

06

Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты

© М.В. Ивченко,¹ В.Г. Пушин,^{1,2} N. Wanderka³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Екатеринбург, Россия

³ Helmholtz Centre Berlin for Materials and Energy,
14109 Berlin, Germany, Hahn-Meitner-Platz 1
e-mail: MVIvchenko@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 1 октября 2012 г.)

Впервые представлены результаты изучения структурных и фазовых превращений, происходящих в литом эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu при медленном охлаждении, после быстрой закалки из расплава (БЗР) и ряда термических обработок. Исследования проведены методами аналитической трансмиссионной и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, рентгеноструктурного и фазового анализа с привлечением данных атомной 3D-томографии, измерений нано- и микротвердости и модулей упругости. Установлено, что в исходном литом сплаве с дендритной микроструктурой произошел распад с выделением не менее шести наноразмерных фаз с различными морфологией, типами структур (A₂, B₂, L₁₂) и химическим составом. Обнаружено, что в БЗР-сплаве формируется однородная ультрамелкозернистая B₂-структура, в которой особенно при последующем отжиге происходит выделение наноразмерных ОЦК-фаз преимущественно равноосной морфологии, атомноупорядоченных (B₂) и неупорядоченных (A₂).

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 два–три 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 [1–7]. В XX в. 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 нержавеющих, 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 [1–9]. В интерметаллидах, составляющих широкий класс атомноупорядоченных соединений исходных металлических элементов, напротив, используется 2–3 материалообразующих металла, но в большой концентрации: 25–75% в соединениях типа A₃B до 50% в соединениях типа AB или A₂BC.

Упорядоченные по различным типам (A₁₅, B₂, C₁₅, D₀₃, L₁₀, L₁₂, L₂₁ и т.д.), часто не обладая хорошими конструкционными и технологическими характеристиками, интерметаллиды 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.) [6–13].

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 и иерархирования их микро- и субмикроструктур [4–15]. 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%) [15]. В качестве первых кандидатов в такие материалы были выбраны сплавы систем AlCoCrCuFeNi, CoCrCuFeNiTi, CuNiAlCoCrFeSi [14–19]. Ожидается, что данные материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, должны иметь уникальные и необычные свойства, присущие, например, металлокерамикам: высокую твердость и стойкость по отношению к разрушению 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 [14–19].

Настоящая работа представляет результаты изучения микроструктуры, химического и фазового составов высокоэнтропийного многокомпонентного эквивалентного сплава AlCrFeCoNiCu в исходном литом состоянии и после быстрой закалки из расплава (БЗР). Известно, что в литых сплавах данной системы происходит образование ОЦК- и ГЦК-фаз с дендритной микроструктурой, морфология и фазовый состав которой зависят от химического состава, в частности от содержания алюминия [14–18]. В литом эквивалентном сплаве были обнаружены пластинчатые и сферические модулированные ГЦК- и ОЦК-фазы с атомноупорядоченной (B2) и неупорядоченной (A2) структурами как результат распада в дендритной матрице. Предполагается, что при этом в междендритных областях, напротив, формируется двухфазная смесь ГЦК и ОЦК фаз, в различной степени обогащенных медью. В настоящей работе впервые выполнено комплексное исследование данного сплава, используя прежде всего аналитические методы современной просвечивающей и растровой электронной микроскопии с привлечением данных атомной (3D-AP) томографии, в исходном литом состоянии, после БЗР и отжига последнего.

1. Материал и методики экспериментов

Высокоэнтропийный эквивалентный сплав AlCrFeCoNiCu был выплавлен в атмосфере очищенного аргона в виде слитка диаметром 20 mm из шести указанных высокочистых компонентов (чистотой 99.999%). Слиток для улучшения химической однородности подвергли пятикратному переплавлению, а затем длительной гомогенизации в вакуумной печи и последующему замедленному охлаждению со скоростью 10 K/s. Из слитка были вырезаны образцы в виде тонких пластин для исследования.

Затем часть сплава была подвергнута БЗР в инертной среде со скоростью охлаждения 10^6 K/s методом сплэттингования. Метод сплэттинга позволяет достигать скорости охлаждения (V_{quench}) 10^6 – 10^7 K/s при столкновении летящих с большой скоростью капель расплава с охлаждающей поверхностью, как в данном случае медной мишенью. В устройстве был использован взрывной заряд, который обеспечивает при размере капель от 1 до 13 μm скорость облака из капель до 300 m/s. Из образцов, полученных в виде пластин или чешуек с характерным диаметром не более нескольких сантиметров и варьруемой толщиной, для исследования были выбраны пластинки толщиной 40 μm .

Сплав изучали в исходном литом состоянии после БЗР, а также после отжига при 550°C и 600°C.

Структуру образцов исследовали методами электронной аналитической микроскопии, трансмиссионной (ТЭМ) и сканирующей (СЭМ) на микроскопах Philips CM 30 Supertwin (при ускоряющем напряжении 300 кV) и Quanta 200-Genesis (при ускоряющем напряжении 30 кV). Локальный химический анализ проводили с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) на спектрометрах фирмы EDAX, которыми оснащены данные микроскопы. При этом сечение пучка электронов составляло ~ 10 nm при ТЭМ-исследованиях и ~ 400 nm при СЭМ-исследованиях. Рентгеноструктурный и фазовый анализы (РСФА) осуществляли на образцах, подвергнутых механической и электролитической полировке, на рентгеновских дифрактометрах Bruker AXS D8 и ДРОН 3М методом $\theta/2\theta$ в монохроматизированном излучении $\text{CuK}\alpha$. Атомный томограф Cameca atom probe (3D-AP) был использован для прецизионного изучения локального атомного состава. Определяли также твердость обычным микротвердомером, твердость и модуль упругости при наноиндентировании на приборе Fischer Picadentor HM500 с использованием четырехгранной алмазной пирамиды с углом 136° между противоположными гранями при нагрузке до 300 mN за 20 s.

2. Результаты исследований

2.1. Рентгенодифрактометрия

РСФА показал, что исходный литой сплав AlCrFeCoNiCu находится в неоднородном структурном состоянии и содержит ОЦК- и ГЦК-фазы. По результатам расшифровки наиболее интенсивных брэгговских отражений идентифицирована как основная матричная ОЦК-фаза с параметром $a_{\text{BCC}} = 0.288 \pm 0.005$ nm. Наблюдались также в виде близко расположенных несимметричных дублетов заметно более слабые и уширенные отражения двух ГЦК-фаз с параметрами $a_{\text{FCC1}} = 0.362 \pm 0.005$ nm и $a_{\text{FCC2}} = 0.359 \pm 0.005$ nm. Отражения второй ГЦК-фазы были несколько сильнее. В целом полученные результаты согласуются с аналогичными ранее опубликованными сведениями [14–18]. В сплаве, полученном БЗР-сплэттингом, присутствует по данным РСФА одна ОЦК-фаза с уширенными структурными и слабыми сверхструктурными отражениями ($a_{\text{BCC}} = 0.288 \pm 0.005$ nm).

2.2. Электронная микроскопия исходного литого сплава

При исследовании литого сплава, охлажденного со скоростью 10 K/s, методом аналитической СЭМ, используя рентгеновскую EDS, был определен химический состав и установлено, что распределение химических элементов по объему сплава отличается от номинального и существенно неоднородно (табл. 1). С учетом известных

Таблица 1. Кристаллическая структура и химический состав (в ат.%) сплава AlCrFeCoNiCu (неопределенность измерения локального элементного состава методом EDS $\pm 2\%$, параметра решетки, определенного рентгенодифрактометрически, ± 0.005 nm)

Химическая формула	Метод и место идентификации	Тип структуры и параметр решетки, nm	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
AlCrFeCoNiCu	номинальный состав плавки	–	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6	16.6
Литой сплав ($V \approx 10$ K/s)								
Cu–Ni–Al	ТЭМ (D), дендрит	B2; 288	5	1	2	2	5	85
Cr–Fe–Co–Ni	ТЭМ (B), дендрит	A2; 0.288	2	43	30	20	5	0
Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr	ТЭМ (A,C), дендрит	B2; 0.288	20	6	14	20	30	10
Cu–Ni–Co–Al–Fe–Cr	ТЭМ (E), дендрит	L1 ₂ ; 0.364	8	3	7	9	15	58
Cu–Ni–Al–Fe–Co	ТЭМ (F), междендрит	L1 ₂ ; 0.358	7	1	3	3	9	77
Cr–Fe–Al–Co–Ni–Cu	СЭМ, дендрит	B2 (A ₂ , L1 ₂)	17	21	18	17	16	11
Cu–Ni–Al–Fe–Co–Cr	СЭМ, междендрит	A1 (L1 ₂)	12	3	5	5	12	63
БЗР-сплав ($V \approx 10^6$ K/s)								
AlCrFeCoNiCu	СЭМ ТЭМ	B2; 0.288	14 13	15 16	18 17	18 18	17 17	18 19
БЗР + 550°C, 2 h								
AlCrFeCoNiCu	ТЭМ, матрица	B2; 0.288	13	15	20	20	17	15
Cu–Ni–Co–Al–Fe–Cr	ТЭМ, фаза		10	11	12	12	14	41
БЗР + 550°C, 5 h								
AlCrFeCoNiCu	ТЭМ, матрица	B2; 0.288	16	16	19	18	16	15
Cu–Ni–Co–Al–Fe–Cr	ТЭМ, фаза	A2; 0.288	12	10	12	12	13	41
Cr–Fe–Co–Ni–Al–Cu	ТЭМ, фаза	A2; 0.288	13	25	21	20	14	7
БЗР + 600°C, 2 h								
Cu–Ni–Al	ТЭМ, фаза	B2; 0.288	12	1	2	2	8	75
Cr–Fe–Co–Ni–Al	ТЭМ, фаза	A2; 0.288	4	35	30	22	7	2
Ni–Al–Co–Fe–Cu–Cr	ТЭМ, фаза	B2; 0.288	26	3	12	19	30	10

литературных данных и наших результатов по СЭМ и ТЭМ можно заключить, что в литом сплаве произошли в процессе ликвации образование микроструктуры с типичной морфологией дендритов и междендритных сочленений и их последующий распад (рис. 1, a).

ТЭМ-изображения междендритных областей демонстрируют наличие пластинчатых толщиной 50–60 nm и длиной до 500 nm выделений, ориентированных по плоскостям габитуса, близким $\{100\}_{\text{FCC}}$ (рис. 1, a–c). Из данных расшифровки типичной, соответствующей представленному снимку микроэлектроннограммы (вставка на рис. 1, c) с осью зоны отражающих плоскостей $\langle 112 \rangle_{\text{FCC}}$, междендритная область в основном имеет ГЦК-структуру, параметр которой близок 0.358 nm (в согласии с рентгеновскими данными для второй ГЦК-фазы). Присутствие более слабых сверхструктурных отражений типа 110 и 120 на микроэлектроннограмме (рис. 1, c, d) указывает на атомное упорядочение по типу L1₂. Наличие полос контраста и его фрагментированный характер на светло- и на темнопольных изображениях микроструктуры (рис. 1, b, c) позволяют также сделать однозначное заключение о том, что междендритная область не является одинаково атом-

ноупорядоченной. Вывод о значимых локальных различиях химического состава следует из сравнения данных СЭМ по элементному рентгеновскому анализу от больших микрообъемов междендритной области (сечением ~ 400 nm) и данных ТЭМ по локальному анализу, выполненному с использованием EDS от нанобъемов (сечением ~ 10 nm, табл. 1). Таким образом, L1₂ выделения, обогащенные медью (до 77 ат.%), по сравнению с также атомноупорядоченной по типу L1₂ окружающей междендритной областью (с содержанием до 62 ат.% меди), демонстрируют ее изоморфный распад. Нельзя исключить и наличия в ней некоторого количества ОЦК-фазы эвтектической природы [16,17].

Типичные ТЭМ-изображения основной собственно дендритной структуры литого сплава, преобладающей в его объеме, приведены на рис. 2. На вставках к рис. 2, a и c даны соответствующие микроэлектроннограммы, а на рис. 2, b и d схемы их расшифровки. Основной особенностью дендритов с ОЦК-структурой является присутствие в них пластинчатых, толщиной 40–50 nm, а длиной до 500–600 nm, чередующихся по однородному контрасту на ТЭМ-изображениях B2-ОЦК-выделений, ориентированных по плоскостям габитуса $\{110\}_{\text{BCC}}$. Это

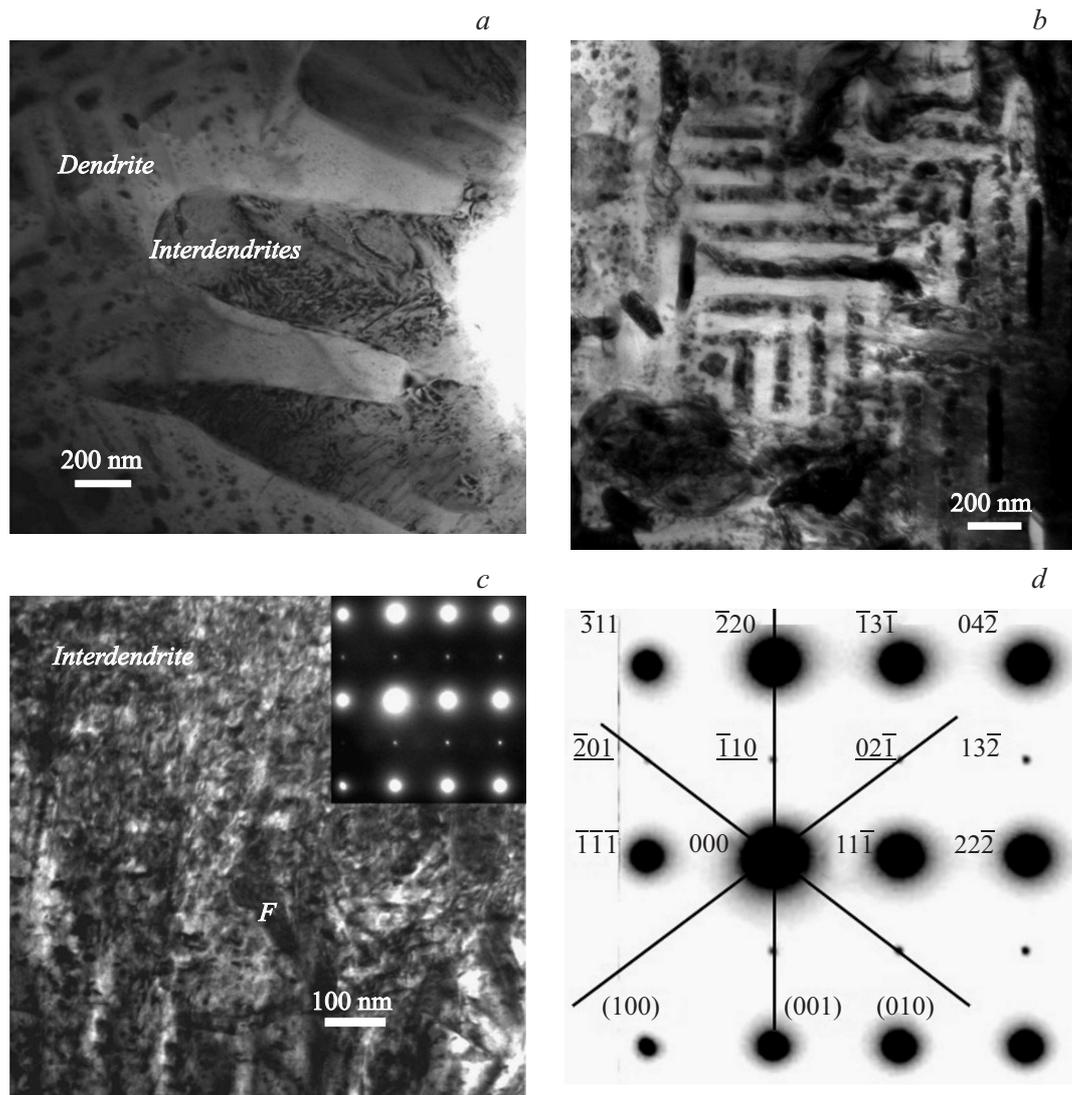


Рис. 1. Светло- (*a, b*) и темнопольное (*c*) изображения междендритной микроструктуры литого сплава AlCrFeCoNiCu и схема микроэлектроннограммы на вставке (*d*); сплошными линиями на схеме обозначены следы плоскостей $\{100\}$, вдоль которых располагаются изображения габитусов $L1_2$ -пластин Видмаштетта.

показал следовой анализ совместно с данными приведенной на вставке рис. 2, *a* электронограммы, отвечающей оси отражающих плоскостей $\langle 001 \rangle_{\text{BCC}}$. По расчетам параметр ОЦК-решетки близок к значению 0.288 нм. На электронограмме наряду со структурными рефлексами наблюдаются, доказывая наличие в пластинах атомного упорядочения по типу В2-ОЦК, яркие сверхструктурные рефлексы типа 100_{B2} и диффузное рассеяние в виде тяжей и сателлитов модуляционной природы вблизи рефлексов по направлениям обратной решетки типа $\langle 110 \rangle_{\text{B2}}$. Также на электронограмме видны четыре более слабых ГЦК-рефлексов с осью зоны $\langle 110 \rangle_{\text{FCC}}$ (схема на рис. 2, *b*). Кроме темных и светлых однородных по контрасту полос, положение которых отмечено на рис. 2, *a* буквами *D* и *B*, на ТЭМ-изображениях дендритов можно видеть более темный контраст от сферических частиц размером 10–30 нм,

обозначенных *A* и *C*, также светящихся в сверхструктурных В2-отражениях типа 100. Их пространственное расположение характеризуется скоплениями в виде слоев, параллельных, как правило, пластинам Видмаштетта (рис. 2, *a, c*). И наконец, на представленных на рис. 2 изображениях дендритов видна еще более крупная кубо-ромбовидная форма выделений микронных размеров, обозначенных *E* и имеющих атомноупорядоченную $L1_2$ -ГЦК-структуру. Это следует из микроэлектроннограммы на вставке к рис. 2, *c* и расшифровки на рис. 2, *d*. Параметр $L1_2$ -решетки близок 0.363 нм, соответствуя первой рентгенографически выявленной ГЦК-фазе ($a_{\text{FCC}} = 0.362$ нм). Отметим, что составная микроэлектроннограмма на рис. 2, *a* со слабыми дополнительными рефлексами ГЦК-фазы (рис. 2, *b*) отвечает областям дендрита с данной фазой. Ориентационные соотношения ОЦК- и ГЦК-фаз, определенные при анализе

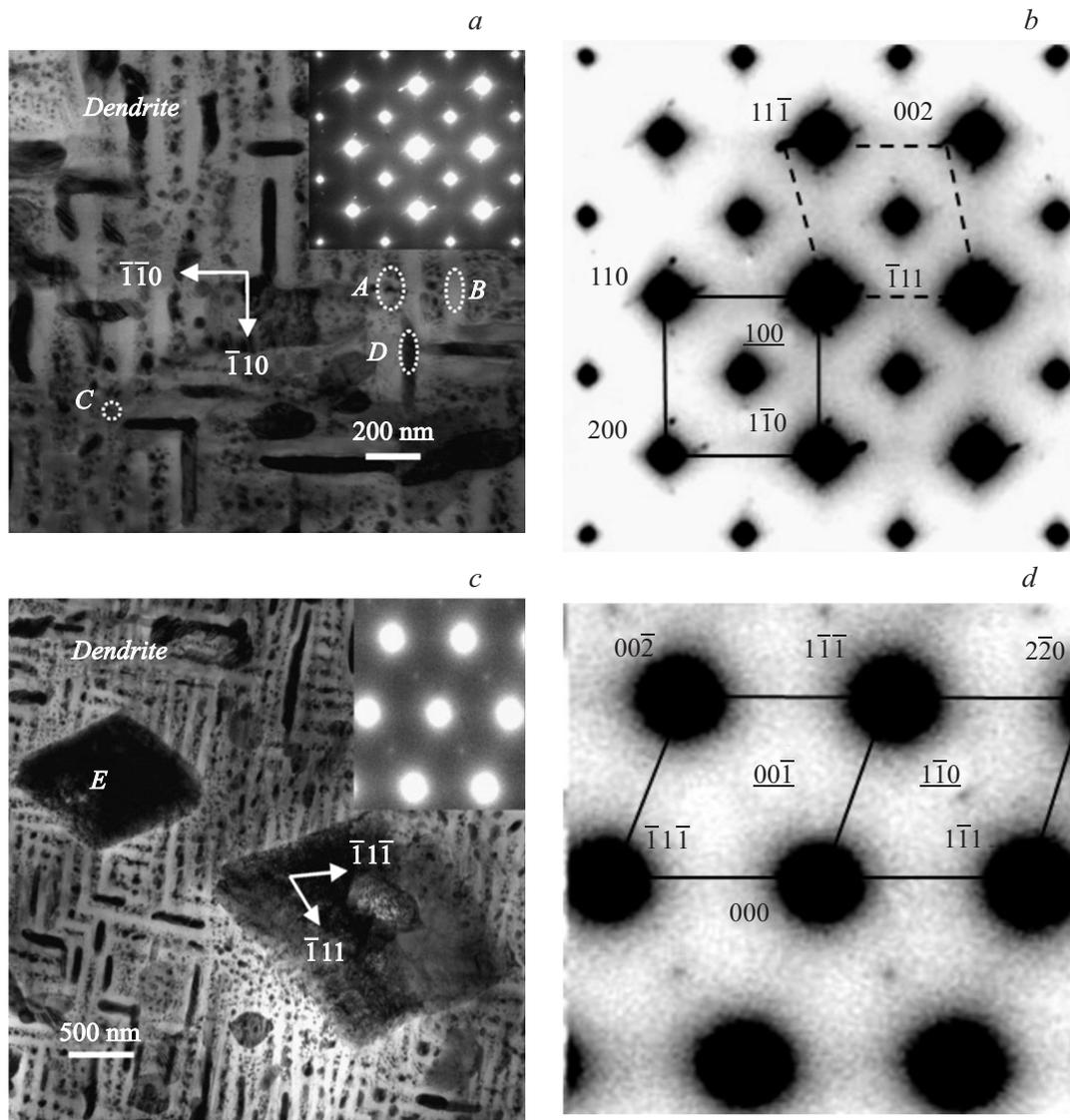


Рис. 2. Светлопольные изображения дендритной микроструктуры (*a, b*) с соответствующими микроэлектронграммами (на вставках) и схемы их расшифровки (*b, d*); на рис. 2, *b* обозначены оси зон $\langle 001 \rangle_{B2}$ (сплошной линией) и типа $\langle 110 \rangle_{L1_2}$ (штрихом), на рис. 2, *d* — ось зоны $\langle 110 \rangle_{L1_2}$.

этой микроэлектронграммы, близки $\{001\}_{B2} \parallel \{110\}_{L1_2}$, $\langle 110 \rangle_{B2} \parallel \langle 111 \rangle_{L1_2}$.

2.3. Электронная микроскопия БЗР-сплава

Изображения типичных структур сплава, полученные методом СЭМ во вторичных электронах, приведены на рис. 3. Микроструктура исходного БЗР-сплава представлена на рис. 3, *a*, сплава после отжига при 550°C, 5 h и 600°C, 2 h — на рис. 3, *b* и *c* соответственно. Из анализа рисунков следует, что в сплаве преобладают ультрамелкие зерна, в основном субмикроструктурные (СМК) размером менее 1 μm, причем их распределение по размерам характеризуется достаточно высокой однородностью. Можно также заметить зернограничный контраст, как более светлый, сплошной вдоль границ

зерен, так и более темный и, напротив, дискретный (рис. 3, *a-c*). Оба вида контраста прогрессируют от рис. 3, *a* к 3, *c*, из чего можно заключить, что, с одной стороны, его происхождение в значительной степени связано с термообработкой и, следовательно, с возможным процессом распада высоконравновесного твердого раствора БЗР-сплава. С другой стороны, рассматривая природу контраста на электронных изображениях СЭМ, следует учесть, что при заметной локализации химических элементов контраст будет тем светлее, чем меньше атомный номер (*Z*) химических элементов, и, напротив, тем темнее контраст (т.е. происходит большее поглощение электронов), чем больше *Z*, локализованных в объеме элементов.

Рис. 4 демонстрирует типичные ТЭМ-изображения (на просвет) исходного БЗР-сплава. Изображение СМК

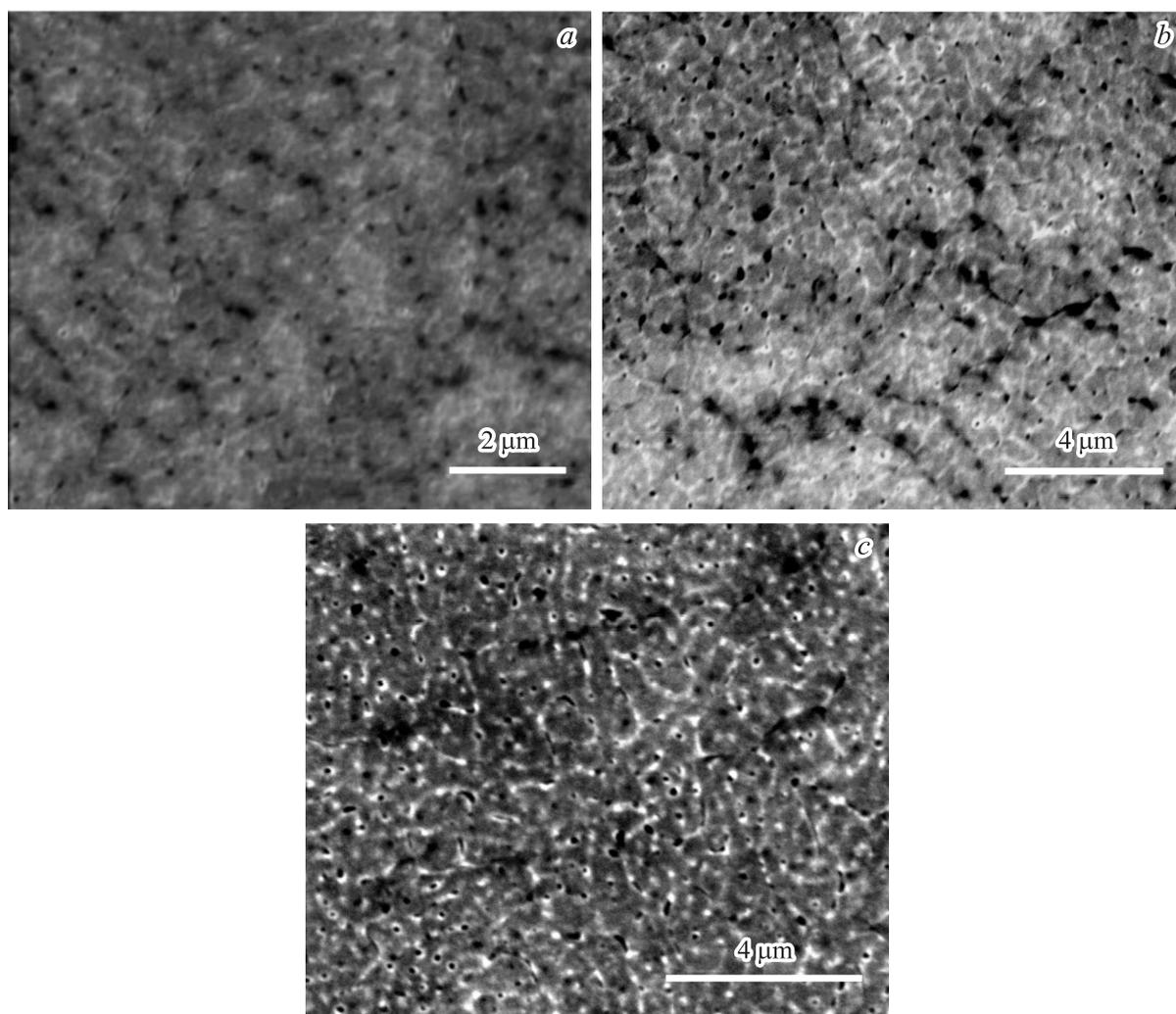


Рис. 3. Типичные электронно-микроскопические изображения, полученные методом СЭМ во вторичных электронах, исходного БЗР-сплава (а), после отжига при 550°C, 5 h (b) или при 600°C, 2 h (c).

зеренной структуры, представленное на рис. 4, а, в согласии с изображениями на рис. 3 имеет явно выраженный контраст четко определенных выпукло-вогнутых границ, характерных для гетерогенного фазового расщепления. На изображении ряда зерен визуализируется контраст типа ряби или твида, усиливающийся или погасающий в зависимости от дифракционных условий, варьируемых при наклоне образца в гониометре (рис. 4). По данным расшифровки микроэлектрограмм, приведенных на вставках рис. 4, сплав имеет В2-структуру. На темнопольных изображениях в рефлексах В2-фазы, структурном (рис. 4, d) и сверхструктурном (рис. 4, c), видна неравномерно атомноупорядоченная и, очевидно, неоднородная по химическому составу нанодоменная субструктура со средним размером отдельных доменов в несколько нанометров. Присутствие твидового контраста деформационного происхождения на светлопольном (рис. 4, b) и темнопольном, в структурном рефлексе типа 110_{B2} (рис. 4, d) изображениях это дополнитель-

но подтверждает, свидетельствуя также о когерентном характере сопряжения нанодоменов по антифазным доменным границам. Информацию о виде преобладающих когерентных деформаций, коротковолновых и длинноволновых атомных смещений дают тяжи диффузного рассеяния, проходящие через ненулевой рефлекс на электронограммах вдоль направлений $\langle 110 \rangle^*$, тогда как сателлиты типа $(1/8-1/10) \langle 110 \rangle^*$ указывают на существование модулированной нанодоменной, с периодом ~ 2 nm, субструктуры в БЗР-сплаве (см. вставки на рис. 4, b, c).

2.4. Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

Данные по элементному составу частиц фаз, выделяющихся в дендритах, полученные при ТЭМ-исследовании с использованием рентгеновской EDS, приведены в табл. 1. В ней же помещены наши результаты по среднему химическому составу дендритов в изучаемом сплаве,

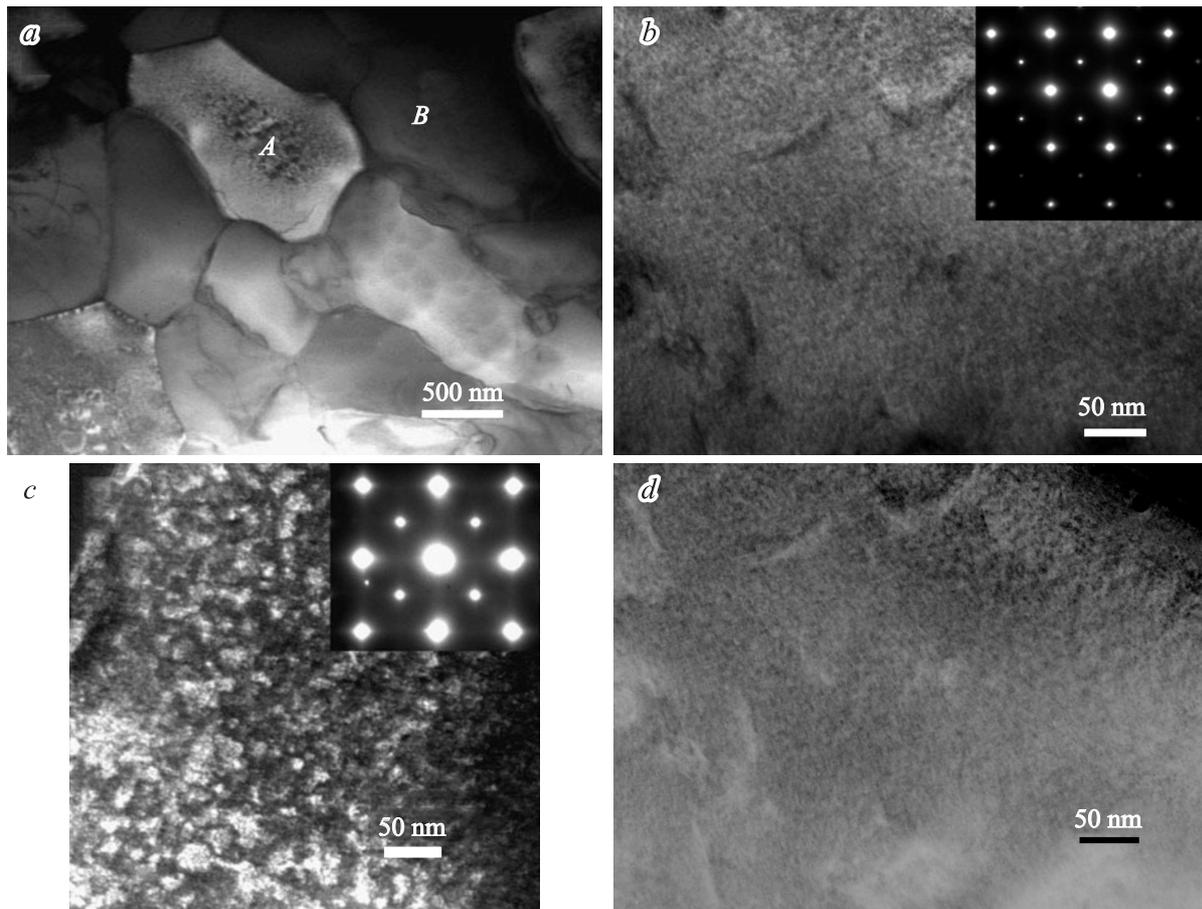


Рис. 4. Типичные электронно-микроскопические изображения, полученные методом ТЭМ, светло- (*a, b*) и темнопольные (*c* — область *A*, в рефлексе 100_{B2} , *d* — область *B*, в рефлексе 200_{B2}), БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu и микроэлектроннограммы (на вставках), соответствующие оси зоны отражающих плоскостей $[001]_{B2}$.

измеренные в СЭМ-исследованиях при большой ширине зонда (неопределенность измерений концентраций в этих экспериментах не менее 2-3%, поэтому в табл. 1 данные округлены до целых значений процентов). При рассмотрении полученных результатов прежде всего отметим, что обнаружены четыре многокомпонентных твердых раствора на основе кубических фаз $A2$, $B2$ и $L1_2$ со значимыми различиями по химическому составу. Дисперсные сферические $B2$ -наночастицы (*A*, *C*), по-видимому, относятся к одной $B2$ -фазе на основе системы Ni-Al-Co и содержат в $B2$ -твердом растворе Ni (до 30–31 at.%), Al (до 20–26 at.%), Co (до 18–20 at.%), а также Fe (12–14 at.%), Cu (до 10 at.%) и Cr (3–6 at.%). Пластинчатые наночастицы (обозначены *D*) с более темным контрастом идентифицируются как $B2$ -фаза, обогащенная Cu (до 85 at.%), Ni и Al (до 5 at.%), и содержат в количестве менее 5 at.% остальные три элемента (Fe, Co, Cr). Им параллельные пластинчатые соседние по местоположению и более светлые области (*B*) отвечают неупорядоченной ОЦК- $A2$ -фазе, и они, напротив, обогащены Cr (до 43 at.%), Fe (до 30 at.%) и Co (до 20 at.%), включая не более 5 и 2 at.% Ni и Al соответственно

при практическом отсутствии Cu. Наконец, обогащенные медью микронные частицы атомноупорядоченной $L1_2$ -фазы (обозначенные на рис. 2, *c* как *E*) включают Cu (до 60 at.%), Ni (до 15 at.%), Co, Al, Fe (до 7–9 at.%) и Cr (до 3 at.%). При этом средний интегральный по объему дендритов химический состав заметно отличается от номинального (каждого элемента по 16,67 at.%). В целом эти интегральные данные достаточно хорошо с учетом различных условий синтеза и термообработки согласуются с известными литературными сведениями [16–18].

При исследовании БЗР-сплава методом рентгеновской EDS был определен химический состав и установлено, что распределение химических элементов по объему сплава также несколько отличается от номинального состава, табл. 1. С учетом полученных результатов по СЭМ и ТЭМ методом EDS с разной локальностью анализирующего электронного зонда и, следовательно, анализируемого объема можно заключить, что в литом БЗР-сплаве, по-видимому, при образовании СМК-зерен с типичной равноосной морфологией произошло обогащение межзеренных сочленений некоторыми химическими элементами. Скорее всего, они представляют собой

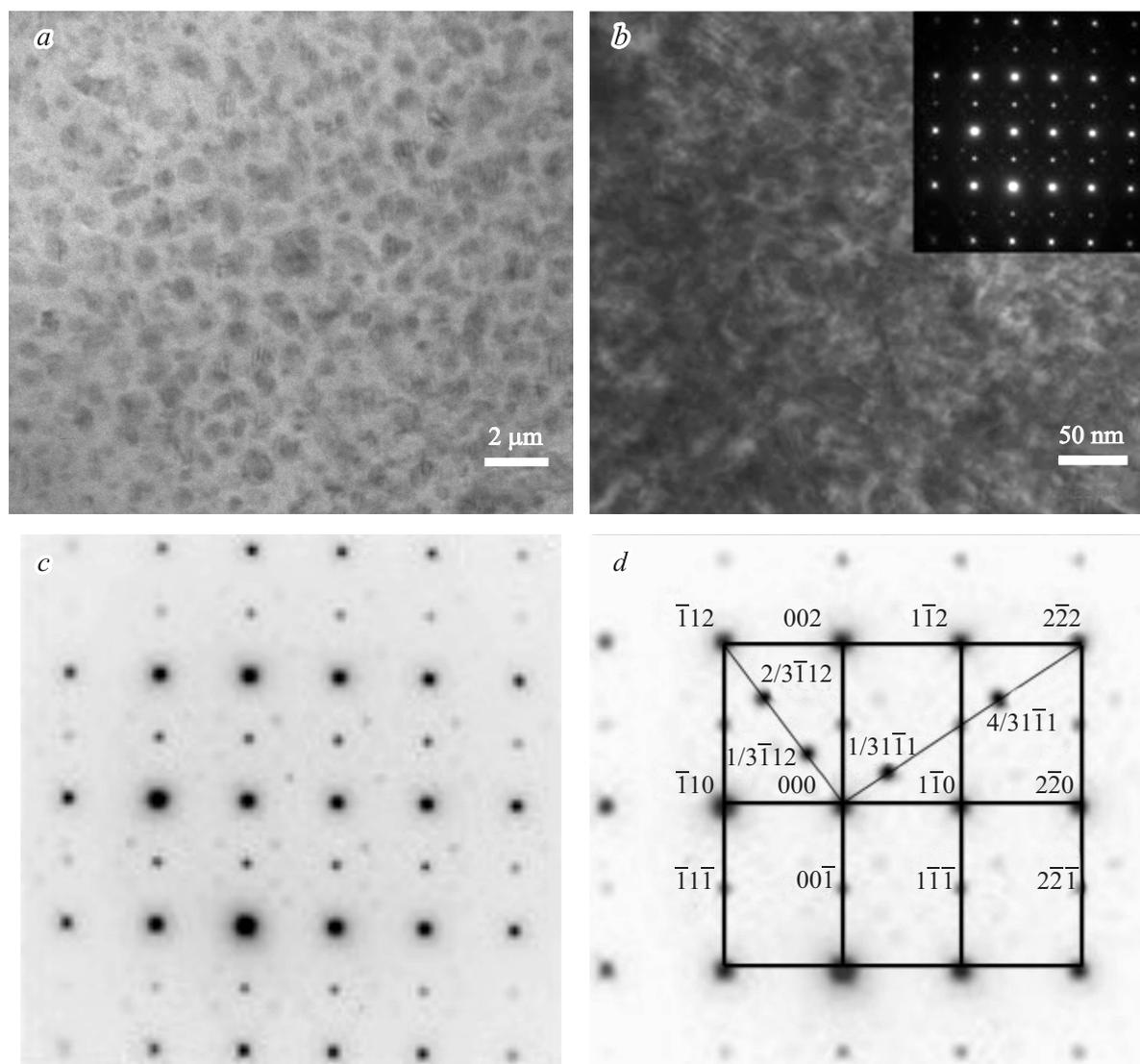


Рис. 5. Типичные электронно-микроскопические изображения методом ТЭМ, светло- (*a*) и темнопольное (*b*, в рефлексе 110_{B2}), БЗР-сплава после отжига при 550°C , 2 h и соответствующие микроэлектронogramмы, оси зоны $\text{AlCrFeCoNiCu } [110]_{B2}$ (*c* и на вставке) со схемой расшифровки (*d*).

кластеры (концентрационные флуктуации и сегрегации). А уже при последующем отжиге происходит фазовый распад сплава (рис. 3). Судя по данным СЭМ, можно сделать вывод о преимущественной локализации вблизи границ зерен как наиболее легких элементов (по-видимому, Al), так и наиболее тяжелых (Cu и др.).

2.5. Структура и фазовый состав БЗР-сплава после отжига

СМК-зеренная структура практически сохраняется в БЗР-сплаве после его отжига при 550 и 600°C (рис. 5, 6). Соответствующие микроэлектронogramмы приведены на вставках к рис. 5 и 6, и их анализ показывает, что в сплаве сохраняется атомное упорядочение по В2-типу и нанодоменная модуляция (хотя и с несколько

большим, примерно вдвое, периодом). По-прежнему неоднородным по объему зерна остается дифракционный контраст на ТЭМ-изображениях. Элементы контраста от наночастиц имеют равноосную форму для БЗР-сплава после отжига при 550°C , 2 h (рис. 5) и постепенно переходят в полосчатый контраст, ориентированный по типу Видманштетта вдоль $\{110\}_{B2}$, после отжига 550°C , 5 h и 600°C , 2 h (рис. 6). Картина в виде фрагментированного полосчатого контраста на изображениях БЗР-сплава особенно выражена после отжига при 600°C , 2 h (рис. 6). В этом случае субструктура сплава, по-видимому, наиболее близка структуре исходного литого сплава. Толщина большинства выделяющихся частиц как равноосных, так и пластинчатых не превышает 20–30 nm после отжига при 550°C , длина последних — 200–300 nm после отжига при 600°C , 2 h.

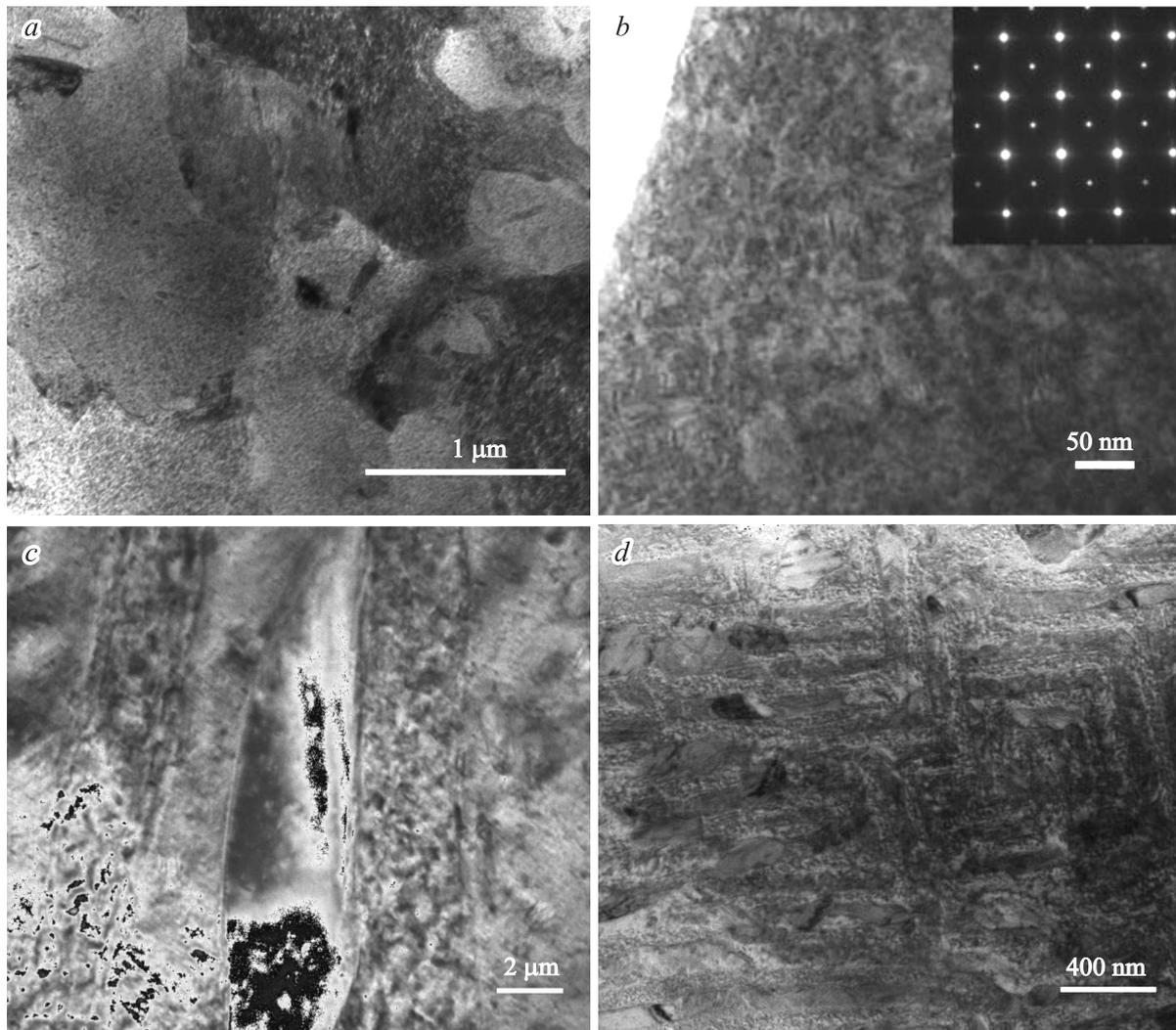


Рис. 6. Типичные электронно-микроскопические изображения методом ТЭМ БЗР-сплава AlCrFeCoNiCu после отжига при 550°C, 5 h (*a, b*, микроэлектроннограмма с о.з. $[001]_{B2}$ на вставке) и после отжига при 600°C, 2 h (*c, d*).

На микроэлектроннограммах сплава после отжига, расшифрованных в представлении В2-ОЦК-структуры с параметром a_{BCC} , близким 0.288 nm, всегда наблюдается ряд диффузных эффектов. На микроэлектроннограммах, отвечающих кубическим сечениям обратной решетки, оси зоны $\langle 100 \rangle_{BCC}$, присутствуют тяжи диффузного рассеяния, проходящие через ненулевой рефлекс вдоль направлений типа $\langle 110 \rangle^*$, на которых располагаются четверки эквидистантных сателлитов (первого вида), как и в случае исходного БЗР-сплава (см. типичный пример на рис. 6, *b*). На электронограммах с осями зоны $\langle 110 \rangle_{BCC}$ часто видны диффузные сателлиты второго типа: $1/3 \langle 112 \rangle^*$, $1/3 \langle 111 \rangle^*$, $2/3 \langle 111 \rangle^*$. Если наша интерпретация сателлитов вида $1/n \langle 110 \rangle^*$, как уже отмечалось, отождествляет их появление с нанодоменной модулированной субструктурой, то сателлиты второго вида могут быть связаны со структурной нестабильностью по типу ω -подобных смещений ОЦК-фазы [20] или другой метастабильной

фазы Ni_2Al , часто наблюдаемой в сплавах системы В2–Ni–Al [21,22].

Сведения о химическом составе частиц фаз, полученные при ТЭМ с использованием рентгеновской EDS, приведены в табл. 1. При рассмотрении полученных результатов прежде всего отметим, что после разных термообработок в БЗР сплаве обнаружен различный фазовый и химический состав. После отжига при 550°C, 2 h идентифицируется В2-матрица, несколько обогащенная Fe, Cr и Ni, и В2-фаза в виде равноосных наночастиц 10–20 nm на основе многокомпонентного твердого раствора Cu–Ni–Co–Al, обогащенного медью до 40 at.%. После отжига 550°C, 5 h также присутствуют В2-матрица, несколько обогащенная Fe, Cr и Ni, и частицы уже двух нанофаз: первой, обогащенной медью до 40 at.% В2-фазы на основе многокомпонентного твердого раствора Cu–Ni–Co–Al, и второй неупорядоченной А2-фазы, твердый раствор которой обогащен Cr, Fe, Co и, напротив, обеднен Ni, Al, Cu. Наконец,

после отжига при 600°C, 2 h в сплаве определяются три фазы: первая, пластинчатая, обогащенная медью уже до 75 at.% В2-фаза на основе твердого раствора Cu–Ni–Al, вторая А2-фаза, более светлая по контрасту, твердый раствор которой еще больше обогащен Cr (до 35 at.%), Fe (до 30 at.%), Co (до 22 at.%) и, напротив, заметно обеднен Ni, Al, Cu, и третья наночастица на основе В2–Ni–Al–Co–Fe равноосной формы размером 20–30 nm, твердый раствор которой содержит также Cu и Cr. Поскольку в данных ТЭМ-экспериментах трудно исключить возможность попадания в область зондирования элементного состава других выделяющихся фаз наряду с анализируемыми наночастицами, а также частично и вещества матрицы, результаты о локальном химическом составе носят, по-видимому, полуколичественный характер.

2.6. Механические свойства

Значения модулей упругости, твердости при наноиндентации и ползучести и их зависимость от времени отжига при 550°C демонстрируют рис. 7 и табл. 2. В табл. 2 приведены свойства исходного литого и БЗР-сплава, из сравнения которых следует, что для литого сплава упругий модуль гораздо выше, чем для БЗР. Этот результат не является неожиданным, поскольку микроструктура и фазовый состав испытывавшего распад литого сплава существенно отличается своим более равновесным многофазным состоянием, обеспечивающим большие значения твердости, прочности и упругих свойств. Однако отжиг БЗР-сплава приводит к заметному росту модуля упругости и, особенно, твердости, значения которой уже стали в 1.5 раза выше, чем у литого сплава. В этом случае существенно уменьшилась и ползучесть сплава (рис. 7).

3. Обсуждение результатов

Изученный в работе полиметаллический эквиатомный сплав AlCrFeCoNiCu относится к классу высокоэнтропийных сплавов. Гипотетически [14,15] их отличительным признаком является образование при затвердевании фаз на основе многокомпонентных растворов при условии эквиатомного многокомпонентного (5 и более металлов) легирования. Полагают также [14,15], что фазы должны иметь простые разупорядоченные ОЦК-

Таблица 2. Значения твердости и упругого модуля при наноиндентации литого и БЗР-сплавов при нагрузке 300 mN

Свойства	Состояние сплава			
	литой	БЗР	550°C, 0.5 h	550°C, 2 h
Твердость, HV, МПа	530	450	800	810
Модуль твердости, E, GPa	180	40	95	115

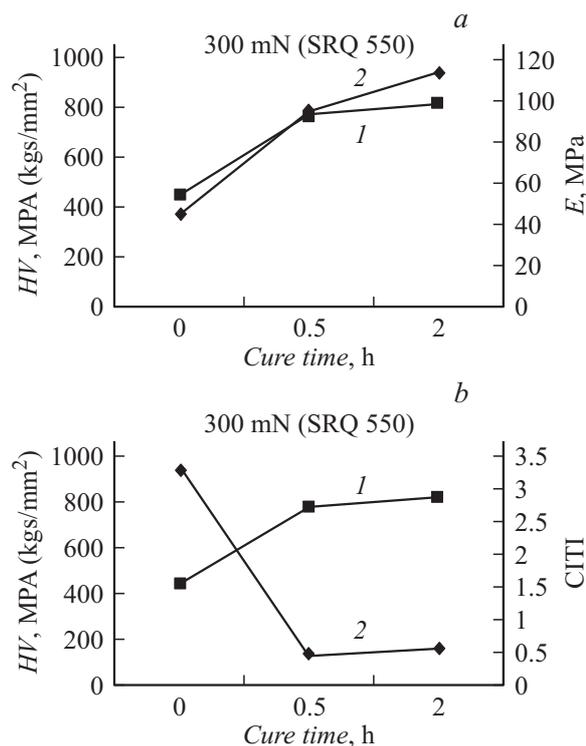


Рис. 7. Зависимость твердости (1) и модуля упругости (2) БЗР-сплава (a), твердости (HV, 1) и ползучести (CPT, 2) БЗР-сплава (b) от времени отжига при 550°C при нагрузке 300 mN.

или ГЦК-структуры со случайным распределением атомов и обеспечивать даже при высоких температурах заметное дисперсионное упрочнение и термостойкость микроструктуры и свойств, а также целый ряд других привлекательных физико-механических, химических и эксплуатационных характеристик. В термодинамическом смысле главным фактором, ответственным за формирование таких полиметаллических сплавов на основе многокомпонентных кубических твердых растворов, является энтропия смешения, что и обеспечило им их название [14,15]. Ее заметный рост при увеличении количества компонентов в твердых растворах сопровождается адекватным снижением свободной энергии такой системы (или энергии Гиббса), стабилизируя при этом неравновесное состояние твердого раствора и делая его конкурентоспособным по отношению к разупорядочивающим процессам структурных и фазовых превращений в сплаве [14,15].

Обсуждая в свете описанных теоретических представлений полученные экспериментальные результаты, важно отметить, что даже в литом, медленно охлажденном со скоростью 10 K/s высокоэнтропийном сплаве действительно формируется высоконеравновесное, но тем не менее неоднородное структурно-фазовое состояние. Как уже отмечалось, при ТЭМ-изучении литого сплава данного состава было установлено, что при затвердевании и последующем медленном охлаждении в образовавшихся вначале ОЦК-дендритной и ГЦК-междендритной

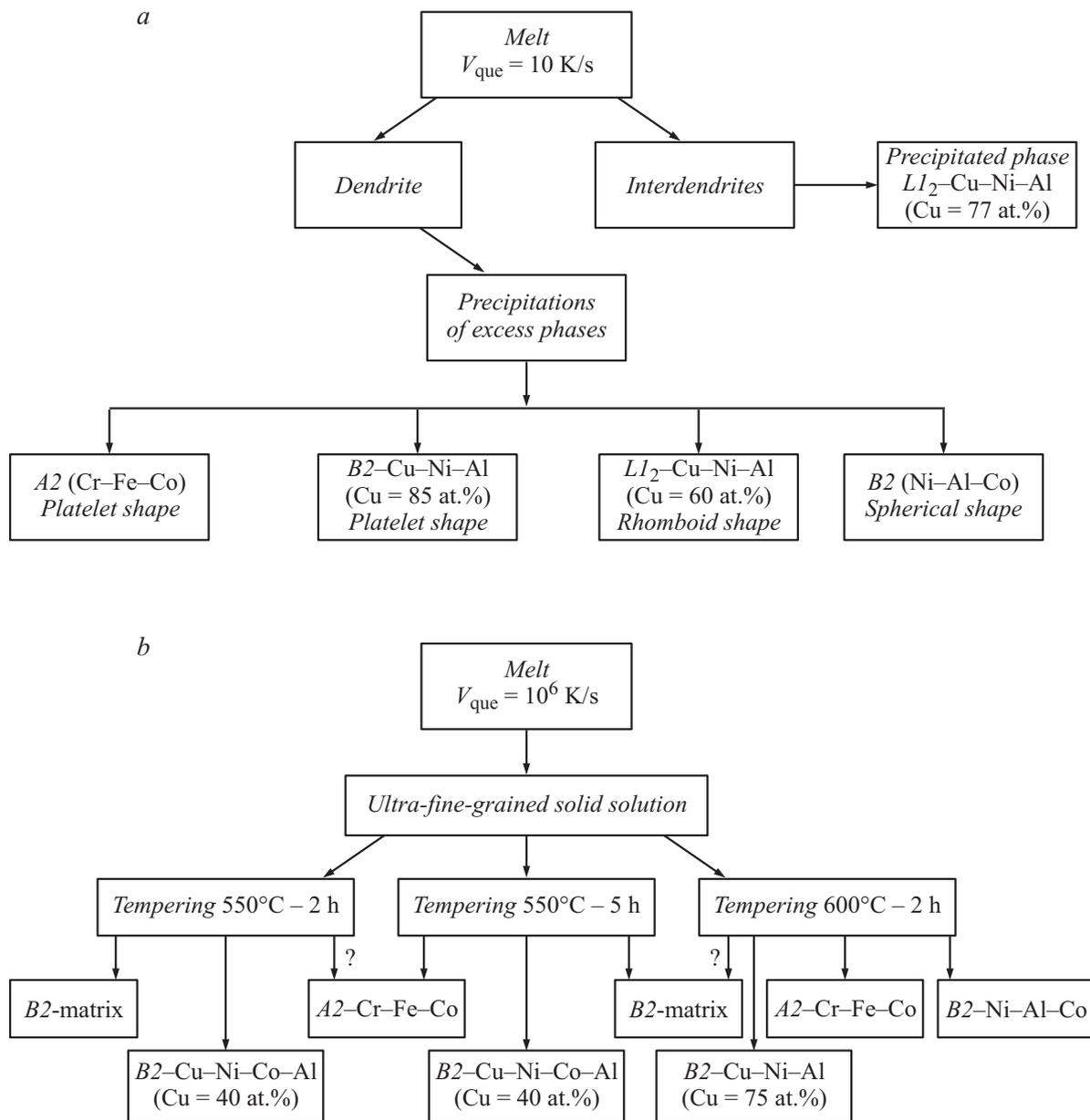


Рис. 8. Схема распада литого (a) и БЗР (b) сплавов AlCrFeCoNiCu.

структурах происходит распад с выделением шести кубических фаз (A2, B2, L1₂) различного состава и морфологии (рис. 8, a). В основном выделившиеся фазы отличаются наноразмерным масштабом, наличием в них многокомпонентного химического состава, выраженная трехмерная периодическая модуляция с чередованием фаз и, следовательно, химического состава по объему сплава. Кубические фазы, обогащенные Cu-Ni-Al или на основе Ni-Al-Co, являются атомноупорядоченными, а фаза на основе Cr-Fe-Co атомно неупорядочена.

В настоящей работе также впервые выполнено систематическое исследование структурных и фазовых превращений, происходящих в данном высокоэнтропийном эквивалентном сплаве AlCrFeCoNiCu при сверхбыстрой

закалке из расплава и последующих термообработках. Высокая скорость охлаждения (~ 10⁶ K/s) при образовании тонких пластинок БЗР-сплава, естественно, должна в значительной степени предотвратить его возможный распад и формирование структур и фаз, присущих равновесным состояниям. Было установлено, что в сплаве при БЗР формируется однородная ультрамелкозернистая СМК-структура без образования дендритов. Уже в исходном БЗР-сплаве было обнаружено наличие дальнего атомного порядка прежде всего методом микродифракции электронов (рис. 4). Рентгенодифрактометрически слабые сверхструктурные отражения типа 100_{B2} были также зафиксированы. При этом, судя по данным ТЭМ, в БЗР-сплаве сформировалась нанодоменная B2-

сверхструктура и, как мы считаем, по-видимому, состоялась начальная стадия расслоения сплава (преимущественно по механизму гетерогенного распада на антифазных доменных границах (АФГ)). Еще здесь следует отметить, что по избирательной химической травимости и особенностям контраста на изображениях, выявленным методами СЭМ и ТЭМ, можно сделать вывод и о гетерогенном обогащении уже границ зерен некоторыми химическими элементами прежде всего с наименьшим и наибольшим химическими номерами. Их локализация по границам явно различается. Судя по наблюдениям сплошных более светлых полос контраста вдоль границ зерен, наиболее легкие химические элементы (прежде всего алюминий) образуют сплошные приграничные слои. Тогда как области, обогащенные более тяжелыми металлами (скорее всего, медью), локализируются на границах дискретно и наблюдаются в виде темных пятен контраста в „белых“ оболочках (рис. 3). Вместе с тем по данным локального элементного анализа методом рентгеновской EDS отклонения их состава от номинального не превышают ошибки измерения (± 2).

Все выше перечисленные особенности структурного и фазового состояний БЗР-сплава заметно прогрессируют в процессе отжига при 550 и 600°C (рис. 8, b). Их основными признаками являются: 1) постепенное появление некоторого небольшого числа кристаллических многокомпонентных фаз, достаточно однородно распределенных в объеме атомноупорядоченного В2-сплава, сначала (при 550°C) первой, заметно обогащенной медью, затем второй, обогащенной элементами Cr, Fe и Co, по которым прежде всего обедняется первая фаза, наконец (при 600°C), образование третьей фазы на основе системы Ni–Al–Co и исчезновение собственно самой матрицы, химический состав которой был бы близок исходному, 2) образование кубических фаз, как атомноупорядоченных (по типу В2), так и разупорядоченных (А2), 3) наноразмерный масштаб фаз и преобладание изотропных (равноосных) или среднеанизотропных (кубоидно-пластинчатых) морфологических форм за счет однородно дискретного пространственного расположения всех нанофаз, 4) наномодулированный характер распределения химического состава и собственно нанофаз, 5) реализация рациональных размерно-ориентационных соотношений фаз и, по-видимому, преимущественно когерентного характера их межфазного сопряжения, что прежде всего следует из электронномикроскопических исследований.

На сплаве в исходном литом состоянии было выполнено исследование локального распределения химических элементов с атомным разрешением, используя трехмерный атомный томограф Cameca atom probe (3D-AP). В дополнение к вышеописанным результатам по фазовому составу сплава методом 3D-AP-томографии в пределах дендритной матрицы обнаружены периодические концентрационные флуктуации и сегрегации химических элементов (размером от 1 до десятков nm). Был выявлен целый ряд разных кластеров, содержащих

различные элементы: Cu (до 90 at.%)–Ni (до 4–5 at.%)–Al (до 4–5 at.%); Cr (до 40 at.%)–Fe (до 31 at.%)–Co (до 19 at.%), а также на основе Al–Ni–Co, Al–Ni–Fe, Ni–Cr–Fe, Ni–Cr–Fe–Co. Очевидно, что обнаруживаемые концентрационные 3D-распределения сопряжены с выявляемыми нанофазами и демонстрируют их весьма сложную и нетривиальную природу в высокоэнтропийных сплавах. Более подробно полученные методом 3D-AP-томографии результаты представлены в [18].

В заключение, возвращаясь к первоначальной постановке проблемы высокоэнтропийных сплавов [14,15], отметим, что несмотря на использование технологии сверхбыстрой закалки расплава в исследуемом БЗР-сплаве в отличие от ряда обычных низкоэнтропийных среднелегированных сплавов не удалось получить не только аморфное, но и нанокристаллическое структурное состояние или полностью атомноразупорядоченное, со случайным распределением по узлам кристаллической решетки всех химических элементов [23–26]. Напротив, после БЗР-сплав оказался практически атомноупорядоченным, имеет субмикроструктурную зеренную структуру, хотя и является мультинаодоменным и нанофазным.

Выводы

На основании проведенных в работе исследований структурных и фазовых превращений в многокомпонентном высокоэнтропийном эквиатомном сплаве AlCrFeCoNiCu, литом и синтезированным закалкой расплава по методу сплэттинга, можно сделать следующие выводы.

1. В литом сплаве AlCrFeCoNiCu при затвердевании, последующей гомогенизации и замедленном охлаждении ($V \approx 10$ K/s) в образовавшихся дендритных и междендритных областях происходит распад с выделением не менее шести фаз с различными морфологией, типами структуры (А2, В2, L₁₂) и химическим составом. Выделившиеся фазы являются нанокристаллическими, однородно распределены между собой и по объему, имеют равноосную или пластинчатую форму, размерно-ориентационную связь с матрицей, в том числе как в дендритах, так и междендритных областях.

2. При затвердевании в условиях сверхбыстрого охлаждения ($V_{\text{quench}} \approx 10^6$ K/s) в сплаве формируется однородная ультрамелкая субмикроструктурная зеренная ОЦК-структура без образования дендритов или фаз с иным, кроме ОЦК (В2, А2), структурным типом.

3. Основное структурно-фазовое состояние сплава после закалки отличается наноодоменной В2-ОЦК-сверхструктурой, модулированной с периодом ~ 2 nm, в начальной стадии атомного расслоения, возможно, преимущественно по антифазным доменным границам. По наблюдаемым признакам контраста на электронномикроскопических изображениях можно заключить, что

также имеет место некоторое обогащение химическими элементами межзеренных границ в виде сплошных и дискретных концентрационных сегрегаций или выделений изоструктурных нанофаз. Вместе с тем отклонения экспериментально определяемого химического состава, среднего с латеральной локальностью вплоть до ~ 10 nm, от номинального состава сплава не превышают ошибки измерения.

4. Выделяющиеся в процессе отжига БЗР-сплава при 550 и 600°C фазы имеют наноразмерный масштаб, ОЦК атомноупорядоченную (B2) или разупорядоченную (A2) структуру, в основном равноосную, а затем при увеличении времени отжига при 550 (до 5 h) или его температуры до 600°C (при 2 h отжига) и кубоидно-пластинчатую форму, однородно распределены между собой и по объему сплава, ориентационно связаны с матрицей и между собой.

5. Все нанофазы, образующиеся в сплаве, являются многокомпонентными твердыми растворами и обогащены несколькими элементами на основе систем Cu–Ni–Co–Al, Cr–Fe–Co, Ni–Al–Co–Fe. Это, как следствие, сопровождается выраженной трехмерной наномодуляцией элементного и фазового составов по объему сплава и хорошо подтверждается данными, полученными на сплаве методами просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции электронов, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, трехмерной атомной томографии, в соответствии с которыми распределения всех химических элементов характеризуются их взаимно согласующейся периодической наноразмерной модуляцией.

Работа выполнена при частичной поддержке бюджетными проектами президиума РАН (№ 12-П-2-1060), РФФИ (13-02-96013) и Правительства Свердловской области (РФ-32).

Список литературы

- [1] Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка сплавов (в 2-х томах). М.: Металлургия, 1968. 1172 с.
- [2] Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
- [3] Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И. Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 230 с.
- [4] Фридляндер И.И. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
- [5] Глезер А.М., Молотилов Б.В. Упорядочение и деформация сплавов железа. М.: Металлургия, 1984. 168 с.
- [6] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: Структура и свойства. М.: Наука, 1992. 168 с.
- [7] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 368 с.
- [8] Каблов Е.Н., Голубовский Е.Р. Жаропрочность никелевых сплавов. М.: Машиностроение, 1998.
- [9] Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 7.
- [10] Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура и деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 360 с.
- [11] Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Часть 1. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 438 с.
- [12] Pushin V.G. // Phys. Met. Metallography. 2000. Vol. 90. Suppl. 1. P. S68–S95.
- [13] Pushin V.G., Brailovski V., Khmelevskaya I.Y. // Phys. Met. Metallography. 2004. Vol. 97. Suppl. 1. P. S3–S55.
- [14] Yeh J.W., Chen S.K., Zin S.J. et al. // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6. P. 299–303.
- [15] Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K. // Mat. Sci. Forum. 2007. Vol. 560. P. 1–9.
- [16] Tong C.J., Chen Y.L., Chen S.K. // Met. Mater. Trans. A. 2005. Vol. 36. P. 881–893.
- [17] Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1–5.
- [18] Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. // Acta Mater. 2011. Vol. 59. P. 182–190.
- [19] Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L. // Intermetallics. 2007. Vol. 15. P. 357–362.
- [20] Кондратьев В.В., Пушин В.Г. // ФММ. 1985. Т. 60. № 4. С. 629–650.
- [21] Пушин В.Г., Павлова С.П., Юрченко Л.И. // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. С. 164–174.
- [22] Пушин В.Г., Юрченко Л.И., Соколова А.Ю., Иванова Л.Ю. // ФММ. 1994. Т. 78. № 6. С. 104–113.
- [23] Пушин В.Г., Волкова С.Б., Матвеева Н.М. // ФММ. 1997. Т. 83. № 3. С. 68–77, 78–85.
- [24] Матвеева Н.М., Пушин В.Г., Шеляков А.В. и др. // ФММ. 1997. Т. 83. № 6. С. 82–92.
- [25] Pushin V.G., Kourov N.I., Kuntsevich T.E. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2002. Vol. 94. Suppl. 1. P. S107–S118.
- [26] Пушин А.В., Попов А.А., Пушин В.Г. // ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 299–311.