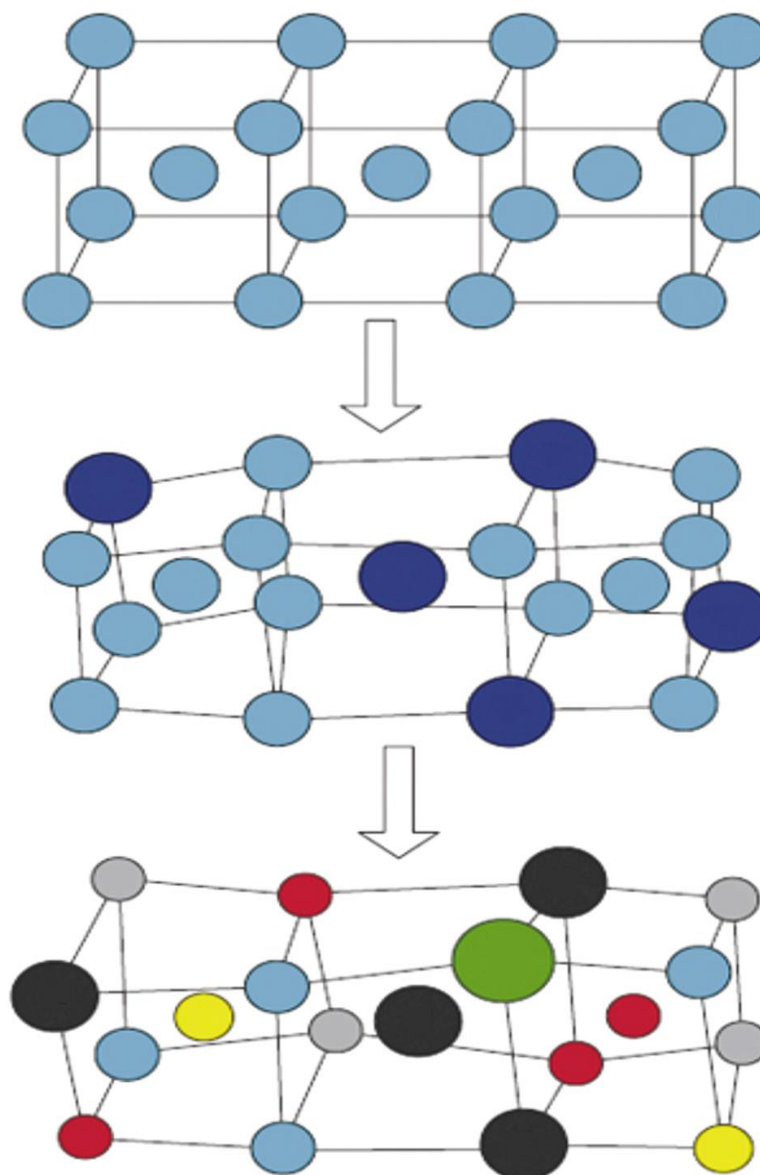


Рис.1.1 Схема формирования ОЦК – решетки многокомпонентного сплава $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$

В результате исследований высокоэнтропийных сплавов было выяснено, что в процессе больших искажений решетки, обусловленных

различными размерами атомных радиусов элементов замещения в них возможно формирование наноразмерных структур и аморфных фаз [3, 12]. Помимо этого, уменьшается скорость диффузионных процессов, что снижает скорость роста кристаллов. Из-за разных радиусов атомов потенциальная энергия между узлами кристаллической решетки изменяется. Флуктуация потенциальной энергии межатомных связей оказывает существенное влияние на кинетику диффузии и энергию ее активации. Также искажение кристаллической решетки способствует значительному твердо-растворному упрочнению.

Важно заметить, что свойства многокомпонентных сплавов обусловлены свойствами не только составляющих сплав элементов, но и свойствами сформировавшихся фаз в том числе. В высокоэнтропийных сплавах формируются преимущественно однофазные твердые растворы замещения, но в зависимости от состава, метода получения и обработки сплава, возможно формирование других упорядоченных и неупорядоченных фаз. Таким образом, на свойства полученного сплава оказывают влияние как атомы отдельных элементов, так и формируемые фазы – это так называемый эффект перемешивания [10].

В настоящее время изучено множество различных высокоэнтропийных сплавов. Большинство исследований носят пока чисто научный характер и направлены на установление закономерностей влияния различных факторов (размер атомов, электроотрицательность, энтальпия смешения, электронная концентрация и т. д.) на свойства получаемых ВЭСов. Вариативность элементного состава высокоэнтропийных сплавов способствует появлению у них ряда полезных свойств, таких как высокотемпературная прочность, сопротивление износу и коррозии, высокая твердость наряду с пластичностью и др. Среди исследуемых сплавов есть материалы, которые по твердости, жаростойкости, коррозионной стойкости, термостабильности и износостойкости уже могут конкурировать с лучшими традиционными сплавами специального назначения [8]. Эти характеристики позволяют

значительно расширить области применения рассматриваемых соединений. Возможно их использование для изготовления режущих инструментов, штампов, деталей машин, диффузионных барьеров и т. д.

1.2 Фазовый состав высокоэнтروпийных сплавов

Классические правила формирования твердых растворов не могут применяться к высокоэнтропийным сплавам. В соответствии с традиционной теорией разработки сплавов, предполагается использование одного или нескольких элементов в качестве основных. Согласно правилу Юм-Розери, для того чтобы образовался твердый раствор составляющие элементы должны обладать близкими значениями атомных радиусов и примерно равной электроотрицательностью. Если этот принцип будет нарушен, высока вероятность формирования упорядоченных соединений вместо твердого раствора [8, 11]. Как уже упоминалось выше, каждый атом составляющих элементов в высокоэнтропийном сплаве имеет равную вероятность занять узел кристаллической решетки, вследствие чего, можно сделать вывод о том, что каждый элемент может быть рассмотрен как компонент раствора. В результате работ последних лет были сформулированы три основных постулата формирования твердых растворов в высокоэнтропийных сплавах:

1. Для обеспечения высокой энтропии смешения необходимо, чтобы число основных составляющих элементов было не менее пяти;
2. Максимальное различие атомных радиусов элементов не должно превышать 12%
3. Энтальпия смешения должна изменяться в диапазоне от -40 до 10 кДж*моль⁻¹.

Исследование фазового состава большого набора сплавов позволило установить взаимосвязь расчетной электронной концентрации высокоэнтропийных сплавов с типом кристаллической решетки образующихся твердых растворов. Для высокоэнтропийных сплавов, как и

для твердых растворов, на основе базового элемента прослеживается та же закономерность. При электронной концентрации в высокоэнтропийных сплавах до 4 эл/ат формируется твердый раствор на базе ГПУ решетки. При электронной концентрации 4,25–7,2 эл/ат образуется только твердый раствор на базе ОЦК решетки или несколько твердых растворов на основе ОЦК решетки. В переходной зоне от 7,3 до 8,3 эл/ат наблюдается формирование двухфазных твердых растворов на основе ОЦК и ГЦК решеток в различной пропорции. И лишь при электронной концентрации выше 8,4 эл/ат формируется твердый раствор на основе ГЦК решетки [3,10-11].

Исследование физико-механических характеристик высокоэнтропийных сплавов показало, что в большинстве случаев при электронной концентрации в области 5,4–7,0 эл/ат такие сплавы обладают пониженной пластичностью при комнатных температурах, однако для всех высокоэнтропийных сплавов отмечаются высокие характеристики жаропрочности. Высокоэнтропийные сплавы на основе ОЦК твердого раствора более жаропрочны, нежели на основе ГЦК твердого раствора. Высокоэнтропийный сплав на основе ОЦК твердого раствора обладает прочностью на уровне 450 МПа, при температуре 1300 °С. Характерной чертой для эквивалентных высокоэнтропийных сплавов является достаточно близкое совпадение расчетных усредненных данных по модулю, параметру решетки, удельному весу и КТР. Высокоэнтропийный сплав приобретает усредненные значения большинства физических характеристик за исключением прочностных свойств. Для характеристик твердости и предела текучести наблюдаются существенно более высокие значения, что связано с аномально высоким атермическим твердорастворным упрочнением [8, 9]. Исследования показали, что дополнительная добавка в высокоэнтропийный сплав количества атомов какого-либо базового элемента будет оказывать влияние на параметр решетки и соответственно на такие характеристики, как модуль упругости и твердость.

1.3 Механизмы деформации в сплаве CoCrFeNiMn

Высокоэнтропийные сплавы, представляющие собой твердый раствор на базе ГЦК решетки, одновременно обладают высокой прочностью и пластичностью, что служит причиной повышенного внимания со стороны ученых. Однако, из-за огромного разнообразия возможных композиций ВЭСов наука обладает весьма ограниченными знаниями о некоторых особенностях этих сплавов. Например, несмотря на то, что деформация является одной из распространенных операций для изменения микроструктуры и свойств металлов, влияние деформации на микроструктуру и свойства высокоэнтропийных сплавов мало изучено [13-14].

Одним из наиболее изученных высокоэнтропийных сплавов является эквиатомный сплав CoCrFeNiMn. Этот сплав имеет одну фазу в виде твердого раствора на основе ГЦК решетки. Такие процессы как диффузия, статическая рекристаллизация и механическое поведение сплава были изучены достаточно хорошо [10], в то время как формирование микроструктуры в процессе пластической деформации так тщательно не изучалось. Из-за низкой энергии дефекта упаковки, равной ~ 20 мДж/м², в сплаве ожидалось деформационное двойникование [16]. Известно, что во время испытания на растяжение при температуре 77 К в материале действительно наблюдалось нано-двойникование, вызванное деформацией, что привело к повышению скорости деформационного упрочнения и улучшению пластичности [15]. Это явление было объяснено переходом от скольжения дислокаций при комнатной температуре до нано-двойникования при понижении температуры [15]. Двойникование может быть использовано для повышения измельчения микроструктуры во время пластической обработки. Процесс двойникования проще всего наблюдать на ранних стадиях деформирования, но оно также происходит на промежуточных, и на поздних уровнях деформации [10].

Было изучено влияние холодной прокатки на эволюцию сплава CoCrFeNiMn. Образцы сплава прокатывались при двух разных температурах – 293 и 77 К. Основная особенность эволюции микроструктуры прокатки при 293 и 77 К в том, что в обоих случаях возникала металлографическая текстура, зерна вытягивались вдоль направления прокатки и появлялись двойники деформации.

После деформации образца на 15% при комнатной температуре появились первые признаки образования двойников, в то время, как в образце, деформированном при температуре 77 К двойникование было более выраженным. Более медленная кинетика двойникования при комнатной температуре, по сравнению с температурой 77 К приводит к резкому различию микроструктуры на более поздних этапах деформации.

Деформация сплава CoCrFeNiMn на 40 % при комнатной температуре привела к еще большему вытягиванию зерен вдоль направления прокатки. Тело зерна содержало большое количество двойников деформации, но в целом значительных изменений микроструктуры не произошло. В отличие от комнатной температуры, прокатка при 77 К привела к формированию фрагментированной структуры в результате пересечения полос сдвига.

В образце, деформированном на 80 %, при комнатной температуре образовалась микроструктура, аналогичная микроструктуре образца, деформированного на 40 % при температуре 77 К. Однако, она была менее однородная. Прокатка образца на такую же степень деформации при температуре 77 К привела к образованию микроструктуры пластинчатого типа, с пластинами, вытянутыми вдоль направления прокатки. Так же наблюдалось значительное уменьшение размеров микроструктуры. Объемная доля материала, охваченного полосами сдвига, увеличивается в сравнении с меньшими степенями деформации. Также уменьшается размер структурных составляющих [10].

На начальных этапах прокатки при комнатной температуре эволюция микроструктуры была связана с образованием дислокационных скоплений. В

том числе наблюдалось небольшое количество двойников деформации. Увеличение степени прокатки привело к активации новых систем двойникования и большему увеличению плотности дислокаций. Дальнейшее увеличение степени деформации привело к интенсивному двойникованию. После прокатки на 80 % при температуре 293 К каждое зерно содержит большое количество двойников деформации различных систем. Микроструктура имеет пластинчатую морфологию из-за близко расположенных границ двойников, почти все двойники имеют одно направление с направлением прокатки.

Эволюция микроструктуры при крио-прокатке совершенно аналогична эволюции, наблюдаемой при комнатной температуре. Однако уже при прокатке на 5 % видно большое количество двойников. Дальнейшая деформация связана в основном с развитием двойникования. При больших степенях деформации двойники занимают почти весь объем зерна, так же могут наблюдаться полосы, пересекающие слоистую структуру.

Одной из главных особенностей эволюции микроструктуры высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn во время холодной прокатки является интенсивное деформационное двойникование. Образование двойников деформации, скорее всего, связано с низкой энергией дефекта упаковки, что было установлено для этого сплава после деформации при комнатной температуре [16]. В сплаве CoCrFeNiMn идет активное двойникование как при температуре 77 К, так и при комнатной температуре. Однако можно заметить, что при низких температурах для начала двойникования нужны меньшие критические напряжения. Возможно, это происходит из-за температурной зависимости изменения энергии дефекта упаковки и перехода от дислокационного скольжения к деформационному двойникованию [17]. Но также замедленное начало двойникования при комнатной температуре может быть связано с более медленным достижением критических напряжений в результате наклепа.

Формирование двойников во время холодной прокатки приводит к упрочнению материала, в результате измельчения зерен путем активации новых систем двойникования, что уменьшает среднюю длину свободного пробега дислокации. Другим механизмом упрочнения является накопление большой плотности дислокаций. При комнатной температуре значение деформационного упрочнения будет меньше, так как менее активно двойникование.

Эволюцию микроструктуры высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn как при криогенной, так и при комнатной температуре может быть описана следующим образом. В начале деформации исходные зерна (Рис. 1.2 а) перерезаются очень тонкими двойниками (Рис. 1.2 б). Напряжения, необходимые для начала двойникования достигаются за счет увеличения плотности дислокаций.

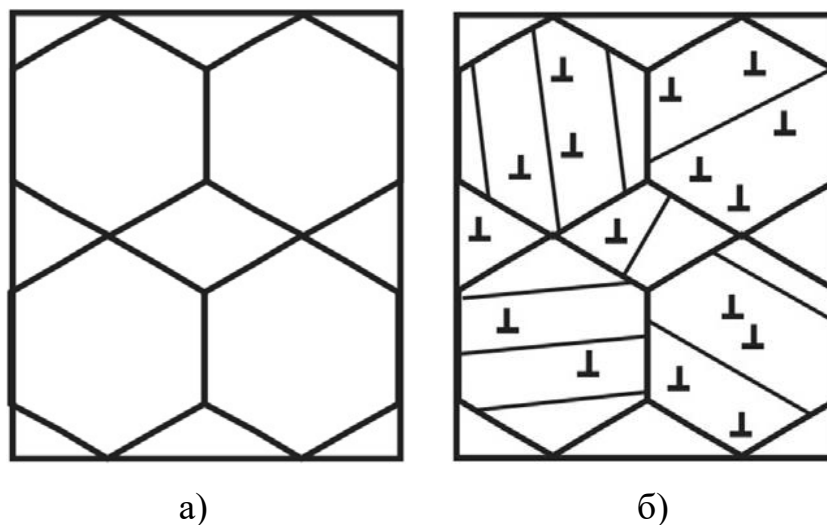
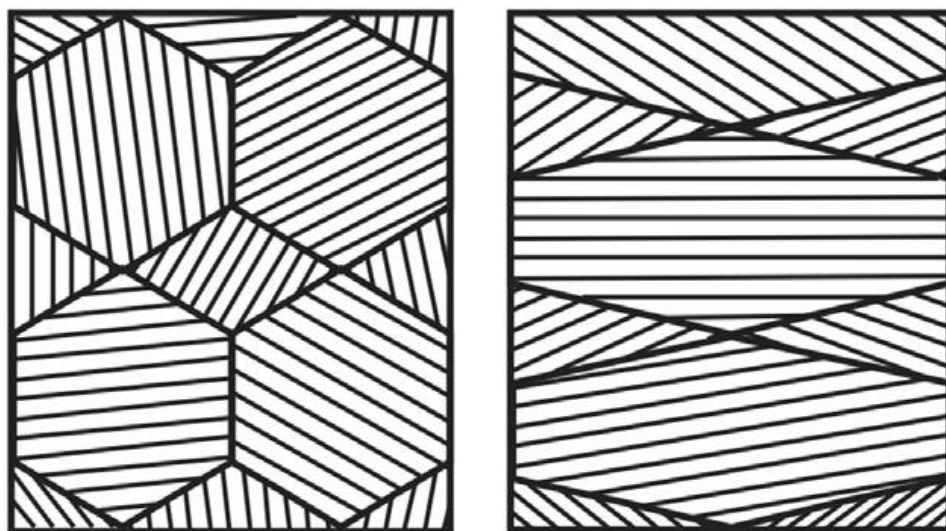
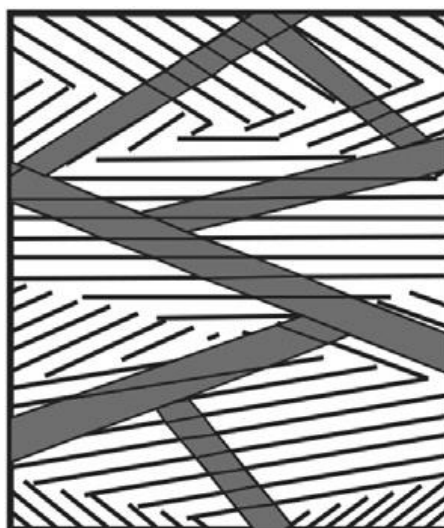


Рис. 1.2 Схематическое изображение эволюции высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn при холодной прокатке



в)

г)



д)

Рис. 1.2 (продолжение) Схематическое изображение эволюции высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn при холодной прокатке

С повышением степени деформации количество двойников увеличивается, наконец, занимает почти весь объем зерна (Рис. 1.2 в). На этом этапе двойники начинают перестраиваться в плотные массивы. Следует отметить, что в процессе дальнейшей деформации структура изменяется незначительно, происходит дальнейшее накопление дислокаций.

С увеличением деформации зерна удлиняются, и двойники вращаются по направлению прокатки (Рис. 1.2 г). При дальнейшей деформации, когда большинство границ зерен и двойников расположены параллельно оси

деформации формируется полосовая структура. Некоторые двойники разделены поперечными малоугловыми границами (Рис. 1.2 д), однако, новые зерна они не образуют. Уменьшение температуры деформации до 77 К ускоряет кинетику эволюции микроструктуры и сдвигает начало вышеуказанных процессов к более низким степеням деформации.

1.4 Влияние углерода на механизмы деформации сплава CoCrFeNiMn

Рассмотрим влияние углерода на процессы, происходящие в материале при деформации на примере высокоэнтропийного сплава FeNiCoCrMn. Современные исследования указывают на то, что пластическая деформация этого сплава сильно зависит от наличия нано-двойников. На ранней стадии деформации, происходит накопление дислокаций по границам зерен. При достижении критических напряжений на границах зерен происходит зарождение первичных двойников. С повышением степени деформации количество двойников будет расти, при этом их толщина остается почти постоянной [18].

Во время деформации сплава на 20 % при температуре 77 К в материале наблюдается нано-двойникование. Когда сплав деформировали на 38%, появлялись двойники другого направления, что свидетельствует об активации новых систем двойникования. После прокатки сплава FeNiCoCrMn при комнатной температуре в материале не было замечено двойников деформации [15].

По сравнению с этими наблюдениями, в сплаве, легированном 0,5 ат.% углерода, активация первичных и вторичных систем двойникования происходит при гораздо меньшей степени деформации (6,5 % и 19,5 % соответственно) для температуры 77 К. Прокатка сплава при температуре 293 К до разрушения в материале наблюдается множественное двойникование. Все эти наблюдения дают возможность сделать вывод, что в

сплаве, легированным углеродом двойникования является более выраженным, чем в сплаве без углерода. Мы знаем, что углерод является атомом внедрения и приводит к сильному твердорастворному упрочнению высокоэнтропийного сплава, в результате чего дислокациям трудно передвигаться. Таким образом, критическое напряжение, необходимые для активации систем двойникования может быть легко достигнуто при сравнительно небольшой степени деформации. Кроме того, известно, что двойникование также существенно зависит от энергии дефекта упаковки. Двойникование будет более выражено в материалах с низкой энергией дефекта упаковки. Исследования показывают, что углерод, оказывает влияние на высокоэнтропийных сплав, подобное тому же что и, например, на аустенитную сталь. А именно, при добавлении углерода величина энергии дефекта упаковки материала уменьшается [19]. Эти процессы могут объяснить необходимость более высокой степени деформации для достижения максимальных напряжений при растяжении эквиатомного сплава FeNiCoCrMn по сравнению со сплавом, легированным углеродом. В частности, в сплаве без углерода максимальные напряжения при растяжении были достигнуты при деформации порядка 85 % (77 К, 820 МПа) и 65 % (293 К, 520 МПа), по сравнению с 70 % (77 К, 1090 МПа) и 40 % (293 К, 655 МПа) деформацией сплава, легированного 0.5 ат.% углерода [18].

Двойники отжига имеют толщину не более 10 мкм, поэтому они являются слабыми препятствиями для движения дислокаций [20]. В противоположность этому тонкие двойники деформации (как правило, толщиной в несколько десятков нм) полученные при небольшой степени деформации будут являться эффективными барьерами для движения дислокаций. При больших степенях деформации могут образовываться пучки двойников, которые будут более эффективным препятствием, поскольку для того что бы дислокации пересечь такой барьер необходимы большие критические напряжения нежели для пересечения одного двойника. Кроме того взаимодействие двойников и дислокаций приведет к накоплению

высокой плотности сидячих дислокаций внутри ламелей, что приводит к дополнительному увеличению прочности при деформации [10]. Эти накопленные дислокации являются эффективными барьерами для движения дислокаций и могут обеспечить дополнительное образование двойников деформации и увеличение необходимого критического напряжения, необходимого, что бы вызвать пластическую деформацию двойникового материала [21-22]. При дальнейшем увеличении степени деформации растет плотность двойников, взаимодействие первичных и вторичных систем двойникового материала приведет к дальнейшему измельчению микроструктуры. Этот эффект часто называют «динамическим эффектом Холла-Петча» [23-25].

Недавние исследования показали, что легирование 1,1 ат.% углерода высокоэнтропийного сплава FeNiMnAlCr не только приводит к увеличению прочности материала, но и к повышению пластичности. Предполагается, что одновременное повышение как прочности, так и пластичности материала является следствием появления полос скольжения, индуцированных углеродом. В качестве материала для исследования был взят сплав FeNiMnAlCr без углерода, и легированный 1,1 ат. %. Отмечается, что материал в обоих случаях имеет ГЦК решетку. Сплав подвергался прокатке и отжигу [35]. В сплаве легированном углеродом после отжига при температуре 1273 К в течение 8 часов наблюдается выделение карбидов типа $M_{23}C_6$ и M_7C_3 . Тогда как повышение температуры отжига до 1373 К приводит к образованию только карбида M_7C_3 . В работе [36] отмечается, что отжиг при температуре 1173 К сплава, легированного углеродом, не приводит к полной рекристаллизации структуры, в отличие от материала без углерода. Это свидетельствует о том, что наличие в сплаве углерода приводит к замедлению рекристаллизации в результате сегрегации атомов углерода на границах зерен. В свою очередь, в материале нелегированном углеродом после отжига при температуре 1073 К в течение 8 часов были обнаружены частицы В2 фазы. Увеличение времени отжига или повышение температуры приводит к увеличению размеров частиц и карбидов, при этом их объемная

доля уменьшается. Различные режимы ТМО легированного сплава и сплава без углерода также привели к различающимся размерам зерен (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Зависимость размера зерна от термообработки

Сплав	Режим ТО	Размер зерна, мкм
FeNiMnAlCr	1073 К, 8 часов	5
	1073 К, 30 часов	7
	1173 К, 8 часов	19
FeNiMnAlCrC _{1,1}	1273 К, 1 час	5
	1273 К, 30 часов	8
	1373 К, 8 часов	23

На начальных этапах деформации в материале без углерода, как с размером зерна 19 мкм так и 5 мкм, было обнаружено плоское скольжение дислокаций [27]. Увеличение напряжения привело к поперечному скольжению дислокаций в материале с размером зерна 19 мкм, в то время как в материале с размером зерна 5 мкм поперечное скольжение было затруднено за счет мелких зерен и скоплением дислокаций на частицах В2 фазы.

При большой степени деформации в материале без углерода с размером зерна 19 мкм была обнаружена типичная ячеистая структура, тогда как в материале с размером зерна 5 мкм были замечены локализованные дислокационные скопления, что свидетельствует о том, что эволюция дислокационной структуры сильно зависит от размера зерна и частиц. Возникновение ячеистой структуры происходит за счет дробления зерна на ячейки с различной ориентацией [28]. Соседние элементы объема деформируются совместно, выполняя одновременно операции, по меньшей мере, пяти систем скольжения согласно модели Тейлора [29-32]. При увеличении напряжения деление зерен происходит непрерывно, образуя в исходных ячейках новые. В материале без углерода с размером зерна 5 мкм деление зерен в значительной степени за счет мелкого размера зерна и

выделения В2 фазы. В результате ячеистая структура не может сформироваться, вместо этого в материале наблюдаются неравномерные дислокационные скопления.

В материале, легированном углеродом независимо от размера зерна на начальных этапах деформации наблюдается плоское скольжение дислокаций. Как известно, плоское скольжение дислокаций более характерно для материала имеющего ГЦК решетку с низкой энергией дефекта упаковки, высоким напряжением трения решетки и наличием атомов ближнего порядка [37-40]. Предыдущие исследования показали, что добавление углерода приводит к понижению энергии дефекта упаковки и увеличению напряжения трения решетки, что в свою очередь препятствует поперечному скольжению дислокаций и приводит к плоскому скольжению [27].

Увеличение степени деформации материала легированного углеродом (с размером зерна 19 мкм), приводит к образованию микрополос. В материале с размером зерна 5 мкм, место микрополос, наблюдались неравномерно распределенные дислокационные скопления, это указывает на то, что размеры зерен и выделение частиц имеют решающее значение для формирования микрополос.

Микрополоса представляет собой пластинчатую структуру с высокой плотностью дислокаций, которая направлена вдоль плоскости скольжения $\{111\}$ в материале с ГЦК решеткой. Предполагается что в сплаве FeNiMnAlCrC_{1,1} образование микрополосы идет за счет механизма дислокационного расщепления границ, что наблюдалось в сплаве Ni-Co [33], сплаве Al-Mg [35] и в аустенитной стали с высоким содержанием Mn [34]. В результате компенсации пластической деформации зерно делится на области разной ориентировки с меньшим количеством систем скольжения, чем требует модель Тейлора. Двухслойная дислокационная структура постепенно формируется на границе этой области посредством многократного сдвига в результате компенсации напряжений, что приводит к образованию макрополос.

Недавно Уэлшом был предложен другой механизм образования микрополос на примере деформации высокомарганцевой стали. На начальных этапах пластической деформации плоскостное скольжение способствует уменьшению плоскости скольжения из-за наличия ближнего либо дальнего порядка. Активировавшиеся дислокации распространяются в плоскости скольжения, что приводит к образованию новых полос скольжения. Полосы скольжения проходят через зерно и в конечном итоге достигают границы зерна. Возникновение большой плотности дислокаций увеличивает напряжения, что приводит к появлению дополнительного источника дислокаций внутри полос скольжения. В результате, образуется новая полоса скольжения, называемая микрополосой. При дальнейшей деформации путем сдвига полосы скольжения, сдвигового скольжения дислокаций или активации дислокаций с меньшей длиной пробега, возникает новый источник дислокаций. Это приводит к формированию еще большего количества микрополос. Согласно модели Уэлша микрополосы образуются из полос скольжения, заполненных дислокациями. Скопление дислокаций на границах зерен или карбидах должно приводить к появлению микрополос на еще более ранних стадиях деформации. Известно, что микрополосы в CuAl_2O_3 появляются при более низкой степени деформации, чем в чистом Cu из-за большой плотности дислокаций. Однако, по результатам, представленным выше видно, что микрополосы в материале с размером зерна 5 мкм не были обнаружены. Вместо микрополос в материал обладал клубками дислокаций. Поэтому деление зерен имеет ключевую роль, для образования микрополос и модель дислокационного расщепления границ представляется более правдоподобным механизмом.

1.5 Влияние отжига после прокатки на микроструктуру и свойства сплава CoCrFeNiMn

Исследования высокоэнтروпийного сплава CoCrFeNiMn показали, что после кратковременного низкотемпературного отжига материал сохраняет свою однофазную структуру с ГКЦ решеткой [41-43]. Последние результаты показывают, что после отжига при 450-750 °С сильнодеформированного материала или в случае длительного времени отжига в сплаве CoCrFeNiMn возможно выделение частиц вторых фаз. Однако кинетика образования второй фазы в высокоэнтропийном сплаве CoCrFeNiMn во время отжига до сих пор малоизученна. Рассмотрим влияние отжига на структуру деформированного материала на примере высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn прокатанного при комнатной и криогенной температуре на 80 %.

После прокатки при комнатной температуре и отжига при 600 °С в материале прошла частичная рекристаллизация, наблюдалось большое количество нерекристаллизованных участков. Отжиг материала прокатанного при криогенной температуре при 600 °С привел к полной рекристаллизации структуры, при этом отмечается что сплав, прокатанный при пониженных температурах и отожженный при 600°С обладает более низким значением микротвердости, чем сплав прокатанный при комнатной температуре и отожженный при 600 °С. Вероятно, такие различия в структуре и свойствах материала связаны с отличием размеров структурных составляющих и, следовательно, с более высокой запасенной энергией сплава прокатанного при криогенной температуре. При более высокой температуре отжига в обоих сплавах наблюдается полностью рекристаллизованная структура, в зернах были замечены многочисленные двойники отжига [41-43]. Размер зерен и значения микротвердости материала прокатанного при комнатной и при криогенной температуре, и отожженных при одних и тех же температурах, практически не отличаются (таблица 1.2).

Зависимость размера зерна от температуры отжига

Температура отжига, °С	Размер зерна, мкм	
	Деформация при криогенной температуре	Деформация при комнатной температуре
600	$0,9 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,6$
700	$2,1 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,9$
800	$6,0 \pm 2,4$	$3,6 \pm 1,7$
900	$17,8 \pm 8,0$	$17,1 \pm 8,2$

Однако отжиг привел не только к рекристаллизации сплава CoCrFeNiMn. После отжига в интервале температур 600-800°С было обнаружено выделение частиц второй фазы, преимущественно прямоугольной формы. Размер и объемная доля частиц для сплавов, прокатанных в разных условиях и отожженных при одинаковых температурах практически идентичны. Стоит отметить, что при повышении температуры отжига размер частиц увеличивается, при этом их объемная доля уменьшатся. В работе [44] отмечается, что отжиг после отжига при температуре 900 °С никаких частиц вторых фаз в материале обнаружено не было. Для того что бы идентифицировать частицы второй фазы были проведены дополнительные исследования материала с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В результате исследований, помимо частиц прямоугольной формы с размером в несколько сотен нанометров, в материале были обнаружены мелкие сферические частицы размеров около 40 нм. Оба типа частиц были обогащены Cr (43 ат.% и 37 ат.% соответственно) и содержат другие компоненты сплава примерно в равных пропорциях. Мелкие сферические частицы имеют ОЦК решетку. В свою очередь частицы большого размера имеют тетрагональную решетку, в результате чего могут быть идентифицированы как сигма-фаза.

После отжига при 800 °С в обоих сплавах была обнаружена только сигма-фаза. Предположительно, фаза, обогащенная Cr при отжиге в

интервале температур 600-700 °С может быть метастабильной фазой, которая далее трансформируется в сигма-фазу с более высоким содержанием Cr. Отсутствие наличия вторых фаз после отжига при температуре 900 °С согласуется с ранее проведенными исследованиями.

Выделение вторых фаз в сплаве CoCrFeNiMn после длительного времени отжига вероятнее всего происходит из-за медленной диффузии, что может замедлять фазовые превращения. Прокатка на большие степени деформации значительно ускоряет фазовые превращения в результате получения мелкозернистой структуры [45].

В работе [46] также было исследовано влияние отжига при различных температурах на структуру и свойства деформированного до различных степеней высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi. Для этого сплав после гомогенизации подвергали холодной прокатке до различных степеней деформации (21, 41, 61, 84, 92 и 96 %). После чего образцы вырезали из проката и отжигали в течение 1 часа в интервале температур 400 до 1000 °С.

В работе [46] отмечается, что с увеличением степени прокатки микротвердость материала возрастает. Удивительно, что отжиг при температуре 400-500 °С, во всех случаях, приводит к небольшому увеличению микротвердости сплава. При этих температурах не происходит рекристаллизации материала ни в одном из образцов. При увеличении температуры отжига до 600°С и выше микротвердость каждого из деформированных образцов быстро уменьшалась. Отжиг при температуре 1000°С привел к самым низким показателя микротвердости. Такое резкое понижение микротвердости материала связано с наступлением рекристаллизации деформированной структуры и росту зерен.

В результате исследования микроструктуры образцов, было выяснено, что полностью рекристаллизованная структура в сильнодеформированных образцах (84, 92 и 96 %) можно получить при температуре отжига 800 °С. С понижением степени деформации для полной рескристаллизации микроструктуры, необходимо повышение температуры отжига: 61 % -

900 °С, 41 % - 900 °С и 21 % - 1000 °С). На рис. 1.3 представлены снимки рекристаллизованной структуры образцов.

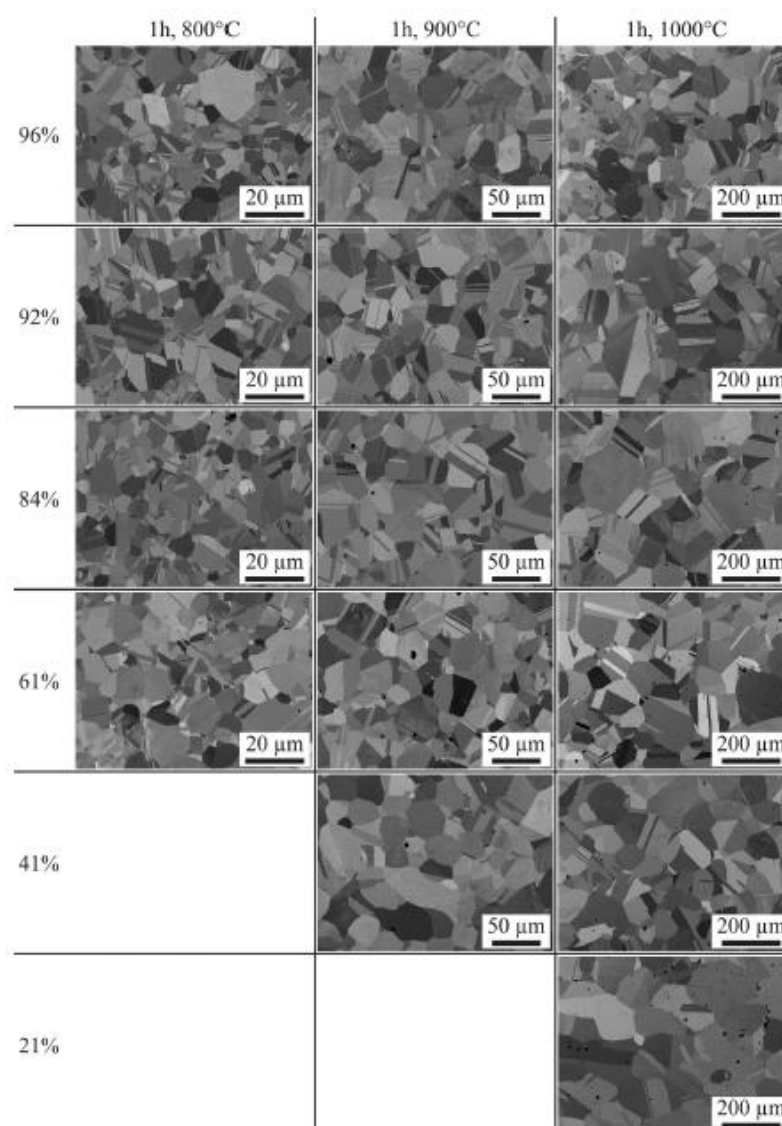


Рис. 1.3 Микроструктура сплава CoCrFeMnNi деформированного до разных степеней и отожженного при различных температурах

Во всех случаях микроструктура представлена в виде равноосных зерен, содержащих значительное количество двойников отжига. Средний размер зерна для каждого состояния представлен на рис. 1.4

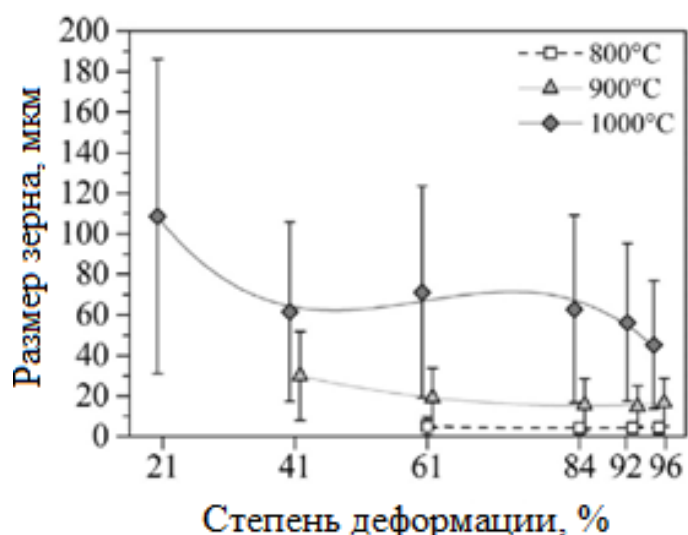


Рис. 1.4 Средний размер зерна сплава CoCrFeMnNi деформированного до разных степеней и отожженного при различных температурах.

Исходя из графика видно, размер зерна увеличивается с повышением температуры отжига и уменьшение степени деформации. Однако при высоких температурах отжига рост зерна значительно замедляется.

1.6 Выделение упрочняющих частиц вторых фаз в сплавах типа CoCrFeNiMn

Последнее время высокоэнтропийные сплавы благодаря своим свойствам привлекают все больше внимание ученых. Система ВЭСов обычно содержит несколько компонентов (> 5) в равном соотношении и как следствие имеет высокую энтропию смешения, что способствует образованию простого твердого раствора [47, 48]. Исследования показали, что матрица ВЭСа демонстрирует высокую фазовую стабильность, особенно при повышенных температурах, и слабую диффузионную активность, позволяющую ВЭСам быть перспективным материалом для применения при высоких температурах [49-51]. Данная особенность материала привела к появлению целому ряду работ по получению однофазных ВЭСов с ОЦК

[52,53] и ГЦК [54-56] решеткой для применения при повышенных температурах [54-56]. Отмечается, что ВЭС с ГЦК решеткой в результате более плотной упаковки атомов обладает меньшим значением атомной диффузии, а так же хорошей пластичностью (порядка 60%) в сравнении с материалом с ОЦК решеткой. Однако из-за отсутствия надлежащего механизма упрочнения прочность этих сплавов недостаточна для промышленного применения [55]. Дисперсионное упрочнение является одним из широко используемых механизмов, и было применено для упрочнения нескольких ВЭСов с ГЦК решеткой, таких как $Al_xFeCoNiCrMn$ [57], $Al_xFeCoNiCr$ [58] и $Nb_xFeCoNiCr$ [59]. К сожалению, большая часть образующихся частиц являлись хрупкими интерметаллидными соединениями размером несколько десятков микрон, которые обеспечивали небольшой прирост прочности, но при этом значительно ухудшали пластичность. Однако, недавно были проведены исследования в которых сообщалось, что незначительное добавление Al либо Ti в сплав FeCoNiCr может привести к выделению когерентных наночастиц в литом состоянии, но распределение частиц при этом было неоднородным.

Рассмотрим более подробно легирование Al и Ti высокоэнтропийного сплава FeCoNiCr на примере работы [60]. Сплав системы FeCoNiCr легированный Ti_xAl_y получили путем дуговой плавки смеси чистых металлов. Для простоты сплавы $(FeCoNiCr)_{95}Ti_1Al_4$ (ат.%), $(FeCoNiCr)_{94}Ti_2Al_4$, $(FeCoNiCr)_{91}Ti_3Al_6$ и $(FeCoNiCr)_{88}Ti_3Al_9$, далее обозначаются как TA14, TA24, TA36 и TA39, соответственно. Все слитки сплавов были повторно расплавлены, по меньшей мере, шесть раз для обеспечения химической однородности. После чего материал гомогенизировался при температуре 1200 °C в течении 4 часов и деформировался в холодном состоянии на 30 %. Для определения влияния легирующих элементов на микроструктуру высокоэнтропийного сплава FeCoNiCr проводилась рекристаллизация при температуре 1000 °C в течении 2 часов и последующая выдержка при 800 °C в течении 18 часов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что материал как после рекристаллизации так и после выдержки имеет ГЦК решетку. При этом в образцах ТА36 и ТА39 в рекристаллизованном состоянии было обнаружено наличие небольшого количества вторых фаз типа Ni_2AlTi . Рентгеноструктурный анализ показал, что после выдержки количество вторых фаз типа Ni_2AlTi образцах ТА36 и ТА39 увеличивается.

Исследование микроструктуры образцов после рекристаллизации методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что образцы ТА14 и ТА24 имеют структуру характерную для рекристаллизованного материала с небольшим количеством примесей, неоднородно расположенных по объему материала (рис. 1.5). Отмечается, что в образцах ТА14 и ТА24 после рекристаллизации не было обнаружено выделенных частиц.

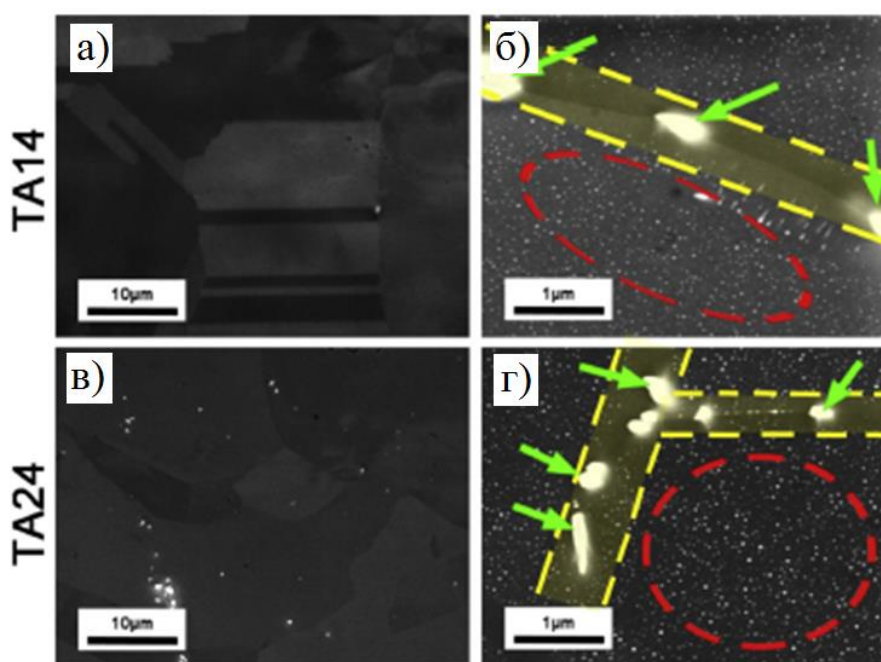


Рис. 1.5 Структура сплава ТА14, ТА24, ТА36 и ТА39 после рекристаллизационного отжига, (ТА14 - а, ТА24 - в, ТА36 - д, ТА39 - ж) и старения (ТА14 - б, ТА24 - г, ТА36 - е, ТА39 - з).

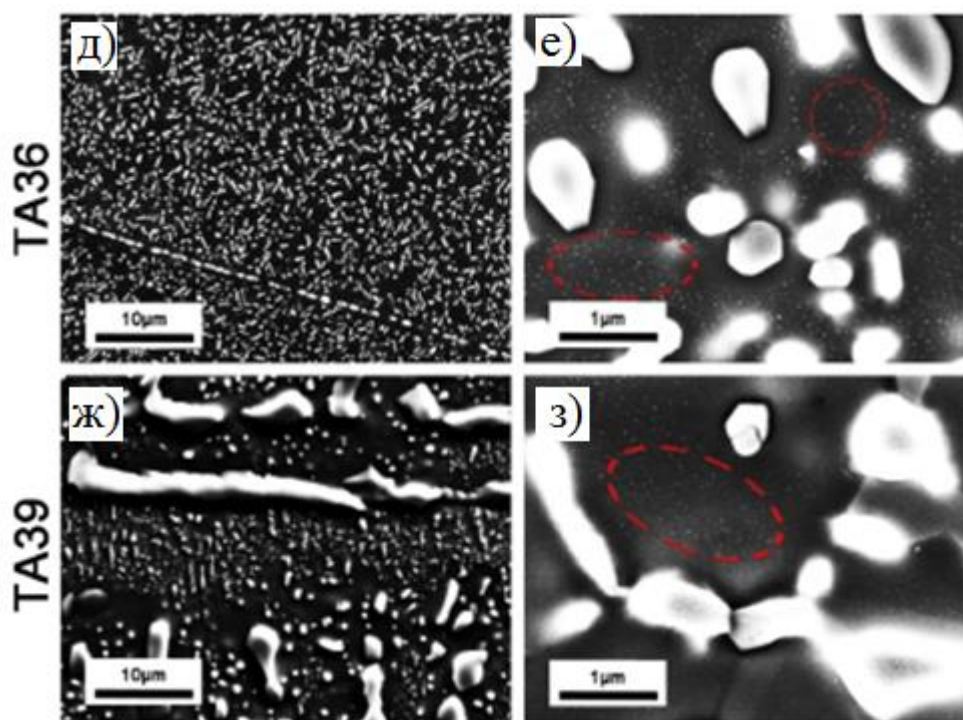


Рис. 1.5 (продолжение) Структура сплава ТА14, ТА24,ТА36 и ТА39 после рекристаллизационного отжига, (ТА14 - а, ТА24 - в, ТА36 - д, ТА39 - ж) и старения (ТА14 - б, ТА24 - г, ТА36 - е, ТА39 - з).

Однако после старения при 800 °С в течении 18 часов в этих образцах были обнаружены многочисленные наночастицы размером менее 50 нм (красная область на рис.1.5 б и г). Вероятнее всего при проведении рентгеноструктурного анализа эти частицы не были обнаружены из-за небольших размеров. Несколько крупных белых частиц (обозначенных зелеными стрелками на рис.1.5 б и г) так же не обнаружены при проведении рентгеноструктурного анализа скорее всего из-за малой объемной доли.

В свою очередь микроструктура образцов ТА36 и ТА39 обогащенных легирующими элементами резко отличается (рис. 1.5 д и е, ж и з соответственно). В образцах ТА36 и ТА39 как после рекристаллизации так и после выдержки наблюдается два типа частиц, больших (1 мкм) и маленьких (50 нм), при этом после старения становится преобладающим выделение частиц большого размера. Наноразмерная фаза по-прежнему сохраняется, однако ее количество уменьшается, а распределение становится

неоднородным, что свидетельствует о том, что мелкие частицы становятся нестабильными и заменяются более стабильными крупными частицами.

Исследование образца высокоэнтропийного сплава состава ТА36 с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис.1.6) показало, в материале наблюдаются частицы двух типов (больших, выделенных зелеными стрелками, и маленьких, выделенных красной областью), что соответствует данным полученным с помощью СЭМ.

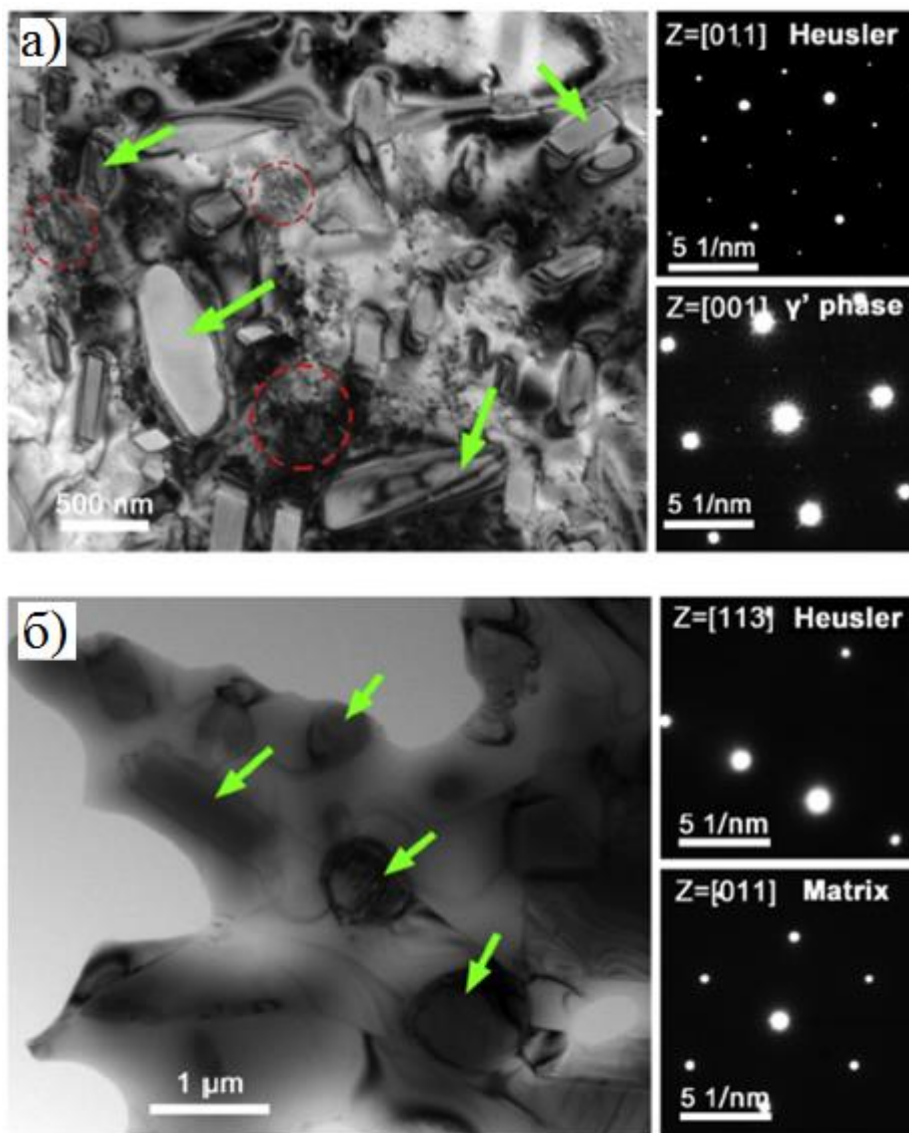


Рис. 1.6 Светлопольное ПЭМ-изображение для сплава ТА36 (а) и сплава ТА39 (б)

Дифракция, взятая с частицы большого размера эллипсоидной формы, показала, что данная частица относится к типу $L2_1$ с параметром решетки 0,592 нм. Средний состав частицы Al: 20,3 ат.%, Ti: 18,5 ат. %, Cr: 4,5 ат. %, Fe: 4,7 ат. %, Co: 19,1 ат. % и Ni: 32,9 ат. %, что указывает на то, что значительное количество Ni замещено Co. Основываясь на этих результатах, мы можем в конечном итоге определить ее как $(Ni, Co)_2TiAl$ фазу. Это фаза является интерметаллидом, и сильно охрупчивает материал, что пагубно сказывается на пластичности сплава.

В свою очередь дифракция, взятая с наноразмерных частиц, показала, что они относятся к типу $Ni_3(Ti, Al) L1_2$, подобно частицам γ' суперсплавах на основе Ni. Такое поведение характерно для всех четырех образцов. Независимо от количества легирующих элементов. Отличие сплава TA39 в том частицы фазы $(Ni, Co)_2TiAl$ имеют больший размер (> 1) нежели другие образцы, при этом количество мелких частиц фазы γ' резко снижается. Это наблюдение свидетельствует о том, что чрезмерное легирование сплава системы FeCoNiCrTi и Al может привести к выделению большого количества упорядоченной интерметаллидной фазы типа $(Ni, Co)_2TiAl$, при этом выделение когерентной фазы γ' будет практически подавлено, что отрицательно повлияет на пластичность материала.

Также в работе [60] было исследование влияние температуры старения на выделение частиц и микроструктуру высокоэнтропийного сплава легированного Ti и Al. На рис. 4 показана микроструктура сплава TA24 состаренного при разных температурах.

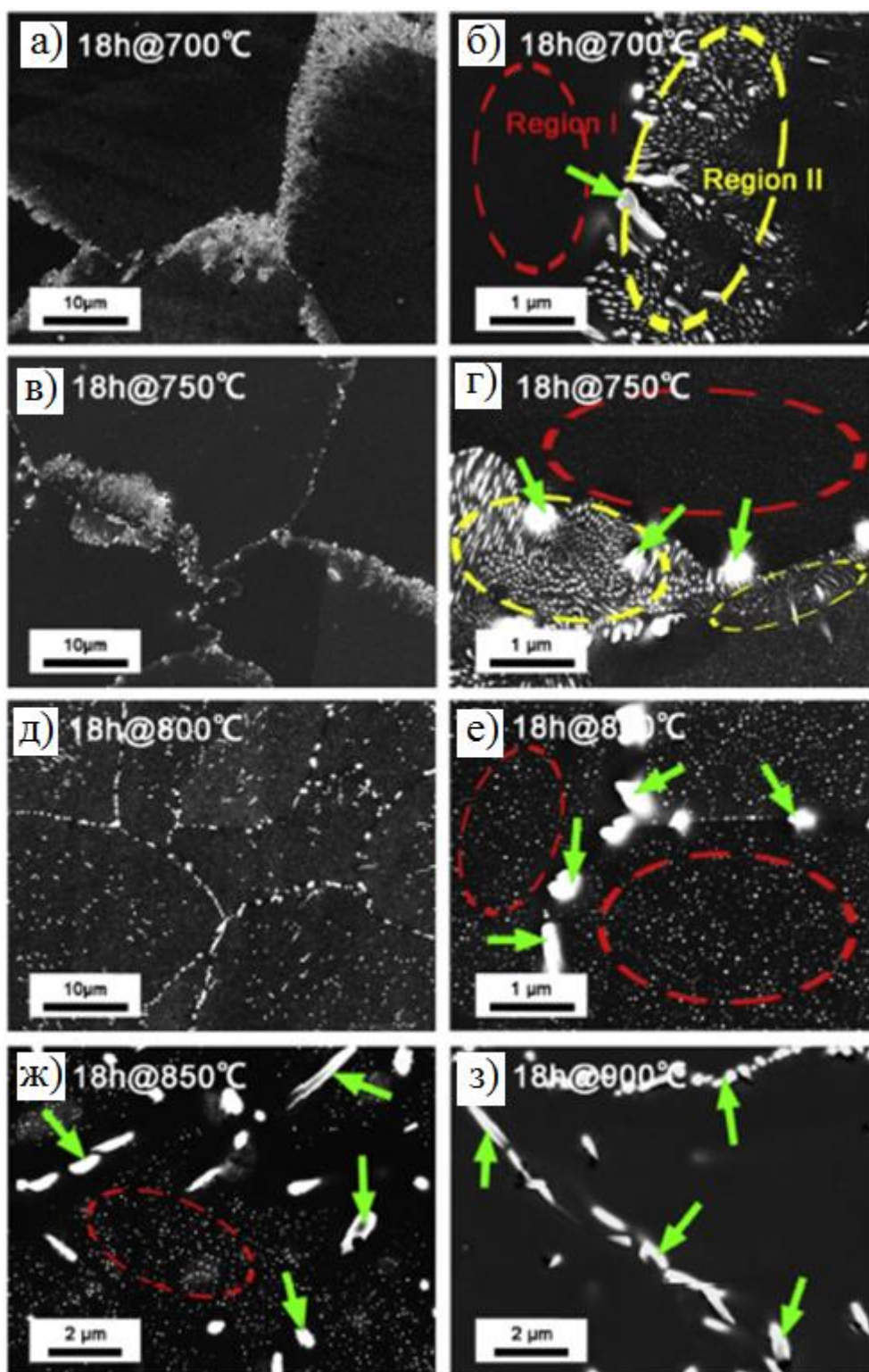


Рис. 1.7 РЭМ-изображения сплава ТА24 при различных температурах старения: 700 °С (а), 750 °С (б), 800 °С (д), 850 °С (ж), 900 °С (з); увеличенные области показаны в пунктах (б), (г), (е) для 700 °С, 750 °С и 800 °С, соответственно

На снимках микроструктуры сплава TA24 состаренного при 700 °C (рис. 1.7 а) и 750 °C (рис. 1.7 в) в течении 18 часов можно наблюдать наличие большого количества частиц вблизи границ зерен. На снимках, сделанных при больших увеличениях (рис. 1.7 б и г) видно, что частицы распределены неравномерно, можно наблюдать две области. В первой области (выделенной красным цветом) наблюдаются мелкие частицы размером 50 нм, которые расположены преимущественно в теле зерна. Вторая область (выделенная желтым цветом) состоит из частиц размером более 100 нм и частиц микронного размера фазы $(Ni, Co)_2TiAl$ (отмеченных зелеными стрелками) расположенных вдоль границ зерен. Вероятнее всего это связано с гетерогенным зарождением частиц на границе зерна. Кроме того, предполагается, что при низкой температуре старения (порядка 700 °C) диффузия вдоль границы зерна протекает намного быстрее, что приводит к выделению частиц пластинчатой формы на границе зерна. Однако при температуре старения 800 °C (рис. 1.7 д и е) вторая область исчезает и выделение пластинчатых частиц вдоль границ зерен не наблюдается. Вместо них на границах зерен выделяются частицы фазы $(Ni, Co)_2TiAl$, при этом наноразмерные частицы типа $L1_2$ по-прежнему наблюдаются в теле зерна. При повышении температуры старения до 850 °C объемная доля наноразмерных частиц типа $L1_2$ уменьшается. Повышение температуры старения до 900 °C приводит к полному исчезновению частиц $Ni_3(Ti, Al)$ (рис. 1.7 з), при этом частицы фазы $(Ni, Co)_2TiAl$ образуют длинные рейки, расположенные вдоль границ зерен. Очевидно, что частицы γ' фазы становятся термически неустойчивыми при температуре старения более 800 °C нежели частицы фазы $(Ni, Co)_2TiAl$, что приводит к исчезновению частиц γ' и росту фазы $(Ni, Co)_2TiAl$.

Также в работе [60] представлены исследования зависимости эволюции частиц от времени старения. Для этого высокоэнтропийный сплав TA24 выдерживали при температуре 800 °C в с изменение времени от 0,5 до 48 часов. Отмечается, что с увеличением времени старения частицы фазы

$(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{TiAl}$ незначительно укрупняются, при этом частицы γ' фазы увеличиваются в несколько раз.

По результатам испытаний на растяжение высокоэнтропийного сплава FeCoNiCr легированного Ti и Al было выявлено, что сплавы TA36 и TA39 обладают более высокой прочностью, нежели сплавы TA14 и TA24, но при этом они имеют низкую пластичность. Таким образом, сплав TA39 настолько хрупкий, что разрушается практически сразу после достижения предела текучести. Низкая пластичность сплавов TA36 и TA39 объясняется наличием в матрице частиц $(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{TiAl}$ большого размера. Напротив, сплавы TA14 и TA24 после обладают высокими показателями пластичности, при этом они имеют удовлетворительные прочностные характеристики (рис. 7).

Недавние исследования, представленные в работе [61] показали, что термомеханическая обработка сплава FeCoNiCr, легированного малым количеством Ti и Al приводит к повышению прочностных характеристик материала без существенной потери пластичности. Таким образом, предел прочности материала после ТМО превышает 1 ГПа, при удлинении равным 39%. По мнению авторов работы [61] свойства материала в данном состоянии являются уникальным, поскольку ранее не сообщалось о таких высоких показателях механических свойств высокоэнтропийного сплава с ГЦК решеткой. Также отмечается, что материал после ТМО обладает показателями ударной выше, нежели многие TRIP стали.

В работе [62] выделение частиц при старении было рассмотрено на примере сплава CoCrFeNi легированного Al. Как показали исследования, сплав после отжига является однофазным и имеет ГЦК решетку. После старения при температуре 550 °C в течение 150 часов в материале были обнаружены частицы фазы типа $L1_2$. Исследования микроструктуры показали, что частицы равномерно распределены по объему материала. Старение при температуре 700 °C в течение 50 часов приводит растворению частиц $L1_2$, но вблизи границ зерен наблюдалась фаза, морфологически отличающаяся от $L1_2$. В ходе исследования частицы, расположенные по

границам зерен были идентифицированы как В2 фаза. Выделение частиц в материале привело к увеличению предела текучести сплава. При этом в работе [62] отмечается, что вклад в упрочнение $\Delta\sigma$ фазы $L1_2$ составил ~ 126 МПа, а фазы В2 ~ 56 МПа соответственно. Для оценки одновременного упрочнения материала двумя типами частиц в работе [62] была оптимизирована термообработка материала. Режим старения был подобран таким образом, чтобы в материале выделились как когерентные частицы $L1_2$ фазы, так и полукogerентные, или некогерентные частицы В2 фазы. Для этого сплав $CoCrFeNi$ легированный Al в гомогенизированном состоянии прокатали на 90 %, после чего был проведен рекристаллизационный отжиг при температуре 1150 °С в течение 2 минут с последующим старением при температуре 620 °С в течение 50 часов. В ходе исследования микроструктуры сплава, как и предполагалось, было выявлено наличие частиц двух типов, $L1_2$ и В2 фаз. Отмечается, что частицы В2 фазы располагались преимущественно по границам зерен. Стоит отметить, что предел текучести сплава $CoCrFeNiAl_{0,3}$, после прокатки с последующим отжигом и старением существенно увеличился (~ 490 МПа), при этом материал сохраняет высокую пластичность (~ 45 %), что говорит о преимуществе одновременного наличия частиц двух видов в материале [62].

1.7 Механические свойства высокоэнтропийных сплавов

Свойства высокоэнтропийных сплавов определяются их структурой и элементарным составом. Так, высокоэнтропийные сплавы с ОЦК-решеткой имеют преимущественно высокую прочность и низкую пластичность, тогда как у материалов с ГЦК-решеткой низкая прочность и высокая пластичность. Увеличение относительного содержания ОЦК-фазы является главным фактором повышения твердости. Увеличение площади границ раздела фаз способствует уменьшению длины свободного пробега дислокаций в смешанной области [11].

Большинство ВЭСов в литом состоянии обладают высокой твердостью и низкой пластичностью. При проведении испытаний на растяжение на кривой есть область локальной деформации, при этом разрушение происходит при небольшом относительном удлинении. Повышение пластичности можно добиться при помощи гомогенизационного отжига материала, однако это приводит к уменьшению прочности. Очень высокая пластичность сплава в гомогенизированном состоянии, скорее всего, связано с интенсивным двойникованием. Такое поведение также характерно для TWIP сталей [63]. Следовательно, понижение пластичности после прокатки является результатом появления двойников деформации. Прокатка при низких температурах дает большее деформационное упрочнение, чем при комнатной. Это происходит в результате того что при пониженных температурах двойникование идет активнее. Стоит отметить, что высокоэнтропийные сплавы обладают очень высокой ударной вязкостью при криогенных температурах.

В результате исследований ВЭСов для сплава AlCrCuNiFeCo было установлено, что если сплав подвергнуть интенсивной пластической деформации происходит увеличение его прочностных характеристик в результате высокотемпературной обработки по сравнению с характеристиками этого же сплава в литом состоянии. Также высокотемпературная обработка может сопровождаться переходом сплава в сверхпластичное состояние, но при этом снижается предел прочности [11].

1.8 Методы получения высокоэнтропийных сплавов

Существует множество способов получения Высокоэнтропийных сплавов: метод литья, механическое легирование, лазерное плакирование и др.

Наиболее распространенным является метод литья в комбинации с разновидностями метода плавления – дугового, индукционного, электродугового.

При использовании литья формируются простые твердые растворы с типичной дендритной структурой с областями сегрегации. Сегрегация может быть вызвана низкой степенью одного из элементов с другими. Следует отметить, что отрицательная энтальпия смешения способствует формированию интерметаллидных соединений.

Метод направленной кристаллизации Бриджмена заключается в кристаллизации материала печи с неравномерно распределенной температурной по длине. Применение метода направленной кристаллизации приводит к формированию равноосных зерен. Переход от дендритной структуры к формированию равноосных зерен происходит, во-первых, вследствие роста и укрупнения первичных дендритов. Во вторых из-за высокого соотношения градиента температуры и скорости роста зерен. В третьих за счет остаточного теплового напряжения [64].

Еще одним распространенным методом получения ВЭСов с более однородной и стабильной нанокристаллической структурой является механическое легирование. Данная технология получения сплавов заключается в использовании компонентов в виде порошков и их последующей обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице. В мельнице происходит повторяющиеся процессы разрушения частиц порошка и холодной сварки, что позволяет получить гомогенный порошок [65].

БЗР - методами сверхбыстрой закалки расплава сплэтингованием и спиннингованием в виде плоских тонких фрагментов пластин или лент. Закалка методом выстреливания капли по методу сплэттинга позволяет достичь скорости охлаждения $V_{\text{зак}} 106 \text{ К/с}$ и выше. Метод заключается в столкновении капли расплава с охлаждающей поверхностью. В устройстве используется взрывной заряд, Средний размер капель от 1 до 13 мкм, скорости облака из капель 300 м/с. Данный метод позволяет получать

образцы, в виде пластин или чешуек диаметром не более нескольких сантиметров и толщиной, колеблющейся от 0,1 до нескольких десятков микрометров в пределах одного образца [9].

Метод спиннингования расплава заключается в экструдировании расплава под давлением через сопло на вращающийся холодильник. Разливка струи на поверхность дискового холодильника, вращающегося относительно вертикальной оси, позволяет получать непрерывные металлические нити толщиной 1-100 мкм с линейными скоростями вращения 15...300 м/с. Скорости охлаждения при этом составляют 106 К/с. Вакуум или инертная среда способствуют образованию более однородных лент.

1.9 Постановка задачи исследования

Обзор литературы показал, что, несмотря на интенсивные исследования, многие аспекты поведения высокоэнтропийных сплавов остаются малоизученными. В частности, дополнительного изучения заслуживает влияние легирующих элементов, таких как алюминий и углерод, на механизмы деформации и упрочнения сплавов на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn. Также заслуживает дополнительного изучения возможность выделения дисперсных упрочняющих частиц в таких сплавах. Поэтому в данной работе в качестве материала для исследования был выбран высокоэнтропийный сплав CoCrFeNiMn, легированный Al и C. Были поставлены следующие частные задачи:

1. Аттестация структуры и свойств сплава в исходном состоянии;
2. Проведение термомеханической обработки, включающей в себя холодную прокатку и последующий отжиг сплава;
3. Изучить структуру сплава на разных стадиях обработки;
4. Определить механические свойства сплава в различных состояниях;

5. Проанализировать закономерности формирования структуры и механизмы упрочнения сплава при термомеханической обработке.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ, МЕТОДИКИ И ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

2.1 Материалы исследования

В качестве материала для исследования был выбран высокоэнтропийный сплав CoCrFeNiMn легированный Al и C. Состав сплава представлен в таблице 2.1. Сплав был поставлен в виде слитка прямоугольной формы.

Таблица 2.1

Химический состав сплава CoCrFeNiMn (Al,C)

Концентрация	Al	C	Co	Cr	Fe	Ni	Mn
ат. %	3.37	0.69	22.35	19.67	22.85	22.44	8.62
вес. %	1.65	0.15	23.92	18.57	23.17	23.92	8.64

Сплав изучался в литом состоянии, прокатанном при различных степенях деформации: (5, 15, 20, 40, 60 и 80 %); прокатанном на 80 % и отожженном при разных температурах: (700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C) в течении 1 часа.

2.2 Подготовка образцов для оптической металлографии

Изготовление образцов (микрошлифов) проходила следующим образом:

1. Так как материал был поставлен в виде слитка, изначально нам было необходимо произвести вырезку образца размером 15*15*10 мм. Вырезку образца производили на электроискровом станке. Образец делался плоскопараллельным, для чего был подвергнут торцовке на наждачном круге.

2. После вырезки и торцовке образца мы проводили шлифовку. Шлифовка осуществлялась последовательным переходом на все более и более мелкозернистую шлифовальную бумагу. Шлифовку производили вручную на шлифовальном станке StruersLaboPol-35. Для того, чтобы гарантировать полное исчезновение шлифовальных царапин, нанесенных предыдущей (более крупнозернистой) шлифовальной бумагой, мы изменяли направление шлифования на 90° при переходе к шлифовальной бумаге с более мелким абразивным зерном. Образец после шлифования тщательно промывался водой для удаления остатков абразива и других загрязнений.

3. Последней ступенью является полировка поверхности образца. Полировку мы производили на круге MD-Dac, с алмазной суспензией DiaDuo-2. Финальная полировка проводилась на круге MD-Chem с использованием суспензии MasterMet™. После всех операций образцы подвергались чистке. Это необходимо для удаления загрязнений после полировки.

2.3 Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия основана на принципе взаимодействия электронного пучка с веществом и предназначена для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением (несколько нанометров), а также определения состава, строения и некоторых других свойствах приповерхностных слоёв.

Принцип работы РЭМ заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком и анализе отраженных от поверхности электронов, и возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом рентгеновского излучения. Анализ электронов позволяет получать информацию о рельефе поверхности, о фазовом различии и кристаллической структуре приповерхностных слоёв. Анализ рентгеновского излучения, возникающего в процессе взаимодействия пучка

электронов с образцом, дает возможность качественно и количественно охарактеризовать химический состав приповерхностных слоёв.

Современный РЭМ позволяет работать в широком диапазоне увеличений приблизительно от 10 крат (то есть эквивалентно увеличению сильной ручной линзы) до 1 000 000 крат, что приблизительно в 500 раз превышает предел увеличения лучших оптических микроскопов. Основные типы сигналов, которые генерируются в процессе работы РЭМ: сигнал детектора вторичных электронов (ВЭ или режим рельефа), отражённых электронов (ОЭ или режим фазового контраста) и т.д. В режиме детектора вторичных электронов разрешающая способность РЭМ максимальна. Разрешение детекторов вторичных электронов в современных приборах уже достаточно для наблюдения субнанометровых объектов. Из-за очень узкого электронного луча РЭМ обладают очень большой глубиной резкости (0,6-0,8 мм), что на два порядка выше, чем у оптического микроскопа и позволяет получать четкие микрофотографии с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом. Это свойство РЭМ крайне полезно для понимания поверхностной структуры образца. Отражённые электроны (ОЭ) — это электроны пучка, отражённые от образца упругим рассеиванием. ОЭ часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала ОЭ напрямую связана со средним атомным номером (Z) засвечиваемой области образца, изображения ОЭ несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце. Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отражённые электроны несут информацию о распределении электронной плотности (области, обогащённые элементом с большим атомным номером, выглядят ярче). Поэтому обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно со вторичными, кроме информации о

морфологии поверхности содержат дополнительную информацию и о составе образца. Облучение образца пучком электронов приводит не только к образованию вторичных и отражённых электронов, а также вызывает испускание характеристического рентгеновского излучения.

Исследование микроструктуры проводилось с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D с ускоряющим напряжением 20 кВ и током пучка 4,6 нА, используя детектор обратно рассеянных электронов BSED.

2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование тонких фольг проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц.

Фольги для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены из пластин толщиной 0,5 мм. Для исследования микроструктуры после термической обработки пластинки из образца были вырезаны вдоль захватной головки образца. Далее, пластины были утонены с помощью наждачной бумаги с использованием установок механического шлифования-полирования LaboPol-5, до толщины 80...100 мкм. Из утоненных пластин вырезались диски диаметром 3 мм, которые были подвергнуты струйной электролитической полировке на установке Struers Tenipol-5, с использованием в качестве электролита 10%-го раствора хлорной кислоты в уксусной, при напряжении 25 В и температуре 20 °С. После электрохимической полировки готовые фольги промывали в дистиллированной воде и тщательно просушивали. Фольги наблюдали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100, оборудованном приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава.

Просвечивающий электронный микроскоп дает возможность наблюдать очень мелкие частицы включений, несовершенства кристаллического строения - субзерна, дислокации, которые невозможно разглядеть с помощью светового оптического микроскопа. ПЭМ работает по схеме проходящих электронных лучей в отличие от светового металлографического микроскопа, в котором изображение формируется отраженными световыми лучами. Источник света в электронном микроскопе заменен источником электронов, вместо стеклянной оптики используются электромагнитные линзы (для преломления электронных лучей). ПЭМ состоит из электронной пушки-устройства для получения пучка быстрых электронов и системы электромагнитных линз. Электронная пушка и система электромагнитных линз размещены в колонне микроскопа, в которой в процессе работы микроскопа поддерживается вакуум 10^{-2} - 10^{-3} Па.

Принципиальная работы ПЭМ: в электронной пушке находится катод - раскаленная вольфрамовая нить испускает электроны, которые ускоряются на пути к аноду мощным электрическим полем, проходят через отверстие анода. Полученный узкий интенсивный пучок быстро летящих электронов вводится в систему электромагнитных линз электронного микроскопа. После фокусирования двухступенчатой электромагнитной линзой (конденсором) электронные лучи, проходя через объект, рассеиваются и далее фокусируются объективной линзой, формирующей первичное изображение просвечиваемой электронами части объекта. Объективная линза дает увеличение примерно в 100 раз. Следующая за объективной, промежуточная линза, перебрасывает промежуточное изображение с небольшим увеличением (обычно до 10 раз) в предметную плоскость проекционной линзы. Проекционная линза формирует окончательное сильно увеличенное изображение (проекционная линза дает увеличение до 100 раз). Таким образом, общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз. В связи с тем, что обычные микрошлифы для исследования структуры металлов и сплавов с помощью просвечивающего электронного

микроскопа непригодны, необходимо готовить специальные очень тонкие, прозрачные для электронов, объекты. Такими объектами являются реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов или металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов.

2.5 Методика проведения EBSD анализа

EBSD-анализ проводили на растровом электронном микроскопе NovaNanoSEM 450. В режиме дифракции обратно-рассеянных электронов снимали карты разориентировки границ зерен. Образец, наклоненный под углом 70° к горизонтали, пошагово сканировался электронным пучком с ускоряющим напряжением 20 кВ. Размер области сканирования для состояния перед началом деформации составил 45 x 45 мкм. Шаг сканирования – 50 нм.

Программное обеспечение TSL OIM Analysis 5 по картине дифракции обратно рассеянных электронов позволяет восстановить кристаллографическую ориентацию в каждой точке сканированного участка. Обработка данных позволяет получить изображение зеренной структуры материала, распределение зерен по размеру и их разориентировку, а также определить наличие малоугловых, высокоугловых границ, текстуры в области сканирования.

2.6 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра RigakuUltima-IV для идентификации фаз и кристаллической структуры материала. Дифрактометр RigakuUltima IV, оснащен источником излучения Cu K α и полупроводниковым детектором. Съемку проводили в

диапазоне углов 15-120° с шагом 0,2°. Подготовка поверхности образцов осуществлялась согласно методике, описанной в пункте 2.2

2.7 Методика оценки размера зерна

Для оценки размеров зерен был использован метод секущей. Суть метода в том, что на микроснимке или по карте разориентировок EBSD проводятся секущие через все зёрна. Таким образом, можно определить текущую плотность дислокаций на изображении, полученном при помощи РЭМ. Далее находят количество пересечений зёрен с секущей и находят средний размер зёрен по формуле:

$$d = \frac{l}{n} \quad (2.1)$$

где, d – средний размер зёрен, l – длина секущей, n – количество пересечений зёрен с секущей.

2.8 Методика измерение микротвердости HV

Измерение микротвердости по Виккерсу проводилось при нагрузке 0.2 кг. и времени нагружения 15 с. с использованием цифрового микротвердомера Wolpert 402MVD в соответствии с ГОСТ 9450-76 [16]. Поверхность образцов была предварительно подготовлена для проведения испытания. Образцы при различных степенях деформации шлифовались и полировались. Для предотвращения смещений образца при измерении твердости и обеспечения перпендикулярности оси алмазного наконечника испытываемой поверхности образцы были приклеены к плоскопараллельной пластине.

2.9 Методика исследования механических свойств при испытании на растяжение

Испытание на одноосное растяжение — это наиболее распространенный вид испытаний для оценки механических свойств металлов и сплавов. Одноосное растяжение сравнительно легко подвергается анализу, позволяет по результатам одного испытания определить сразу несколько важных механических характеристик материала, являющихся критерием его качества и необходимых для конструкторских расчетов. При проведении этого испытания, образец материала растягивают вдоль продольной оси с помощью растягивающего приспособления—испытательной машины.

Испытания на одноосное растяжение мы проводили на оборудовании Instron 2000. Из деформированной на 80 % пластины был вырезан образец плоского типа длиной 10 мм и толщиной 1,5 мм. Испытание проводилось при постоянной скорости, а нагрузку измеряли с помощью датчика нагрузки. Одновременно с этим измеряли удлинение, соответствующее прилагаемой нагрузке. Удлинение можно измерить несколькими способами, в том числе, по пути движения подвижной траверсы, или путем прикрепления к материалу тензодатчика при очень низких величинах деформации. Напряжение и соответствующая ему деформация могут быть рассчитаны по формулам. По этим данным можно построить кривую напряжение — деформация, а по этой кривой можно определить ряд свойств.

Методы испытания на растяжения стандартизированы. Имеются отдельные стандарты на испытания при комнатной температуре (ГОСТ 1497—61), при повышенных — до 1473 К (ГОСТ 9651—61) и пониженных — от 273 до 173 К (ГОСТ 11150—65) температурах. В них сформулированы определения характеристик, оцениваемых в результате испытания, даны типовые формы и размеры образцов, основные требования к испытательному оборудованию, методика испытания и подсчета результатов.

2.10 Техника безопасности при работе с кислотами и щелочами

1. Работа с концентрированными кислотами и щелочами проводится только в вытяжном шкафу и с использованием защитных средств (перчаток, очков). При работе с дымящей азотной кислотой с удельной плотностью 1,51 - 1,52 г/куб. см, а также с олеумом следует надевать также резиновый фартук.

2. Используемые для работы концентрированные азотная, серная, соляная кислоты должны храниться в вытяжном шкафу в стеклянной посуде емкостью не более 2 куб. дм. В местах хранения кислот недопустимо нахождение легковоспламеняющихся веществ.

3. Разбавленные растворы кислот (за исключением плавиковой) также хранят в стеклянной посуде, а щелочей - в полиэтиленовой таре.

4. Работа с плавиковой кислотой требует особой осторожности и проводится обязательно в вытяжном шкафу. Хранить плавиковую кислоту необходимо в полиэтиленовой таре.

5. Переносить бутылки с кислотами разрешается вдвоем и только в корзинах, промежутки в которых заполнены стружкой или соломой. Более мелкие емкости с концентрированными кислотами и щелочами следует переносить в таре, предохраняющей от ожогов (специальные ящики с ручкой).

6. Концентрированные кислоты, щелочи и другие едкие жидкости следует переливать при помощи специальных сифонов с грушей или других нагнетательных средств.

7. Для приготовления растворов серной, азотной и других кислот их необходимо приливать в воду тонкой струей при непрерывном помешивании. Для этого используют термостойкую посуду, так как процесс растворения сопровождается сильным разогреванием.

8. Приливать воду в кислоты запрещается!

9. В случае попадания кислоты на кожу пораженное место следует немедленно промыть в течение 10 - 15 минут быстroteкущей струей воды, а затем нейтрализовать 2 - 5% раствором карбоната натрия.

10. Пролитую кислоту следует засыпать песком. После уборки песка место, где была разлита кислота, посыпают известью или содой, а затем промывают водой.

11. Пролитые концентрированные растворы едкого натра, едкого калия и аммиака можно засыпать как песком, так и древесными опилками, а после их удаления обработать место слабым раствором уксусной кислоты.

12. Использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие вещества, перед сдачей на мойку необходимо освободить от остатков и обязательно ополоснуть водопроводной водой.

2.11 Техника безопасности при работе с электроприборами

При обращении с электроприборами нужно строго выполнять правила безопасности (нарушение этих правил может стать причиной несчастных случаев):

1. Ни в коем случае нельзя касаться оголенных проводов, по которым идет электрический ток.

2. Нельзя проверять наличие электрического тока в приборах или проводах пальцами. Чтобы не повредить изоляции и чтобы не было коротких замыканий (вспышек пламени), нельзя заземлять провода дверями, оконными рамами, закреплять провода на гвоздях. Нужно следить за тем, чтобы электрические провода не соприкасались с батареями отопления, трубами водопровода, с телефонными и радиотрансляционными проводами.

3. Нельзя позволять детям играть у розеток, втыкать в них шпильки, булавки, дергать провода, так как это может привести к поражению током.

4. Нельзя вешать одежду и другие вещи на выключатели, ролики и провода, так как провода могут оборваться. Коснувшись один другого, они вызовут пожар.

5. Опасно включать и выключать электрические лампочки, а также бытовые приборы мокрыми руками. Заменять перегоревшие лампочки нужно при отключенном выключателе.

6. Категорически запрещается пользоваться бытовыми электроприборами, по корпусу которых проходит ток (прибор «кусается»). Штепсельную вилку при включении и выключении приборов нужно брать за пластмассовую колодку, а не за провод.

7. Приборы, в которых кипятят воду, готовят пищу (электрочайники, кастрюли), нельзя включать в сеть пустыми. Их нужно наполнить водой не меньше чем на одну треть. Когда наливают воду в чайник или кастрюлю, они должны быть обязательно выключены.

8. Нужно следить также и за тем, чтобы шнуры, снятые с приборов, не оставались присоединенными к штепсельной розетке, потому что при случайном прикосновении к ним возможно поражение током.

9. Включать и выключать любой электробытовой прибор нужно одной рукой, желательно правой, не касаясь при этом водопроводных, газовых и отопительных труб.

10. Чтобы избежать пожара, бытовые электроприборы нужно устанавливать на специальных подставках (керамических, металлических или из асбеста) и на безопасном расстоянии от легко загорающихся предметов (занавесей, портьер, скатертей).

11. Нельзя оставлять включенные электроприборы без надзора или поручать наблюдать за ними детям. Это может привести к пожару.

2.12 Техника безопасности при работе с установкой рентгеноструктурного анализа

Учитывая физиологическую вредность мягкого рентгеновского излучения, наличие высокого напряжения и особые условия эксперимента, от персонала лаборатории и студентов, проходящих практику по рентгенофазовому анализу, категорически требуется точное выполнение нижеизложенных правил техники безопасности.

1. При работе необходимо соблюдать правила радиационной безопасности НРБ-99 и ОСП-72.87. Нормы радиационной безопасности НРБ-99 применяются для обеспечения безопасности человека во всех условиях воздействия на него ионизирующего излучения искусственного или природного происхождения.

2. Эксплуатация рентгеновских установок разрешается только при наличии санитарного паспорта на право работы с источником ионизирующего излучения в данном помещении.

3. Любое включение рентгеновских аппаратов должно фиксироваться в специальном журнале, где записывается цель включения, режим работы рентгеновской трубки, время пребывания сотрудников в лаборатории. В нерабочем состоянии все установки должны быть обесточены.

4. К месту работы и приборам посторонние лица не допускаются. На двери должен быть знак «Радиационная опасность».

5. К непосредственной работе на рентгеновских установках допускаются лица не моложе 18 лет, не имеющих медицинских противопоказаний. Женщины в момент установления беременности и на период грудного вскармливания ребенка освобождаются от работы.

6. Все лица, в том числе временно привлекаемые к работе с источником ионизирующего излучения, допускаются к работе после обучения, инструктажа и проверки знаний правил безопасности работ.

Проверка знаний правил безопасности проводится до начала работ и периодически, не реже одного раза в год, а инструктаж – не менее 2 раз в год. Результаты регистрируются в журнале или карточке инструктажа.

7. Включение и эксплуатация аппаратов производится согласно их технических описаний и инструкции по эксплуатации.

8. При работе на рентгеновских установках в лаборатории должно быть не менее двух человек, знакомых с настоящей инструкцией, один из них должен иметь квалификационную группу не ниже А.

9. При включенном аппарате запрещается отсоединять высоковольтные кабели, разбирать защитные колодки и открывать кожухи пульта управления.

10. В случае поражения высоким напряжением все установки должны быть немедленно обесточены выключением рубильников на силовом щите, и ему должна быть оказана первая медицинская помощь в соответствии с общими правилами техники безопасности в лабораториях.

11. Помещение лаборатории должно быть сухим и отапливаемым, пол в аппаратной должен быть выполнен из изолирующего материала (дерево, линолеум). Запрещается работать с установками, если на полу комнаты имеется вода.

12. Запрещается дотрагиваться до частей установки мокрыми руками.

13. При включенном высоком напряжении на трубке запрещается подставлять руки и глаза под прямой пучок!

14. Отключение высоковольтного кабеля и смена рентгеновской трубки должны производиться только при полностью отключенном аппарате.

15. Юстировочные работы следует производить при минимально возможных режимах с одновременным дозиметрическим контролем.

16. При юстировочных работах, смене образца необходимо пользоваться экраном из свинцового стекла (ТФ-5).

17. Защита от рентгеновского излучения обеспечивается специальными приспособлениями, как входящими в состав установок, так и сконструированными в лаборатории, а также путем применения специальных защитных ширм и экранов из просвинцованного материала. При закрытых шторках выходных окон рентгеновской трубки аппараты являются радиационно-безопасными для обслуживающего персонала.

18. Чтобы уменьшить возможность вредного воздействия рентгеновских лучей на организм человека, пребывание в аппаратной должно быть сведено к минимуму.

19. При непрерывной работе на рентгеновских установках продолжительность рабочего дня персонала не должна превышать 5 часов.

20. Во время работы установок в лаборатории должна быть включена приточно-вытяжная вентиляция.

21. Все работы, связанные с пробоподготовкой проводятся в специальном помещении.

22. При отсутствии в лаборатории лиц, непосредственно связанных с рентгеноструктурным анализом, дверь аппаратной должна быть запертой.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Эволюция структуры сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C при прокатке

Рентгеноструктурный анализ (РСА) (рис. 3.1 а) так же как и карта EBSD разориентировок (рис. 3.1 б) продемонстрировали наличие одной фазы с ГЦК-решеткой. Согласно результатам РСА (рис. 3.1 а) параметр решетки составил 3,588 нм. По данным, полученным с помощью РСА и EBSD карт видно, что в исходном состоянии материал имеет кристаллографическую текстуру, характерную для литых материалов. Размер зерна в литом состоянии составляет 250-400 мкм. Зерна имеют неправильную форму и изогнутые границы. Дополнительные исследования материала методом ПЭМ и РЭМ не выявили наличие каких либо вторых фаз. Химический состав материала полностью соответствовал заявленному.

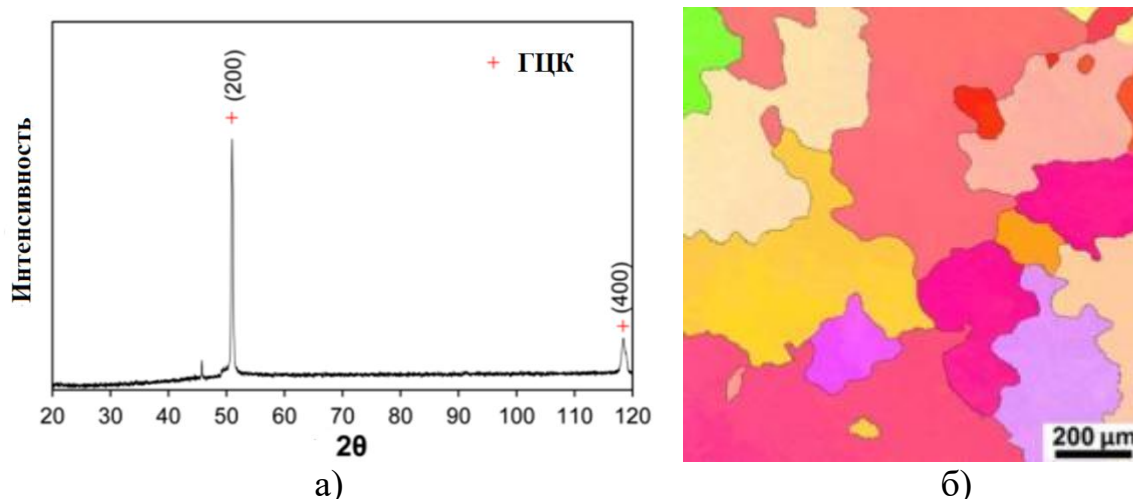


Рис. 3.1 Структура сплава CoCrFeNiMn (Al, C) в литом состоянии: (а) результаты РСА, (б) карта EBSD разориентировок

По данным, полученным в результате EBSD анализа (Рис.3.2), можно наблюдать эволюции микроструктуры сплава при различных степенях деформации.

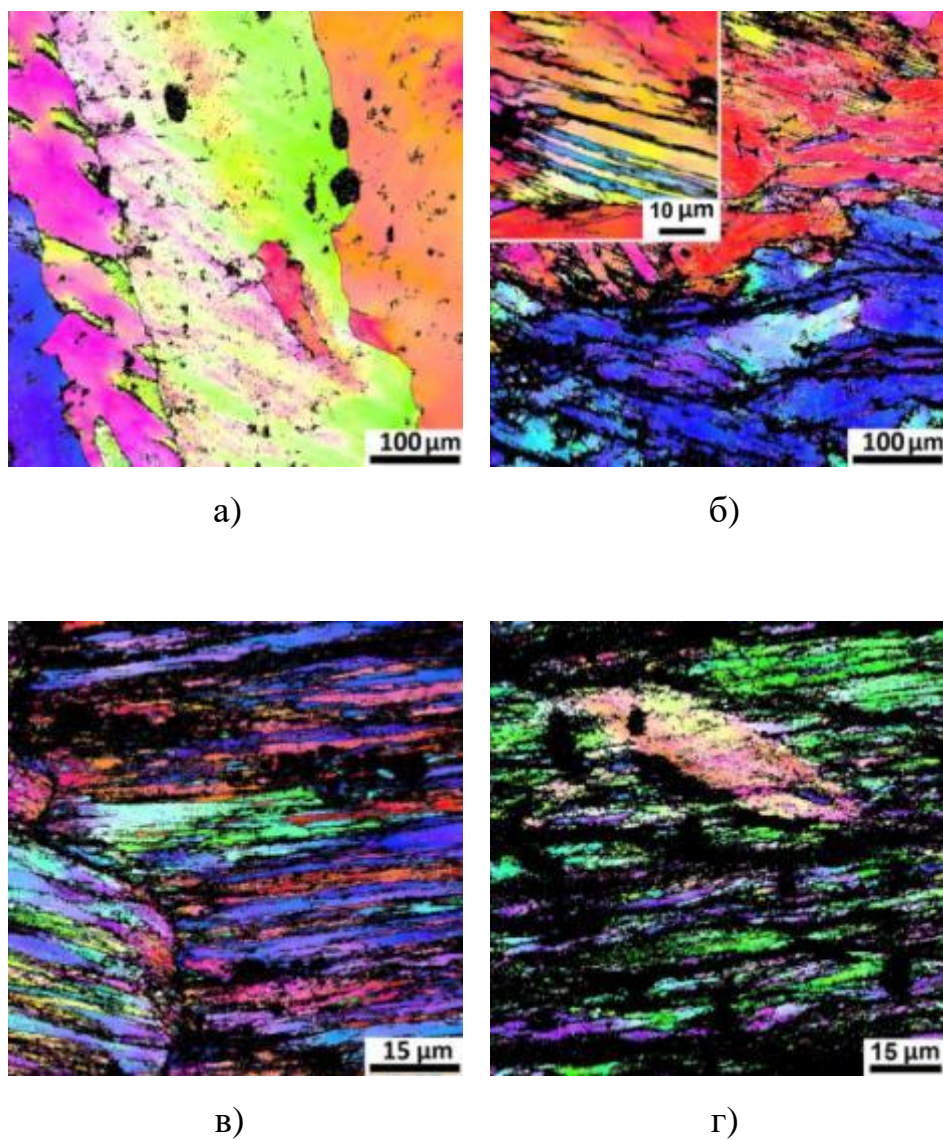


Рис 3.2 Карты EBSD-разориентировок сплава CoCrFNiMn (Al, C) деформированного до различных степеней: (а) 20 %, (б) 40 %, (в) 60 %, (г) 80 %). Направление прокатки соответствует горизонтальной оси

При деформации на 20 % наблюдались заметные изменения микроструктуры (рис. 3.2 а). Деформация на 20 % приводит к вытягиванию зерен по направлению прокатки. В зернах можно наблюдать деформационные полосы.

Увеличения степени деформации до 40 % приводит к дальнейшему вытягиванию зерен (рис 3.2 б). Зерна разделены деформационными полосами (темные участки на рис. 3.2 б). В некоторых зернах наблюдалось появление двойников деформации (увеличенная вставка на рис. 3.2 б). Деформация на 60 % (рис 3.2 в) приводит к еще большему развитию двойникования и появлению большого количества деформационных полос.

При увеличении степени деформации до 80 % совершенно неразличимы границы исходных крупных зерен, наблюдаются многочисленные полосы скольжения и двойники деформации (рис 3.2 г). Видно, что направление двойников деформации совпадает с направлением прокатки.

Исследования материала с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) дали дополнительную информацию об эволюции сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C в результате прокатки (рис. 3.3).

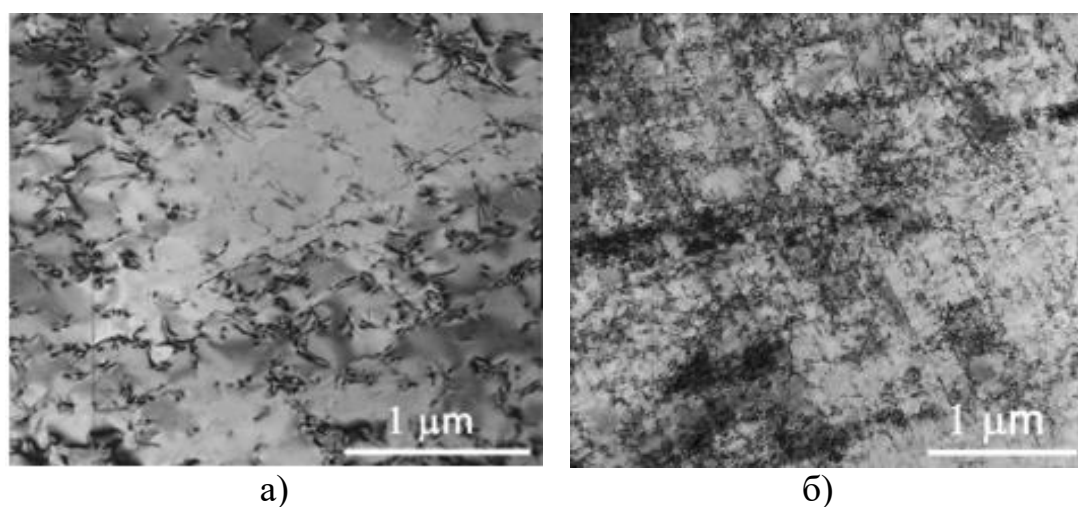


Рис. 3.3 Снимки микроструктуры сплава CoCrFeNiMn (Al, C) деформированного до различных степеней: (а) 5 %, (б) 10 % (в, г) 20 %, (д) 40 %, (е) 60 %, (ж) 80 %) полученные методом ПЭМ

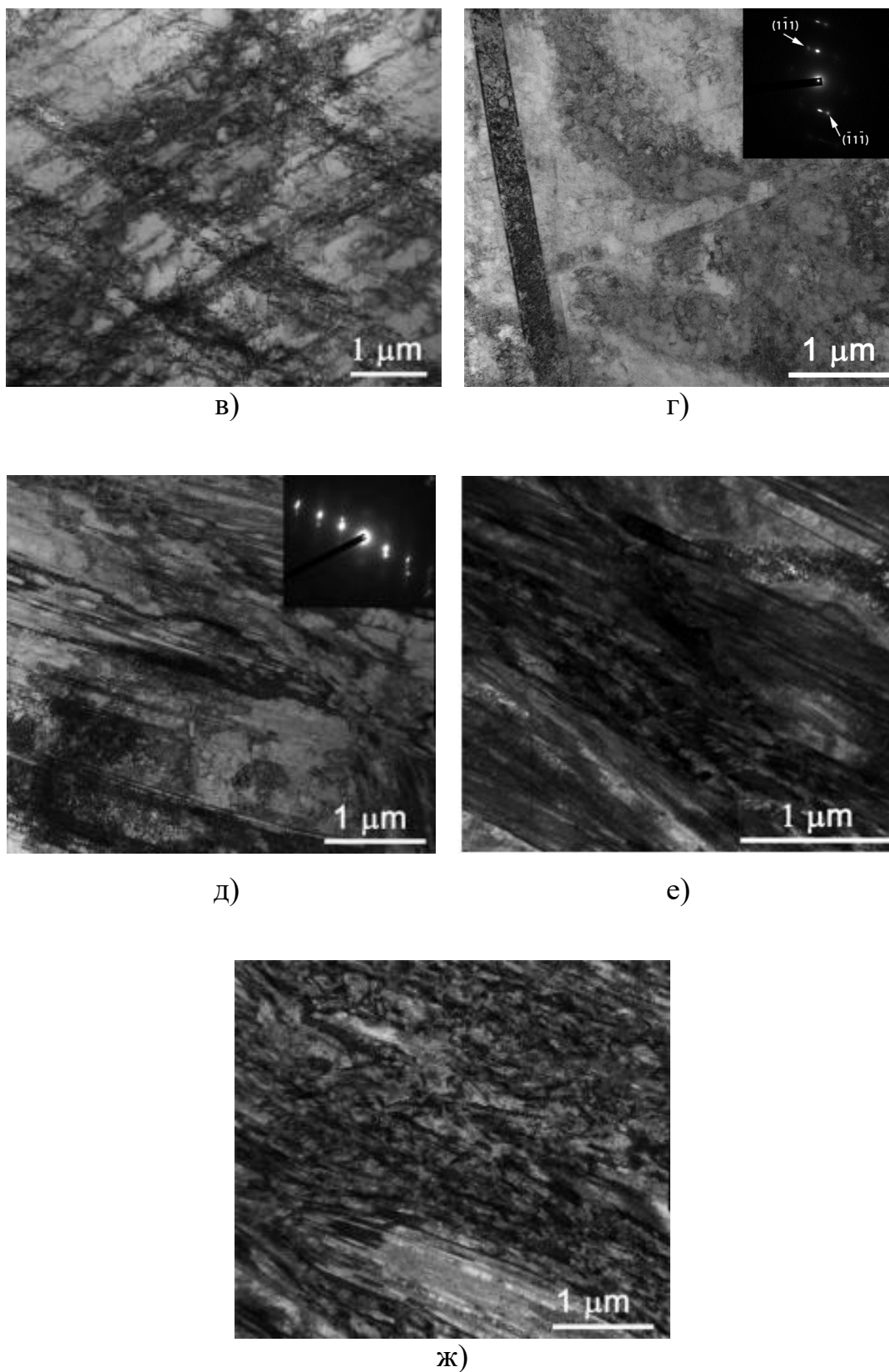


Рис. 3.3 (продолжение) Снимки микроструктуры сплава CoCrFNiMn (Al, C) деформированного до различных степеней: (а) 5 %, (б) 10 % (в,г) 20 %, (д) 40 %, (е) 60 %, (ж) 80 %) полученные методом ПЭМ

Исследования, проведенные с помощью ПЭМ, показали, что на начальных стадиях деформации (5-10 %) наблюдалась выраженная дислокационная активность (рис. 3.3 а). Наблюдалось плоское скольжение дислокаций (рис. 3.3 б). При увеличении степени деформации до 20 % происходит еще большее накопление дислокаций (рис. 3.3 в). Так же можно заметить появление двойников деформации (рис. 3.3 г). Следует отметить высокую плотность дислокаций.

При увеличении степени деформации до 40% в материале наблюдалось интенсивное двойникование (рис. 3.3 д). Двойники деформации принадлежали к семейству (111) $\langle 112 \rangle$. При дальнейшем повышении степени деформации до 60 % (рис. 3.3 е) количество двойников увеличивается. В результате прокатки на 80 % образовалась фрагментированная микроструктура (рис. 3.3 ж), состоящая из двойников деформации и субзерен.

Зависимость плотности дислокаций от степени деформации можно наблюдать на графике (рис. 3.4 а).

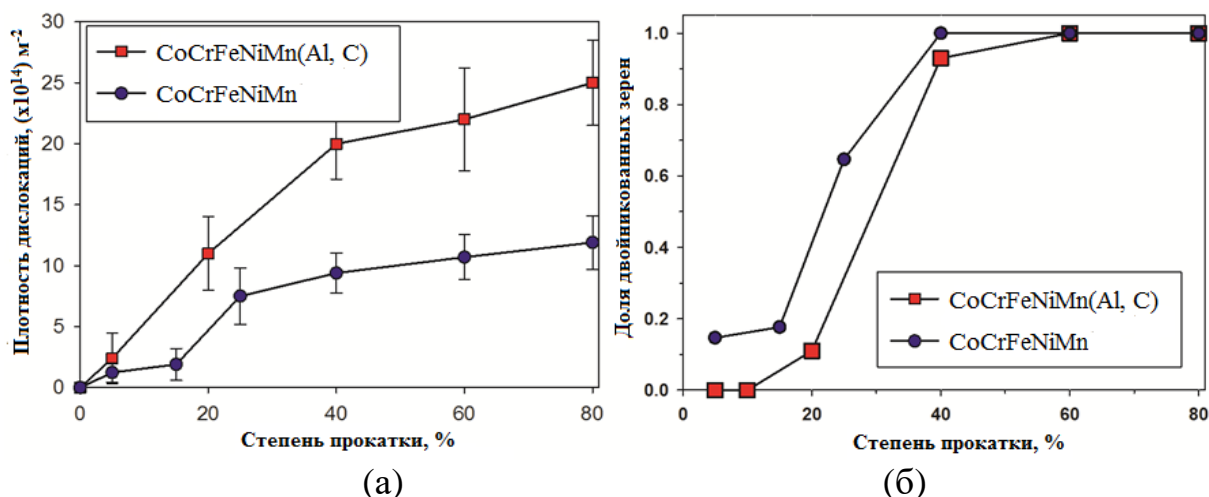


Рис. 3.4 Графики зависимости плотности дислокаций (а), доли двойникованных зерен (б) и расстояния между границами двойников (в) от степени деформации сплава CoCrFeNiMn (Al,C) в сравнении с эквивалентным сплавом CoCrFeNiMn

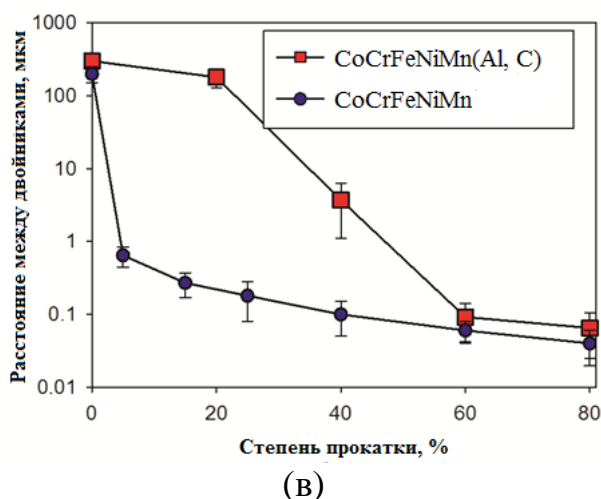


Рис. 3.4 (продолжение) Графики зависимости плотности дислокаций (а), доли двойникованных зерен (б) и расстояния между границами двойников (в) от степени деформации сплава CoCrFeNiMn (Al,C) в сравнении с эквивалентным сплавом CoCrFeNiMn

Количественный анализ эволюции микроструктуры сплава CoCrFeNiMn легированного Al и C подтвердил результаты, полученные методом EBSD и ПЭМ. Плотность дислокаций относительно быстро возрастала на начальных стадиях деформации; от $\sim 1 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ в исходном состоянии до $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ после прокатки на 40 % (рис. 3.4). При дальнейшем повышении степени деформации увеличение плотности дислокаций идет намного медленнее.

На рис. 3.4 (б) представлена зависимость доли двойникованных зерен от степени прокатки. Видно, что повышение степени деформации приводит к увеличению доли двойникованных зерен.

На начальных стадиях прокатки практически нет двойникованных зерен. Первые двойники деформации были обнаружены при степени деформации 20 %. Однако, при дальнейшем повышении степени прокатки произошло резкое повышение доли двойникованных зерен. Таким образом, при степени деформации 40 % практически все зерна были двойникованными. При дальнейшем увеличении степени деформации повышение доли двойникованных зерен происходило гораздо медленнее.

Основной особенностью эволюции микроструктуры высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn (Al, C) в процессе холодной прокатки является скользящее движение дислокаций с последующим интенсивным двойникованием и образованием полос сдвига. Известно, что в эквипроцентном сплаве CoCrFeNiMn работают те же самые механизмы деформации [27]. Более позднее развитие стадии деформационного двойникования в сплаве CoCrFeNiMn (Al, C) по сравнению с эквипроцентным сплавом может быть связано с изменением энергии дефекта упаковки (ЭДУ). Однако, точный расчет значения ЭДУ является очень сложной задачей. Известно что значение ЭДУ для эквипроцентного сплава CoCrFeNiMn равно 20-30 мДж/м². Стоит отметить, что значение ЭДУ для сплава CoCrFeNiMn (Al, C) будет отличаться, поскольку он имеет отличный химический состав.

Относительно простой подход к оценке ЭДУ высокомарганцевых сталей был предложен в работах [51, 52]. Согласно этим работам значение ЭДУ может быть рассчитано по следующей формуле:

$$\gamma_{SFE} = 2\rho\Delta G_{hcp-fcc} + 2\sigma \quad (3.1)$$

Где γ_{SFE} значение ЭДУ, $\Delta G_{hcp-fcc}$ разность свободной энергии Гиббса между фазами ГПУ и ГЦК, ρ - число атомов на м² в одном атомном слое, σ межфазная энергия между фазами ГПУ и ГЦК.

Учитывая сходство в составе высокоэнтропийных сплавов системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn и высокомарганцевых TWIP-сталей [27,53,54], в работе [66] уравнение 3.1 было адаптировано для оценки разницы ЭДУ между эквипроцентным сплавом CoCrFeNiMn и высокоэнтропийным сплавом CoCrFeNiMn (Al, C). С этой целью значение $\Delta G_{hcp-fcc}$ было рассчитано для обоих материалов с использованием коммерческого программного обеспечения Thermo-Calc и базы данных TCHEA2. В результате расчетов были получены значения разности свободных энергий $\Delta G_{hcp-fcc} = 0,72$ кДж /

моль для эквиатомного сплава CoCrFeNiMn и 0,98 кДж / моль для исследуемого сплава CoCrFeNiMn (Al, C). Расчеты показали, что сплав, содержащий Al и C имеет более высокую ЭДУ эквиатомный сплав CoCrFeNiMn.

Увеличение ЭДУ в результате добавления Al и C может объяснить замедление двойникования в сплаве CoCrFeNiMn (Al, C) (рис. 3.4 а). Увеличение ЭДУ приводит к увеличению напряжений, необходимых для активации двойникования. Активация двойникования происходит, когда напряжение течения материала увеличивается из-за деформационного упрочнения. Хотя деформационное поведение обоих сплавов примерно одинаковое [66], сплав, содержащий Al и C, достигает необходимые значения для активации двойникования при больших степенях деформации, чем эквиатомный. Поскольку при деформации преобладает дислокаций (рис 2. б и г), процесс возврата затруднен, в результате чего в материале сохраняется высокая плотность дислокаций.

3.2 Влияние прокати на механические свойства сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C

Проанализировав кривые, полученные после испытаний на растяжение можно оценить влияние степени деформации на механические свойства сплава CoCrFeNiMn (Al, C) (рис.3.7). Прокатка привела к существенному изменению прочностных характеристик. После прокатки все прочностные характеристики повышаются, при этом происходит значительное уменьшение характеристик пластичности.

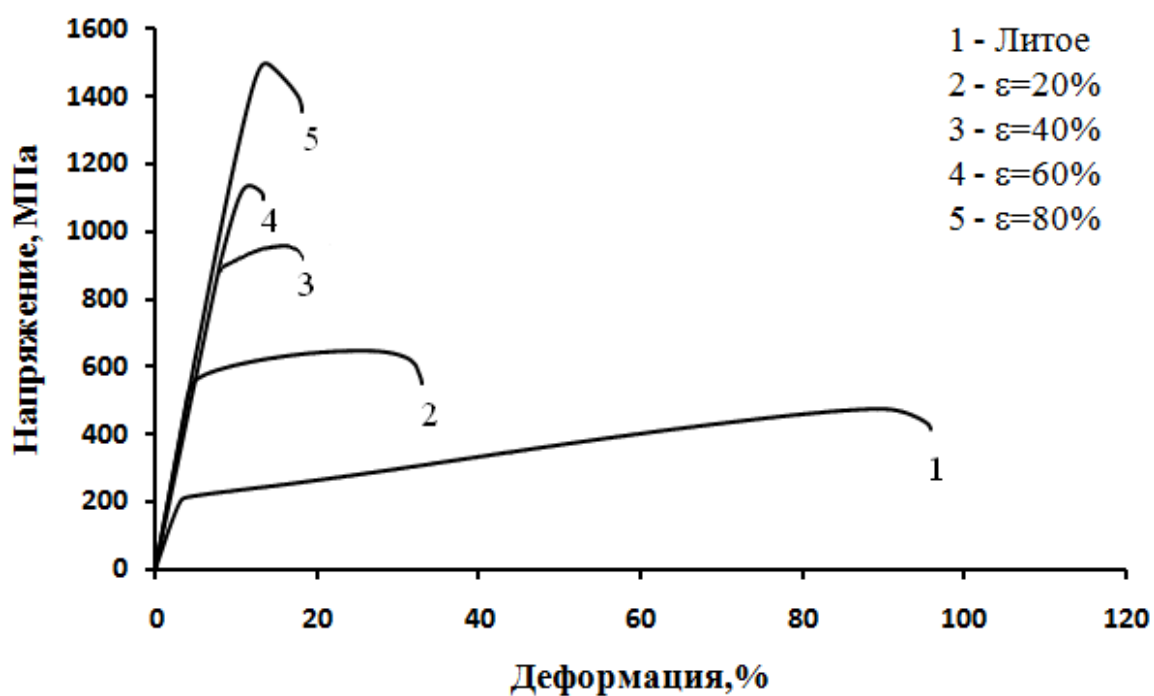


Рис. 3.5 Кривые напряжение – деформация сплава CoCrFeNiMn (Al, C) в исходном состоянии и после прокатки до различных степеней

Исходя из данных, приведенных в таблице 3.1, можно видеть зависимость механических свойств материала от степени деформации.

Таблица 3.1

Механические свойства сплава CoCrFeNiMn (Al,C)

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\delta_{равн}$, %
Литое	210	455	80.0	74.0
ε -20%	545	650	25.0	18.0
ε -40%	945	980	7.0	3.7
ε -60%	1110	1140	5.4	2.3
ε -80%	1310	1500	6.5	1.3

В литом состоянии сплав продемонстрировал низкую прочность и высокую пластичность (предел прочности σ_B порядка 456 МПа, при относительном удлинении δ равном 80 %). Деформация материала на 20 % привела к увеличению прочностных характеристик, однако характеристики

пластичности уменьшились более чем в 3 раза по сравнению с исходным состоянием. Таким образом, предел прочности материала увеличился до 650 МПа, но при этом относительное удлинение δ уменьшилось до 25 %. Дальнейшее увеличение степени деформации приводит к еще большему росту прочности. Предел прочности σ_B для материала, прокатанного на 40 % и 60%, составляет 980 МПа и 1140 МПа соответственно. Самыми высокими прочностными характеристиками обладает образец, прокатанный на 80 %. Предел прочности σ_B равен 1500 МПа, однако относительное удлинение δ уменьшилось более чем в 10 раз и составляет 6,5 %.

После проведения испытаний на микротвердость по Виккерсу, можно наблюдать зависимость твердости сплава CoCrFeNiMn (Al, C) от степени деформации. В таблице 3.2 представлено значение микротвердости сплава при разных степенях деформации.

Таблица 3.2

Значение микротвердости сплава CoCrFeNiMn (Al, C) при разной степени деформации

Сплав	Значение ϵ						
	0	5 %	15 %	20 %	40 %	60 %	80 %
CoCrFeNiMnAlC	173±2	212±13	255±16	280±19	327±25	384±42	390±40

Можно заметить, что прокатка на 80 % привела к увеличению твердости более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием.

Так же зависимость твердости сплава CoCrFeNiMn (Al,C) можно проследить на графике (Рис. 3.6). График зависимости микротвердость – степень деформации показывает увеличение твердости с повышением степени прокатки.

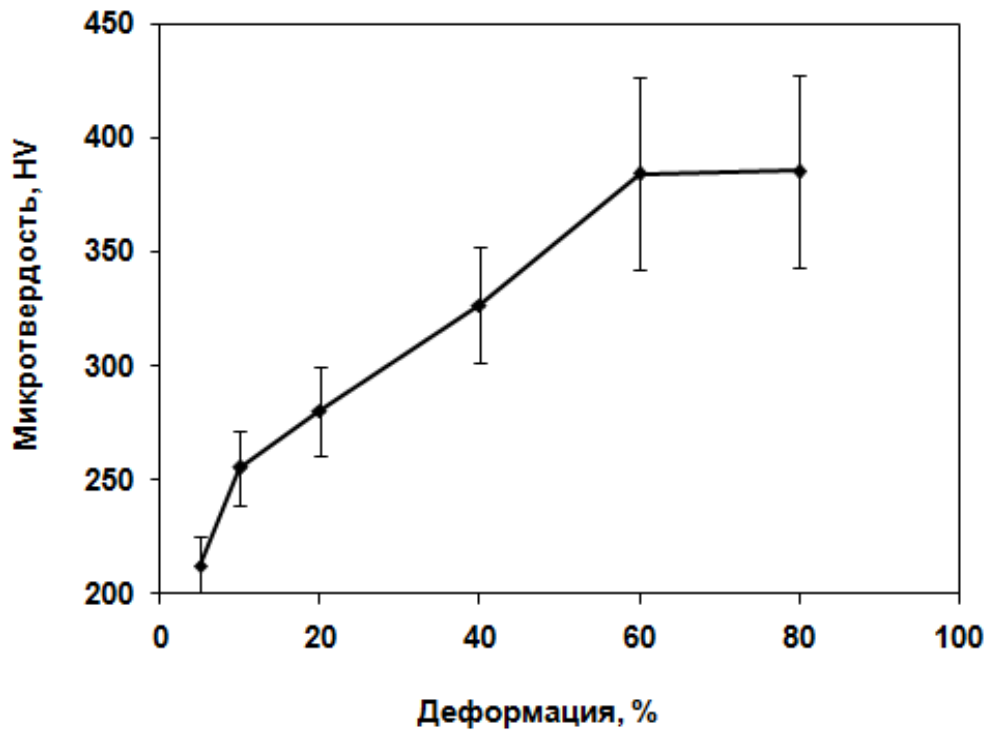


Рис. 3.6 График зависимости твердости сплава CoCrFeNiMn (Al,C) от степени деформации.

Эволюция микроструктуры во время прокатки, очевидно, влияет на механические свойства материала (рис. 3.5, 3.6 и табл. 2) . Как увеличение плотности дислокаций, так и уменьшение расстояния между границами в результате двойникования (рис. 3.4 а и в) могут способствовать деформационному упрочнению сплава. Общая прочность сплава может быть выражена следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_\rho + \sigma_{H-P} \quad (3.2)$$

где σ_0 напряжение трения, σ_ρ дислокационное упрочнение, выраженное как:

$$\sigma_\rho = M\alpha Gb\sqrt{\rho} \quad (3.3)$$

и σ_{H-P} упрочнение за счет эффекта Холла-Петча:

$$\sigma_{H-P} = K_y d^{-1/2} \quad (3.4)$$

В этих уравнениях M - коэффициент Тейлора, α - постоянная, G - модуль сдвига, b - вектор Бюргерса, ρ - плотность дислокаций; K_y - коэффициент Холла-Петча, а d - размер зерна (расстояние между границами). Для расчетов были использованы следующие параметры: $M = 3$, $\alpha = 0.2$, $G = 80$ ГПа [57], $b = 2.58 \cdot 10^{-10}$ м. Значение $\sigma_0 = 210$ МПа использовалось в соответствии с экспериментальным пределом текучести сплава в литом состоянии (табл. 2). Величина коэффициента Холла-Петча была экспериментально определена и имеет значение $K_y = 0.4$ МПа*м^{-1/2}. В соответствии с работой [58], для расчета коэффициента Холла-Петча материала прокатанного на 40%, с учетом границ двойников использовалось значения размера зерна в два раза меньше, вследствие чего коэффициент $K_y = 0.2$ МПа*м^{-1/2}. Значения, рассчитанные с использованием формул (3.2) – (3.4) показаны на рис. 3.7. Значения ρ и d были рассчитаны из рис.4 а и с соответственно. Полученные в результате расчетов значения подтверждают экспериментальные данные.

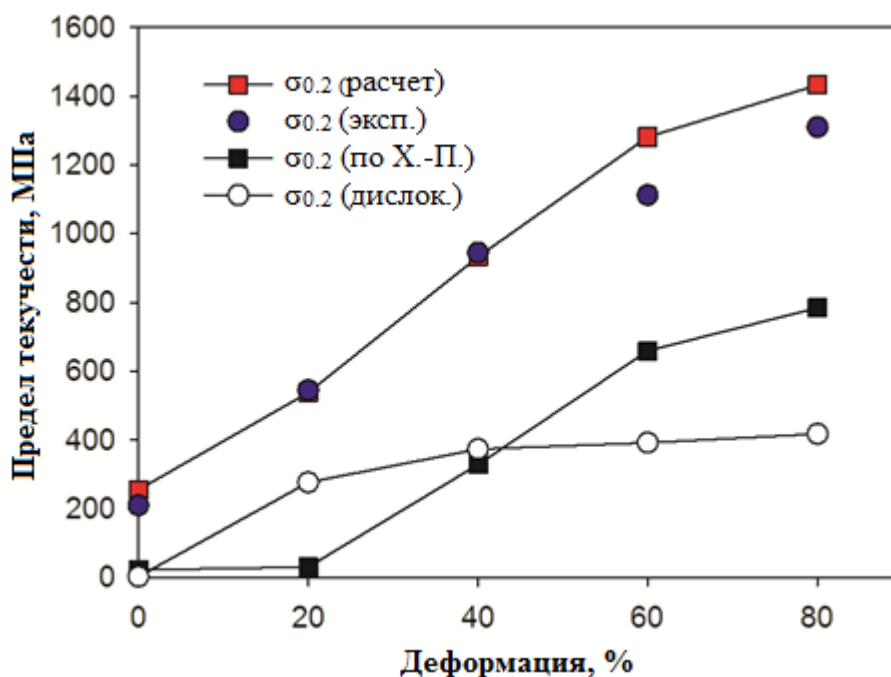


Рис. 3.7 Вклад механизмов деформации в упрочнение сплава CoCrFeNiMn (Al, C)

Более подробный анализ показывает, что при степени прокатки 20 % прочность увеличивается в основном за счет дислокационного упрочнения, в то время как прирост прочности за счет эффекта Холла-Петча пренебрежительно мал. Однако дальнейшее увеличение степени деформации до не приводит к выраженному упрочнению материала за счет повышение плотности дислокаций из-за насыщения структуры дислокациями (рис. 3.4 а), в то время как упрочнение за счет эффекта Холла-Петча в результате двойникования растет (рис. 3.4 б).

Эффективность упрочнения за счет механизмов протекающих в материале хорошо согласуется с микроструктурными наблюдениями (рис. 3.2-3.4). Основным механизмом деформации на начальных этапах прокатки является дислокационное скольжение. С повышением степени прокату и повышается упрочнение за счет эффекта Холла-Петча. При деформации до 40 % значения дислокационного упрочнения и упрочнения за счет двойникования становятся равными. При дальнейшем повышении степени

деформации двойникование вносит основной вклад в упрочнения материала, в результате чего упрочнения за счет эффекта Холла-Петча является доминирующим вследствие наличия большого количества границ двойников. Позднее развитие деформационного двойникования привело к довольно специфической форме кривой деформационного упрочнения с увеличением о самого конца деформации становится доминирующим из-за большого количества двойников деформации. Похожий эффект можно наблюдать на примере некоторых TWIP-сталей [59], в которых двойникование является преимущественным механизмом деформации.

3.3 Влияние отжига на структуру сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и C деформированного на 80%

Микроструктура сплава CoCrFeNiMn (Al, C), деформированного на 80 %, и после прокатки с последующим отжигом при разных температурах показана на рис. 3.8. Проанализировав снимки можно наблюдать влияние температуры отжига на структуру деформированного материала.

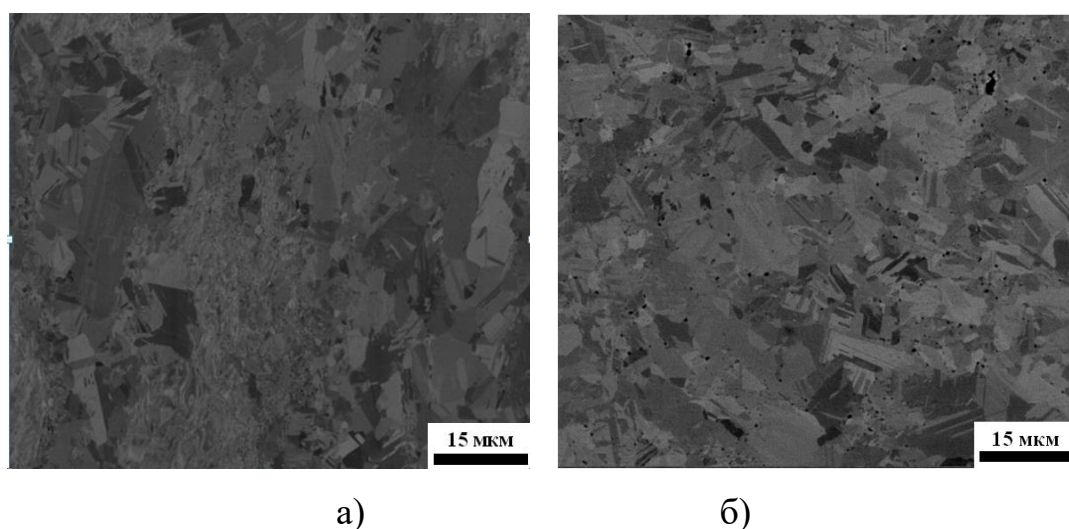
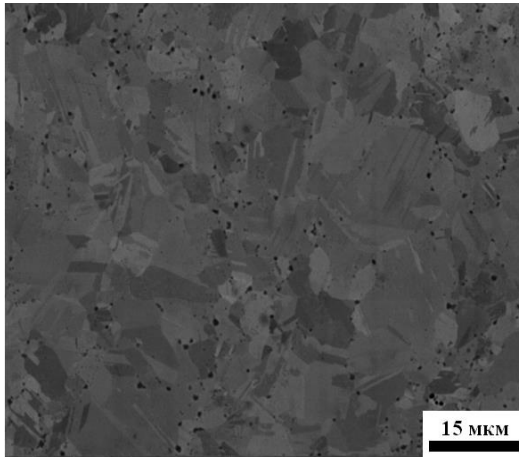
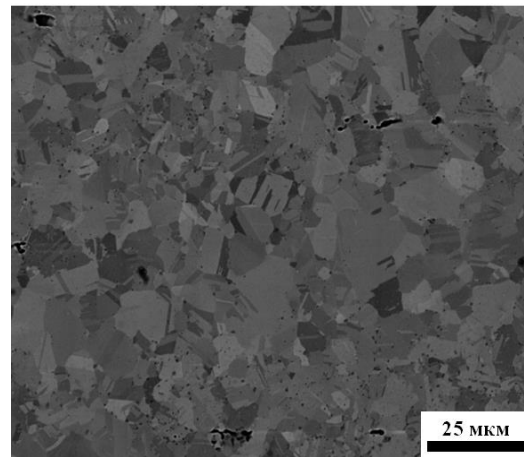


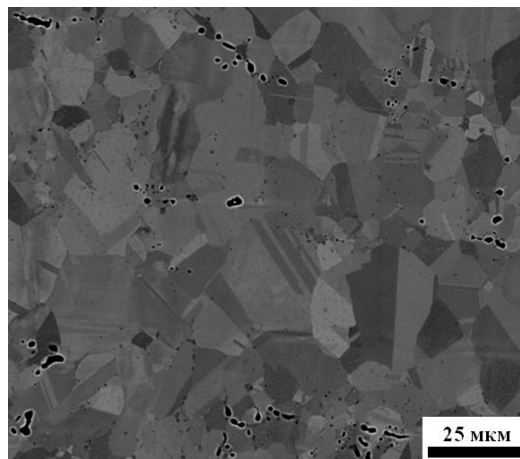
Рис. 3.8 Микроструктура сплава CoCrFeNiMn (Al, C) деформированного на 80 % с последующим отжига при 700 °C (а); 800 °C (б); 900 °C (в); 1000 °C (г); 1100 °C (д) полученная методом РЭМ



в)



г)



д)

Рис. 3.8 (продолжение) Микроструктура сплава CoCrFeNiMn (Al, C) деформированного на 80 % с последующим отжига при 700 °C (а); 800 °C (б); 900 °C (в); 1000 °C (г); 1100 °C (д) полученная методом РЭМ

Отжиг при температуре 700 °C и 800 °C приводит к частичной рекристаллизации материала, и многие области остаются в деформированном состоянии (рис. 3.8 а, б). Доля рекристаллизованных зерен составляет ~ 61 % и 85 % (рис. 3.9).

С повышением температуры количество рекристаллизованных зерен увеличивается, таким образом полностью рекристаллизованную структуру можно наблюдать при температуре отжига 900 °C (рис. 3.8 в). Отжиг при

более высоких температурах приводит к формированию типичной рекристаллизованной структуры с многочисленными двойниками отжига (рис. 3.8 г, д).

Повышение температуры отжига приводит к незначительному росту зерен. Таким образом, средний размер зерна увеличился с 1,5 мкм при температуре отжига 700 °С до 11 мкм при 1100 °С (рис. 3.9). Однако, отжиг приводит не только к рекристаллизации деформированной структуры сплава CoCrFeNiMn (Al, C). Необходимо отметить, что отжиг приводит к выделению частиц вторых фаз.

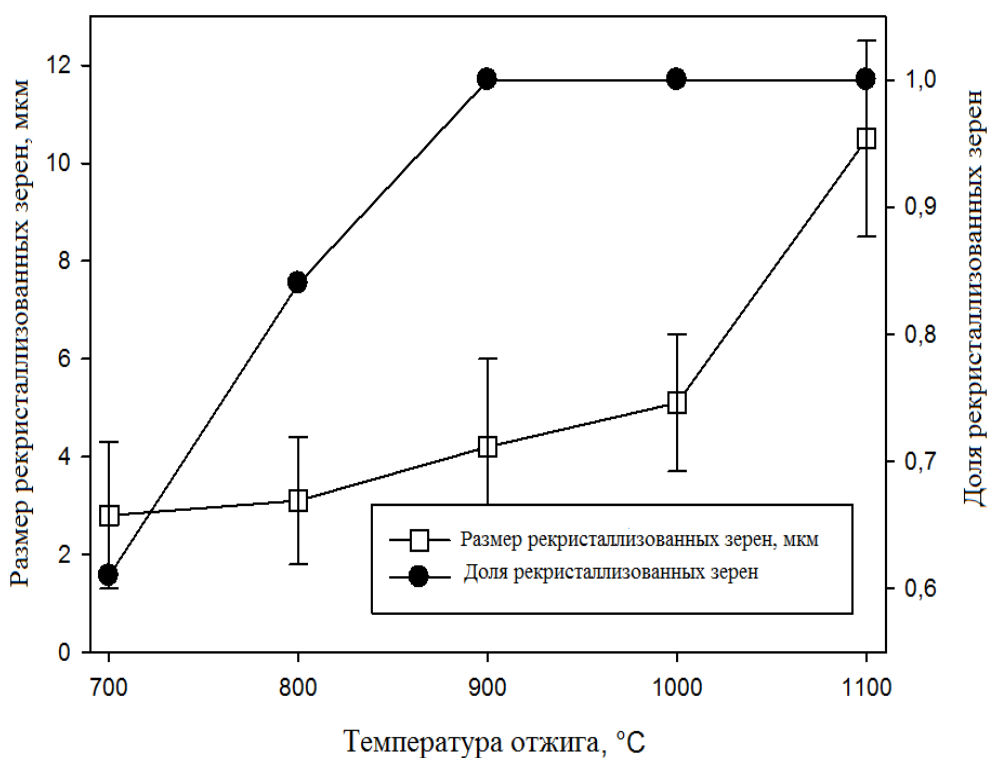


Рис. 3.9 График зависимости объемной доли и размера рекристаллизованных зерен от температуры отжига

Для идентификации частиц вторых фаз был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов сплава CoCrFeNiMn (Al, C) прокатанных на 80 % и отожженных при разных температурах. Результаты РСА показали, что отжиг деформированного материала приводит к

выделению карбидов типа $M_{23}C_6$, при этом матрица сохраняет ГЦК решетку (рис. 3.10)

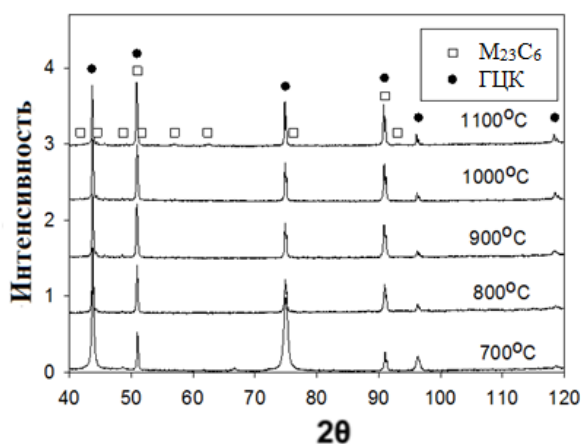


Рис. 3.10 Результаты РСА сплава CoCrFeNiMn (Al, C) деформированного до 80 % и отожженного при различных температурах

Проведя исследование снимков, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, можно определить размер и объемную долю частиц (рис. 3.11)

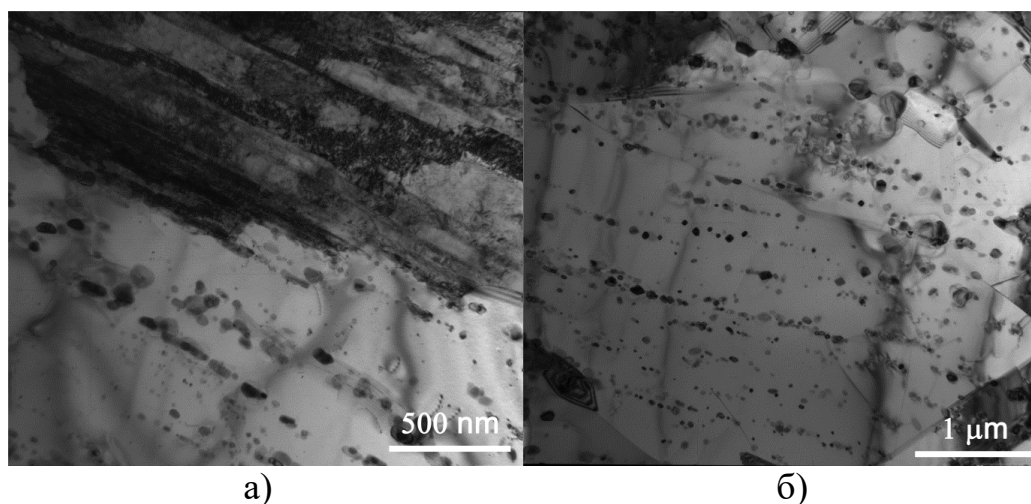


Рис. 3.11 Микроструктура сплава CoCrFeNiMn (Al, C) деформированного на 80 % (а) с последующим отжига при 700 °С (а); 800 °С (б); 900 °С (в); 1000 °С (г); 1100 °С (д) и дифракция с частицы (е) полученные методом ПЭМ

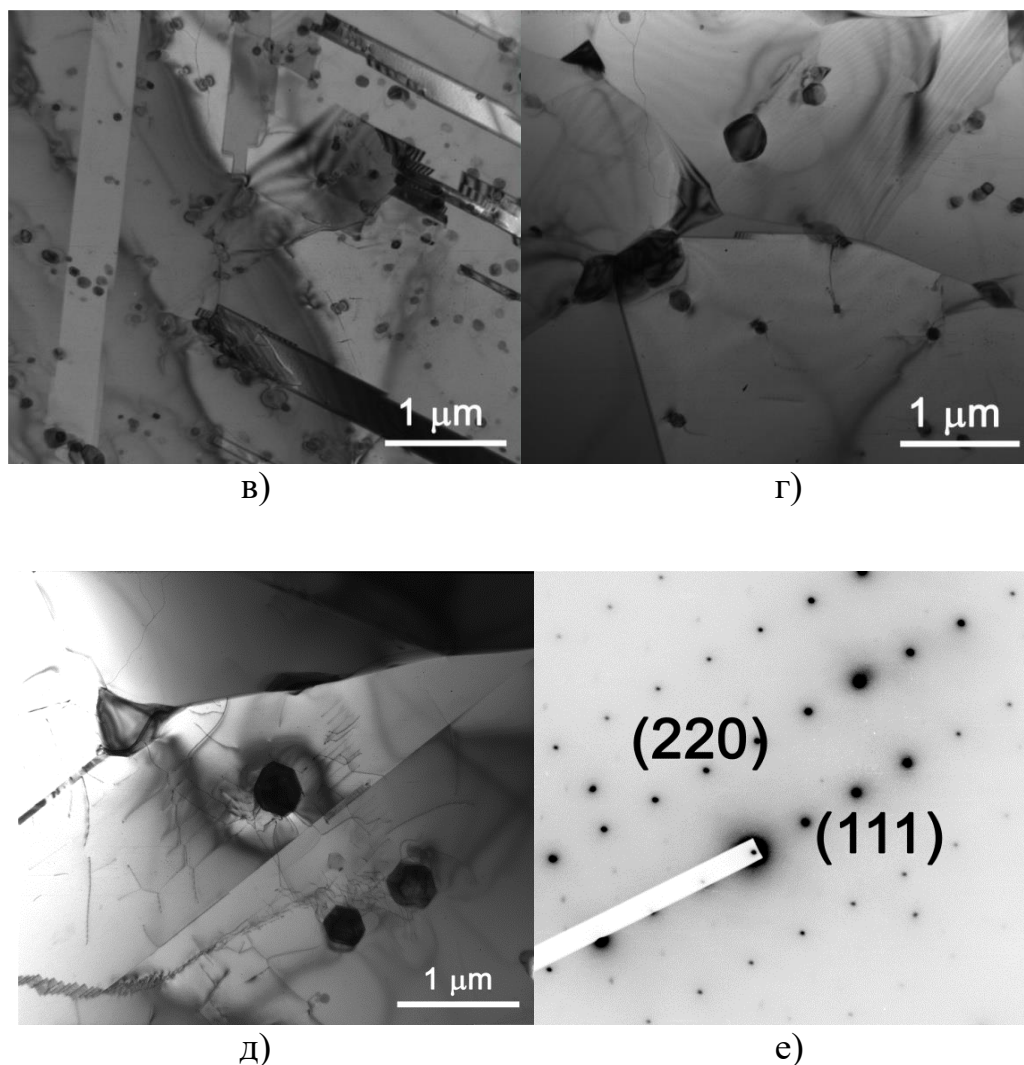


Рис. 3.11 (продолжение) Микроструктура сплава CoCrFeNiMn(Al, C) деформированного на 80 % (а) с последующим отжига при 700 °С (а); 800 °С (б); 900 °С (в); 1000 °С (г); 1100 °С (д) и дифракция с частицы (е) полученные методом ПЭМ

Как показали исследования, частицы второй фазы, выделившейся в материале после отжига, представляют собой карбиды типа $M_{23}C_6$ (рис. 3.11 е). Химический состав показал, что все частицы обогащены хромом (~40 %). Можно заметить, что частицы располагаются как в теле зерна, так и на его границе. Стоит отметить, что в результате отжига в интервале температур 700-900 °С частицы распределены не гомогенно, а параллельными рядами (рис. 3.11 а-в). Вероятно, такое расположение частиц связано с их гетерогенным зарождением на исходных границах деформированной

структуры. Повышение температуры отжига приводит к равномерному распределению частиц по всему объему материала (рис. 3.11 г, д).

Зависимость объемной доли и размера частиц от температуры отжига можно наблюдать на графике (рис. 3.12).

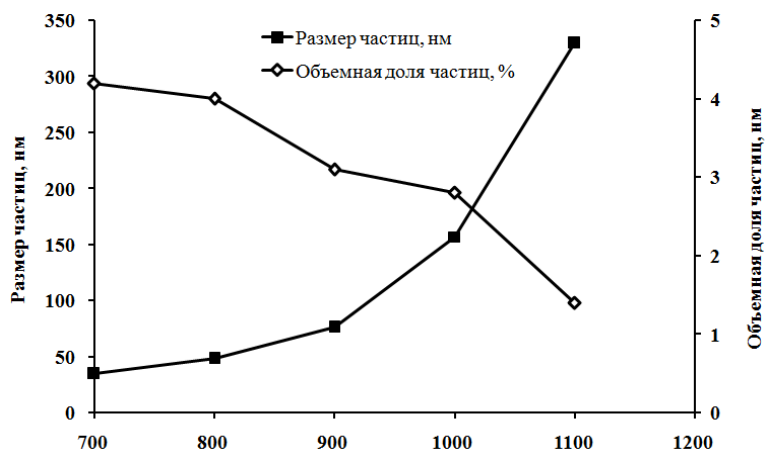


Рис. 3.12 График зависимости объемной доли и размера частиц от температуры отжига

Проведя анализ графика (рис. 3.12), можно увидеть, что повышение температуры отжига приводит уменьшению объемной доли частиц вторых фаз. Стоит отметить, что средний размер частиц при этом увеличивается.

Таблица 3.3

Параметры структуры сплава CoCrFeNiMnAl деформированного на 80% и отожженного в течении 1 часа при разных температурах.

Состояние	Литое	Прокатка (80%) + отжиг (700°C1ч)	Прокатка (80%) + отжиг (800°C1ч)	Прокатка (80%) + отжиг (900°C1ч)	Прокатка (80%) + отжиг (1000°C1ч)	Прокатка (80%) + отжиг (1100°C1ч)
Размер зерна, мкм	250-400	1.5	3.1	4.1	5.1	11.0
Объемная доля частиц, %	—	4.2	4.0	3.1	2.8	1.4
Размер частиц, нм	—	35	48	76	157	330

Средний размер частиц второй фазы при температуре отжига 700 °С составляет 35 нм. Повышение температуры отжига вызывает рост частиц, таким образом, отжиг при температуре 1100 °С приводит к увеличению среднего размера части до 330 нм. Кроме того увеличение температуры отжига приводит к снижению объемной доли частиц с 4.2 % до 1.4 % при температуре отжига 700 °С и 1100 °С соответственно.

На рис. 3.13 представлена фазовая диаграмма сплава CoCrFeNiMn (Al, С) в равновесном состоянии в интервале температур 600-1450 °С полученная с помощью программы Thermo-Calc.

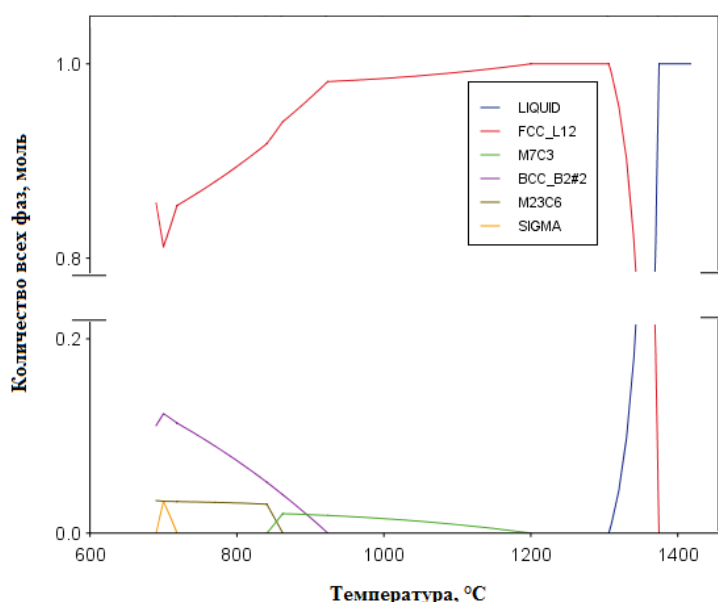


Рис. 3.13 Фазовая диаграмма сплава CoCrFeNiMn (Al, С) в интервале температур 600-1450 °С.

По графику представленному на рис. 3.13 можно наблюдать что в интервале температур отжига в сплаве могут присутствовать такие фазы как ГЦК твердый раствор (FCC_L12), В2 фаза (BCCB2), карбиды типа M_7C_3 и $M_{23}C_6$, а также сигма фаза (SIGMA). Исходя из графика видно, что сигма фаза, карбид $M_{23}C_6$ и В2 фаза начинают выделяться при температуре порядка 700 °С, при этом количество В2 фазы значительно превышает количество других фаз. При температуре порядка 730 °С В2 фаза достигает максимально

количества, после чего с повышением температуры ее количество уменьшается. Карбид $M_{23}C_6$ демонстрирует иное поведение: данная фаза начинает выделяться при температуре 700 °С, при этом увеличение температуры вплоть до 850 °С не влияет на количество карбидов. После достижения 850 °С происходит растворение карбида $M_{23}C_6$. В температурном интервале 840-870 °С одновременно с растворением карбида $M_{23}C_6$ происходит выделение фазы M_7C_3 , которая так же является обогащенной хромом. Дальнейшее увеличение температуры приводит к плавному снижению количества фазы M_7C_3 , при этом стоит отметить, что она существует вплоть до температуры 1200 °С. По-видимому, данная фаза является наиболее термически стабильной. Сигма фаза существует в узком интервале температур: от 700 °С до 730 °С.

Сопоставление экспериментальных данных (Рис. 3.10-3.13) и фазовой диаграммы (Рис. 3.13) показывает, что выделение частиц карбидов типа $M_{23}C_6$ после отжига в интервале температур 700-1100 °С находится в удовлетворительном с предсказываемой равновесной диаграммой состоянии. При этом, возможно, при более продолжительных отжигах можно ожидать появления и других фаз, таких как В2 и сигма.

3.4 Влияние отжига на механические свойства сплава CoCrFeNiMn содержащего Al и С деформированного на 80%

На рис 3.14 показаны кривые напряжения и деформации, полученные при испытании на растяжение сплава CoCrFeNiMn, содержащего Al и С, после прокатки до 80 % и отжига при 700 °С, 800 °С, 900 °С, 1000 °С и 1100 °С в течение 1 часа.

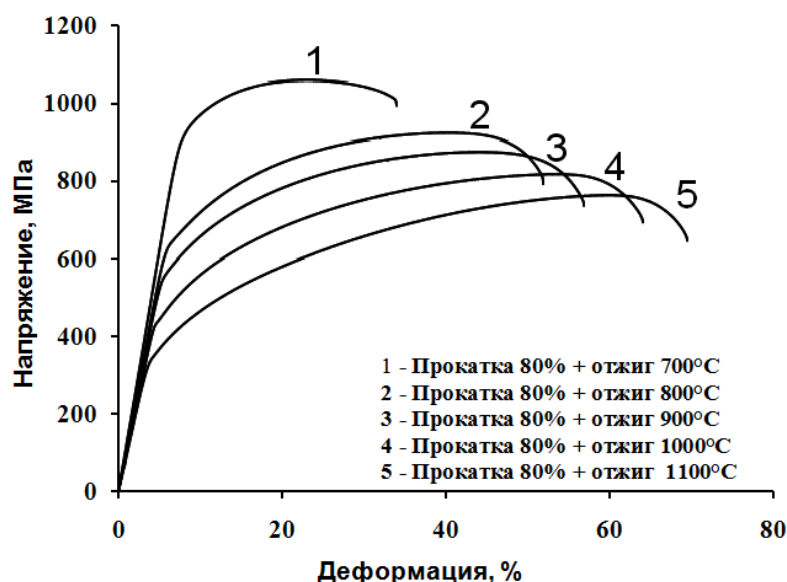


Рис. 3.14 Кривые напряжение – деформация сплава CoCrFeNiMn (Al, C) после прокатки на 80 % и последующего отжига при 700-1100 °С.

Отжиг привел к существенному изменению прочностных характеристик. После отжига все прочностные характеристики снижаются, при этом происходит значительное увеличение характеристик пластичности.

Используя данные, приведенные в таблице 3.4, можно наблюдать зависимость механических свойств материала от температуры отжига.

Таблица 3.4

Механические свойства сплава CoCrFeNiMn (Al, C)

Состояние	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	δ_{p-p} , %
ϵ -80%	1310	1500	6.5	1.3
ϵ -80% + отж.700°С	870	1060	24	13
ϵ -80% + отж.800°С	610	925	38	28
ϵ -80% + отж.900°С	530	875	40	31
ϵ -80% + отж.1000°С	435	820	44	36
ϵ -80% + отж.1100°С	320	760	47	40

Исходя из данных, приведенных в таблице 3.4, мы видим, что после прокатки на 80 % предел текучести равен 1310 МПа, а предел прочности равен 1500 МПа. При этом удлинение составляет 6.5 %. Отжиг при температуре 700 °С привел к существенному изменению прочностных характеристик, предел текучести в этом случае равен 870 МПа а предел прочности 1060 МПа. Однако, при этом, относительное удлинение образца составило 24 %. После отжига при температуре 800-1100 °С все прочностные характеристики снижаются, при этом происходит значительное увеличение характеристик пластичности. Самой большой величиной относительного удлинения обладает образец, отожженный при температуре 1100 °С – порядка 47 %, но при этом он имеет низкие прочностные характеристики - предел текучести равен 320 МПа, а предел прочности равен 760 МПа.

Величину вклада упрочнения по механизму Холла-Петча оценивали по формуле (3.5), исходя из размеров зерен представленных в таблице 3.3.

$$\sigma_{\text{х.п.}} = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}} \quad (3.5)$$

Вклад в упрочнения от частиц вторых фаз был оценен по уравнению Орована:

$$\sigma_{\text{оров.}} = \left(\frac{0.538Gb f^{\frac{1}{2}}}{x} \right) \ln\left(\frac{x}{2b}\right) \quad (3.6)$$

где $\sigma_{\text{оров.}}$ – напряжение Орована, x – размер частиц, f – объемная доля частиц (согласно таблице 3.3).

На рис. 3.15 и таблице 3.5 представлен вклад различных механизмов упрочнения в общую прочность сплава CoCrFeNiMn (Al, C) в зависимости от температуры отжига.

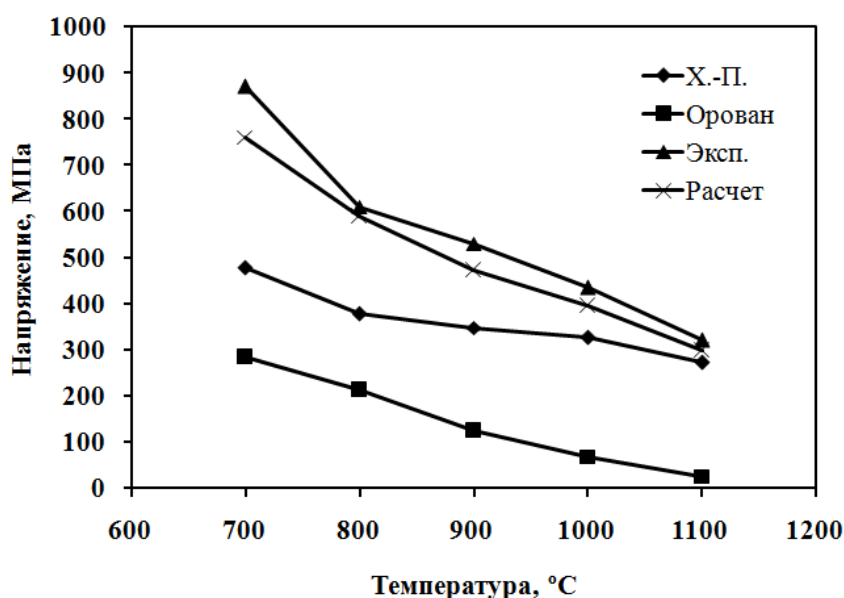


Рис. 3.15 Вклад различных упрочняющих механизмов в общую прочность сплава CoCrFeNiMn (Al, C)

Таблица 3.5

Вклад различных упрочняющих механизмов в общую прочность сплава CoCrFeNiMn (Al, C)

Температура, °C	Расчетное МПа	Экспериментальное, МПа	Холл-Петч, МПа	Орован, МПа
700	761	870	477	284
800	589	610	377	212
900	472	530	348	124
1000	396	435	327	69
1100	299	320	273	26

Снижение предела текучести при увеличении температуры отжига от 700 °C до 1100 °C связано с увеличением среднего размера зерна и ростом частиц второй фазы с одновременным уменьшением их объемной доли в структуре (таблица 3.3), что хорошо видно из графика на рис. 3.14, на котором представлен теоретический расчет вкладов механизмов упрочнения.

Однако, при сравнении вкладов разных механизмов приведенных на рис. 3.15 можно сказать, что больший вклад в общее упрочнение сплава, независимо от температуры отжига, вносит упрочнение по механизму Холла-

Петча, в результате двойникования материала и относительно небольшого роста зерна.

3.5 Анализ экономической целесообразности проведения работ

В таблице 3.6 приведена сводка всех расходов, потраченных на выполнение данной работы. В нее входят такие пункты, как цены на материалы и комплектующие, заработная плата работникам, социальное страхование, прочие расходы: командировки, цены на расходные материалы, услуги связи и т.д., структура цен которых представлена в нижележащих таблицах 3.6, 3.7, 3.8, 3.9.

Таблица 3.6

Структура цены работ

№ п/п	Наименование статей затрат	Стоимость (руб.)
1	Материалы и комплектующие	75 000
2	Затраты на заработную плату работникам, непосредственно занятым при выполнении работ.	153 763
3	Затраты на социальное страхование	46 436
4	Прочие расходы	150 000
	Итого:	425 199

Таблица 3.7

Материалы, реагенты, комплектующие

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед.	Сумма	Обоснование цены
1	Высокоэнтропийный сплав CoCrFeNiMn (Al, C)	кг	1	7500	7500	Прайс-лист поставщика
2	Электролит АЗ	кг	5	5000	25000	Прайс-лист поставщика
3	Абразивная бумага	шт	30	420	12600	Прайс-лист поставщика
4	Суспензия (OP-S)	шт	15	400	6000	Прайс-лист поставщика
5	Спирт	литр	2	150	300	Прайс-лист поставщика
6	Ацетон	литр	2	250	500	Прайс-лист поставщика
7	Синтетическое моющее средство	пачка	2	50	100	Прайс-лист поставщика
	Итого:				75 000	

Таблица 3.8

Расходы на оплату труда

Должность	Должностной оклад, руб.	Средняя дневная ставка, руб./день	Затраты времени на эксплуатацию, чел. дней	Фонд заработной платы, руб.
Старший научный сотрудник	20000	667	180	120 000
Лаборант	1850	92,5	365	33 763
Итого				153 763

Таблица 3.9

Расходы на соц. страхование

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Страховые взносы от суммы затрат на оплату труда работников	46 436,4	30,2%отΣФ ОТ
ИТОГО:		46 436,4	

Таблица 3.10

Прочие расходы

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Затраты на командировки	20 000	
2	Затраты на оплату труда административно-управленческого персонала (АУП), включая страховые взносы от суммы заработной платы АУП.	120 000	
3	Оплата услуг связи (включая Интернет) и почты.	–	
4	Расходы на приобретение канцелярских принадлежностей и расходных материалов для оргтехники.	10 000	
5	Арендная плата за помещения.	–	
ИТОГО:		150000	

ВЫВОДЫ

По выполненной работе можно сделать следующие выводы:

1. Сплав CoCrFeNiMn (Al,C) в литом состоянии имеет однофазную структуру с ГЦК решеткой и размером зерна порядка 250-400 мкм. Зерна имеют неправильную форму и изогнутые границы.

2. При холодной прокатке сплава CoCrFeNiMn (Al,C) до степени деформации 80 % наблюдается дислокационное скольжение, механическое двойникование, и развитие полос сдвига. Деформация приводит к увеличению плотности дислокаций от $\sim 1 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-2}$ в исходном состоянии до $\sim 2,5 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ после прокатки на 80%. Сопоставление с эквиатомным сплавом CoCrFeNiMn показало заметно более высокую плотность дислокаций и замедленную кинетику двойникования. Разница в активности различных механизмов деформации в двух сплавах была объяснена изменением величины энергии дефекта упаковки.

3. В результате прокатки повышаются прочностные свойства сплава CoCrFeNiMn (Al, C). Предел прочности увеличивается в 3 раза с 460 МПа в литом состоянии до 1500 МПа после прокатки на 80 %. При этом происходит резкое снижение пластичности. Анализ вкладов различных механизмов упрочнения показал, что на начальных этапах прокатки (<40 %) основной вклад вносит субструктурное упрочнение, а на более поздних (>40 %) – упрочнение от двойниковых границ (по механизму Холла-Петча).

4. После проведения отжига в интервале температур 700-1100 °С холоднокатаного сплава CoCrFeNiMn (Al, C) происходит рекристаллизация. С увеличением температуры отжига размер рекристаллизованных зерен возрастает с 1,5 мкм до 11 мкм. Кроме того, наблюдается выделение частиц карбидов типа $M_{23}C_6$, обогащенных Cr. Частицы располагаются как в теле зерна, так и на их границе. Средний размер выделяющихся частиц увеличивается с 34 нм после отжига при 700 °С до 328 нм при 1100 °С. При этом объемная доля частиц уменьшается.

5. Отжиг в интервале температур 700-1100 °С привел к существенному изменению механических свойств по сравнению с деформированным состоянием. В результате отжига все прочностные характеристики снижаются, при этом происходит значительное увеличение характеристик пластичности. Так предел прочности снизился с 1500 МПа в деформированном состоянии, до 760 МПа после отжига при температуре 1100 °С. При этом характеристики пластичности увеличились с 6,5 % до 47 % соответственно. Оптимальные механические свойства сплав демонстрирует после отжига при температуре 700 °С: предел текучести в этом случае равен 870 МПа, предел прочности – 1060 МПа, а относительное удлинение составляет 24 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Вандерка Н. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu. - Екатеринбург: журнал техническая физика, №2 с. 57-69 (2012).
2. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура и деформационное поведение.- Екатеринбург: УрО РАН, №359, с. 2 (2002).
3. Shun T.T., Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., et al. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. - Advanced Engineering Materials, №5, v. 6, pp. 299-303(2004).
4. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation. - Materials Science Forum, v.560 pp.1–9 (2007).
5. Cantor B, Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. – Materials Science and Engineering: A, v. 375 pp. 213-218 (2004).
6. Фирстов С.А., Роголь Т.Г., Крапивка Н.А., Пономарев С.С., Ковыляев В.В., Рудык Н.Д., Карпец М.В., Мысливченко А.Н. Влияние скорости кристаллизации на структуру, фазовый состав и твердость высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo «Деформация и разрушение материалов». - М.: Наука, №10, pp 8-15 (2013).
7. Senkov O.N., Scott J.M., Senkov S.V., Miracle D.B. and Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a high entropy TaNbHfZrTi alloy. - J. of Alloys and Compounds, v. 509, pp. 43-48. (2011).
8. Wang. Z. Baker I. Interstitial Strengthening of f.c.c. FeNiMnAlCr High Entropy Alloy. - Materials Letters v.180 pp. 153-156 (2016)
9. Wanderka N., Singh S., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. – Acta Materialia, v. 59, pp. 182-190. (2011).

10. Stepanov N., Tikhonovsky M., Yurchenko N., Zhabkin D., Klimova M., Zharebtsov S., Efimov A., Salishchev G. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy – A. Mater SciEng pp. 8-17. (2015).
11. Поробняк А. Д., Багдасарян А.А., Якущенко И. В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе. – № 93 с.1027-1067 (2014).
12. Tong C.J., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Tsau C.H., LinS.J., Chang S.Y. Microstructure Characterization of AlxCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. – Metallurgical and Materials Transactions, v. 36, pp. 881(2005).
13. Kuznetsov A.V., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Salishchev G.A., SenkovO.N. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. – A. Mater SciEng v. 533 pp. 107-118 (2012).
14. Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Salishchev G.A., SenkovO.N. Phase composition and superplastic behavior of a wrought AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. – JOM, v. 35, pp. 1815-1828 (2013).
15. Otto F., Dlouhyr A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. - Acta Mater, v. 61 pp. 5743-5755 (2013).
16. Zaddach A.J., Niu C., Koch C.C., Irving D.L. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy. – JOM, v. 65 1780-1789 (2013).
17. Wu Z., Bei H., Otto F., Pharr G.M, George E.P. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys. - Intermetallics , v. 46, pp. 131-140 (2014).
18. Wu Z., Parish C.M., Bei H. Nano-twin Mediated Plasticity in Carbon-containing FeNiCoCrMn High Entropy Alloys. - Accepted Manuscript, v. 224. pp. 1523-1526 (2015).

19. Addasi A, Dick A, Hickel T, et al. First-principles investigation of the effects of carbon on the stacking fault energy of Fe-C alloys. - *Acta Mater* v. 59, pp. 3041 (2011).
20. Hendrickson A.A, Fine M.E. Solid solution strengthening of Ag by Al. - *Trans AIME*, v. 221 pp. 967 (1961).
21. Christian J.W., Mahajan S. Deformation Twinning. - *Prog in Mat Sci*; v. 39, pp. 1. (1995).
22. Reed-Hill R.E., Hirth J.P., Rogers H.C. Deformation Twinning. - *Gordon and Breach Science*, v. 25 (1964).
23. Rémy L. Kinetics of FCC Deformation Twinning and its Relationship to Stress-strain Behavior. –*ActaMetall*, v. 26, pp 443 (1978).
24. Asgari S., El-Danaf E., Kalidindi R., Doherty R. Strain hardening regimes and microstructural evolution during large strain compression of low stacking fault energy fcc alloys that form deformation twins. - *A. Metall Mater Trans*, v. 28, pp. 1781 (1997).
25. Rohatgi A., Vecchio K.S., Gray G.T. The influence of stacking fault energy on the mechanical behavior of Cu and Cu-Al alloys: Deformation twinning, work hardening, and dynamic recovery. – *Metallurgical and Materials Transactions A*, № 1, v.32, pp. 135-145 (2001).
26. Wang, Z., Baker, I., Guo, W., Poplawsky, J.D. The effect of carbon on the microstructures, mechanical properties, and deformation mechanisms of thermo-mechanically treated $\text{Fe}_{40.4}\text{Ni}_{11.3}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{7.5}\text{Cr}_6$ high entropy alloys.– *ActaMaterialia*, v. 126, pp. 346-360 (2017).
27. Wang Z., Baker I., Cai Z., Chen S., Poplawsky, J.D., Guo W. 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.– *Acta Materialia*, v. 120, pp. 228-239 (2016).
28. Bay B., Hansen N., Hughes D.A., Kuhlmann-Wilsdorf D. Overview no. 96 evolution of fcc deformation structures in polycrystal. –*Acta metallurgica et materialia*, №2, v.40, pp. 205-219 (1992).

29. Taylor G.I. Plastic strain in metals.– *J. Inst. Metals*, v. 62, pp 307-324. (1938).
30. Bay B., Hansen N., Kuhlmann-Wilsdorf D. Microstructural evolution in rolled aluminium. – *Materials Science and Engineering*, №2, v. 158, pp. 139-146. (1992).
31. Hughes D.A., Hansen N. Microstructural evolution in nickel during rolling and torsion.– *Materials science and technology*, №6, v. 7, 544-553, (1991).
32. Ananthan V.S., Leffers T., Hansen N. Cell and band structures in cold rolled polycrystalline copper. – *Materials science and technology*, № 12, v.7, pp.1069-1075 (1991).
33. Hughes D.A., Nix W.D. Strain hardening and substructural evolution in Ni-Co solid solutions at large strains. – *Materials Science and Engineering: A*, №2, v. 122, pp.153-172 (1989).
34. Yoo J.D., Park K.T. Microband-induced plasticity in a high Mn–Al–C light steel. – *Materials Science and Engineering: A*, № 1-2, v. 496, pp. 417-424 (2008).
35. Hughes D.A. Microstructural evolution in a non-cell forming metal: Al-Mg. – *Actametallurgicaetmaterialia*, №5, v. 41, pp. 1421-1430 (1993).
36. Miller M.K., Russell K.F. Performance of a local electrode atom probe. – *Surface and interface analysis*, № 2-3, v. 39, pp. 262-267 (2007).
37. Hong S.I., Laird C. Mechanisms of slip mode modification in FCC solid solutions. – *Acta Metallurgica et Materialia*, № 8, v. 38, pp. 1581-1594(1990).
38. Gutierrez-Urrutia I., Raabe D. Multistage strain hardening through dislocation substructure and twinning in a high strength and ductile weight-reduced Fe–Mn–Al–C steel. – *Acta Materialia*, № 16, v. 60, pp. 5791-5802(2012).
39. Gerold V., Karnthaler H.P. On the origin of planar slip in fcc alloys. – *Acta Metallurgica*, № 8, v. 37, pp. 2177-2183(1989).

40. Steffens T., Schwink C., Korner A., Karnthaler H.P. Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in CuMn alloys.– Philosophical Magazine A, № 2, v. 56, pp. 161-173 (1987).
41. Bhattacharjee P.P., Sathiaraj G.D., Zaid M., Gatti J.R., Lee C., Tsai C.W., Yeh, J.W. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. – Journal of Alloys and Compounds, v. 587, pp. 544-552 (2014).
42. Otto F., Hanold N.L., George E.P., Microstructural evolution after thermo- mechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. – Intermetallics, v. 54, pp. 30-48 (2014).
43. Sathiaraj G.D., Bhattacharjee P.P., Tsai C.W., Yeh J.W. Effect of heavy cryo-rolling on the evolution of microstructure and texture during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy. – Intermetallics, v.69, pp. 1-9 (2016).
44. 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. – Materials Letters, v.185, pp. 1-4 (2016).
45. 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 Materialia, v. 96, pp 258-268 (2015).
46. Otto F., Hanold N.L., George E.P. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. – Intermetallics, v. 54, pp. 39-48 (2014).
47. Chen M., Liu Y., Li Y., Chen X. Microstructure and Mechanical Properties of AlTiFeNiCuCr~ x High-Entropy Alloy with Multi-Principal Elements. – Acta Metallurgica Sinica-chinese Edition, № 10, v. 43, pp. 1020 (2007).

48. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys. – *Entropy*, №9, v. 16, pp. 4749-4768 (2014).
49. Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. – *Acta Materialia*, № 13, v. 61, pp. 4887-4897 (2013).
50. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Meisenkothen F., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. – *Journal of Materials Science*, № 9, v. 47, pp. 4062-4074 (2012).
51. Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. – *Acta Mater.* V., 68 pp. 214-228 (2014).
52. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys. – *Intermetallics* v. 18 pp. 1758-1765 (2010).
53. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. – *Intermetallics*, № 5, v.19, pp. 698-706 (2011).
54. 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 Materialia*, № 7, v.61, pp. 2628-2638 (2013).
55. Gali A., George E.P. Tensile properties of high-and medium-entropy alloys. – *Intermetallics*, v. 39, pp 74-78 (2013).
56. Otto F., Dlouhý A., Somse, C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. – *Acta Materialia*, № 15, v.61, pp. 5743-5755 (2013).
57. He J.Y., Li, W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system. – *Acta Materialia*, v. 62, pp. 105-113 (2014).

58. Wang W.R., Wang W.L., Wang S.C., Tsai Y.C., Lai C.H., Yeh, J.W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys. – *Intermetallics*, v. 26, pp. 44-51 (2012).
59. Liu W.H., He J.Y., Huang H.L., Wang H., Lu Z.P., Liu C. T. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys. – *Intermetallics*, v. 60, pp. 1-8 (2015).
60. He J.Y., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Mao H.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys. – *Intermetallics*, v. 79, pp. 41-52 (2016).
61. He J.Y., Wang H., Huang H.L., Xu X.D., Chen M.W., Wu Y., Lu, Z.P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. – *Acta Materialia*, v. 102, pp. 187-196 (2016).
62. Gwalani B., Soni V., Lee M., Mantri S.A., Ren Y., Banerjee R. Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy. – *Materials & Design*, v. 121, pp. 254-260 (2017).
63. Bouaziz O., Allain S., Scott C.P., Cugy P., Barbier D. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships. – *Current opinion in solid state and materials science*, № 4, v.15, pp. 141-168 (2011).
64. Zhang H., Pan Y., He Y.Z., Wu J.L., Yue T.M., Guo S. Application prospects and microstructural features in laser-induced rapidly solidified high-entropy alloys. – *Jom*, № 10, v.66, pp. 2057-2066 (2014).
65. Macwan D.P., Dave P.N. Chaturvedi S., A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. – *Journal of Materials Science*, № 11, v.46, pp. 3669-3686 (2011).
66. Klimova M., Stepanov N., Shaysultanov D., Chernichenko R., Yurchenko N., Sanin V., Zhrebtsov, S. Microstructure and Mechanical Properties Evolution of the Al, C-Containing CoCrFeNiMn-Type High-Entropy Alloy during Cold Rolling. – *Materials*, № 1, v.11, pp. 53. (2017).