

**INVESTIGATION OF NANO-SCALE PRECIPITATES IN THE CoCrFeMnNi  
HIGH-ENTROPY ALLOY PROCESSED BY HIGH-PRESSURE TORSION**

*Ruslan Kamilovich Nafikov<sup>1a</sup>, Artur Vilevich Ganeev<sup>1</sup>,  
Ruslan Zufarovich Valiev<sup>1</sup>, Gennady Alekseevich Salishchev<sup>2</sup>,  
Anastasiya Olegovna Semenyuk<sup>2</sup>, Nikita Dmitrievich Stepanov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi str., Ufa 450076 Russia

<sup>2</sup> Belgorod State University, Pobeda str. 85, 308015, Belgorod, Russia

<sup>a</sup> nafickov.ruslan2011@yandex.ru

**ABSTRACT**

The influence of high-pressure torsion (HPT) at room and elevated temperatures on the structure of the high-entropy alloy CoCrFeMnNi has been investigated. Dynamic processes of phase transformation, including solid solution decomposition and dispersion particle precipitation, have been identified. The microstructure of CoCrFeMnNi was studied using transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction analysis (XRD). The kinetics of phase transformations was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). As a result of deformation twinning processes in the HPT process at room temperature, there is a significant grain refinement of the structure of the studied HEA to nanocrystalline size of 50 nm. In turn, during the HPT process at 300 °C, the dynamic recovery process with the decomposition of the solid solution begins. As a result, it was found that the increasing temperature of HPT leads to the formation of UFG structure with a grain size of ~400 nm. At the same time, nano-scale precipitates consisting of the following phases are formed in individual grains: Cr-rich BCC phase and tetragonal  $\sigma$ -phase with variable phase composition. The size of the precipitates reaches up to 10 nm with a volume fraction of less than 3%.

**KEYWORDS**

High-entropy alloys; Cantor's alloy CoCrFeMnNi; high-pressure torsion; nanostructured materials; microstructure; phase stability.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОМ  
СПЛАВЕ CoCrFeMnNi ПОСЛЕ ТЕПЛОЙ ИНТЕНСИВНОЙ  
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ**

*Руслан Камирович Нафиков<sup>1a</sup>, Артур Вилевич Ганеев<sup>1</sup>,  
Руслан Зуфарович Валиев<sup>1</sup>, Геннадий Алексеевич Салищев<sup>2</sup>,  
Анастасия Олеговна Семенюк<sup>2</sup>, Никита Дмитриевич Степанов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

<sup>2</sup> Белгородский государственный университет, Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, 85

<sup>a</sup> nafickov.ruslan2011@yandex.ru

## АННОТАЦИЯ

Исследовано влияние интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) под высоким давлением при комнатной (20 °С) и повышенной температурах на структуру высокоэнтропийного сплава (ВЭС) CoCrFeMnNi. Выявлены динамические процессы фазового превращения, включающие распад твердого раствора и выделение дисперсных наночастиц. Микроструктура CoCrFeMnNi была изучена методами просвечивающей (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Кинетика фазовых превращений была исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В результате процессов деформационного двойникования в процессе ИПДК при комнатной температуре происходит значительное измельчение структуры исследуемого ВЭС до нанокристаллического, размером 50 нм. В свою очередь, в процессе ИПДК при 300 °С начинается процесс динамической рекристаллизации с распадом твердого раствора. В результате установлено, что повышение температуры кручения приводит к образованию УМЗ структуры с размером зерна ~400 нм. При этом в отдельных зернах наблюдается выделение нанодисперсных частиц, состоящих из следующих фаз: богатая Cr ОЦК-фаза и тетрагональная  $\sigma$ -фаза. Размер частиц достигает до 10 нм, объемная доля менее 3%.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Высокоэнтропийные сплавы; сплав Кантора CoCrFeMnNi; интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК); наноструктурные материалы; микроструктура; фазовая стабильность.

### Введение

В последние годы широкое распространение получили высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) благодаря их высокой прочности и способности проявлять ряд фундаментальных свойств, выгодно отличающих их от обычных металлических сплавов с одним или двумя основными элементами [1–3]. Одним из первых исследованных ВЭС является эквивалентный сплав Кантора CoCrFeMnNi, имеющий гранцентрированную кубическую решетку [4, 5]. ВЭС Кантора имеет относительно низкий предел текучести, исключительную пластичность при температуре окружающей среды, и отличную способность к деформационному упрочнению. При этом и пластичность, и прочность сплава заметно возрастают при охлаждении до криогенной температуры [6, 7].

Как правило, наноструктурированные металлы и сплавы, обработанные методом ИПДК, обладают высокой прочностью, но их пластичность ограничена, поскольку они имеют низкую скорость деформационного упрочнения и низкую чувствительность

к скорости деформации [8, 9]. Соответственно, для повышения пластичности наноструктурных материалов обычно используется комбинация холодной обработки с последующим отжигом. Хотя сплав CoCrFeMnNi считается прототипом однофазного твердого раствора, три дополнительные фазы были обнаружены в ходе отжига [10–12], при этом сплав Кантора демонстрирует стабильную микроструктуру без каких-либо вторых фаз при температуре выше 800 °С. Однако отжиг при слишком высоких температурах приводит к ускорению восстановления и рекристаллизации и тем самым снижает твердость [7, 13]. Термическую стабильность сплава Кантора, деформированного методом ИПДК с последующим отжигом, исследовали Schuh et al. [14], Shahmir et al. [15], Lee et al. [16], Maier-Kiener et al [17]. Было показано, что во время ИПДК при комнатной температуре сплав Кантора остается стабильным и вторых фаз не наблюдается, что подтверждается трехмерной атомной зондовой томографией [14]. Был сделан вывод, что постдеформационный кратковременный отжиг является оп-

тимальным условием для поддержания приемлемого уровня прочности и пластичности [14, 15]. Однако после применения последующего постдеформационного отжига при 200–800 °С образуются различные дисперсные фазы, такие как ОЦК-фаза, богатая Cr, фаза L10- MnNi и  $\sigma$ -фаза, а также при более длительных отжигах B2- FeCo-богатая фаза, которая делает сплав хрупким. Тем не менее, информация о природе и морфологии этих частиц в литературе недостаточно изучена, и остается открытым вопрос о том, как влияет температура термомеханической обработки на последующую эволюцию фаз, а также на их размер.

Исследование вопросов влияния термомеханической обработки на структуру и механические свойства ВЭС Кантора показало, что этот вопрос изучен далеко не в полной мере [14–19], и работ, описывающих поведение сплава Кантора после ИПДК при повышенной температуре, в литературе нет. Термомеханическая обработка путем теплой или горячей деформации сплава Кантора может значительно улучшить микроструктуру и повысить механические свойства за счет более ускоренного распада твердого раствора и дисперсного упрочнения путем создания дополнительного сопротивления движению дислокаций. Многофазность, разнообразие компонентов и их распределение, размеры зерен и вторичных фаз, а также ряд других структурных особенностей оказывают значительное воздействие на локализацию пластической деформации в высокоэнтропийных сплавах. Контроль этих параметров с помощью ИПДК при повышенных температурах может смягчить их отрицательное воздействие на пластическое течение и улучшить механические свойства таких сплавов. Следует отметить, что фазовые превращения в ВЭСах все еще остаются в значительной степени неясными, особенно те, которые связаны с деформационной обработкой. Эта тема требует дальнейшего, более детального исследования.

Таким образом, исследование влияния ИПДК при повышенной температуре на особенности структуры ВЭС CoCrFeMnNi в условиях динамического старения является целью данной работы.

## 1. Материал и методики

Материалом для исследования был выбран высокоэнтропийный эквиатомный сплав Кантора CoCrFeMnNi. Методом вакуумной индукционной плавки чистых элементов ( $\geq 99,9\%$  вес.%) внутри водоохлаждаемой медной полости в атмосфере аргона был выплавлен слиток сплава CoCrFeMnNi. Для обеспечения химической однородности слитки переворачивали и переплавляли не менее 5 раз. Химический состав, полученный методом флуоресцентной спектроскопии, приведен в табл. 1.

**Таблица 1.** Химический состав (ат, %) сплава CoCrFeMnNi

**Table 1.** Chemical composition (at. %) of CoCrFeMnNi alloy

Fe	Mn	Cr	Ni	Co
20,55	17,84	17,76	21,36	22,04

Сплав исследовали после гомогенизированного отжига, проведенного при 1000 °С в течение 24 часов. Перед гомогенизацией образцы запаивали в вакуумированные ( $10^{-2}$  торр) кварцевые пробирки, заполненные титановой стружкой для предотвращения окисления. После отжига трубки вынимались из печи, и образцы охлаждались внутри вакуумированных трубок до комнатной температуры.

Для измельчения грубой исходной структуры сплава CoCrFeNiMn использовали плоскую прокатку. Прямоугольные образцы размером  $5 \times 10 \times 20 \text{ мм}^3$  прокатывали при комнатной температуре (22 °С) с обжатием за проход приблизительно 0,2–0,07 мм до общей деформации по толщине 80%. Далее сплав был отожжен при температуре 900 °С в течение 15 минут для получения более мелкой рекристаллизованной структуры (далее данное состояние называется исход-

ным). Для получения УМЗ состояния материал подвергали интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) давлением 6 ГПа при комнатной температуре и при 300 °С. Количество оборотов равно 10, скорость вращения бойка была равна 0,2 об/мин.

Микроструктуру сплава CoCrFeNiMn исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и EBSD-анализа. Образцы для EBSD-анализа готовили путем тщательной механической полировки. EBSD проводили в сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией FEI Nova NanoSEM 450 (FEG SEM), оснащенном детектором Hikari EBSD и системой TSL OIMTM версии 6.0. Точки с индексом достоверности (ДИ)  $\leq 0,1$  исключались из анализа.

Образцы для ПЭМ-анализа готовили методом двухструйной электрополировки предварительно механически утоненных до 100 мкм фольг в смеси 95% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и 5% HClO<sub>4</sub> при потенциале 35 В при температуре – 30°С. ПЭМ-исследования проводились на аппарате JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Рентгеноструктурный анализ был проведен на настольном рентгеновском дифракто-

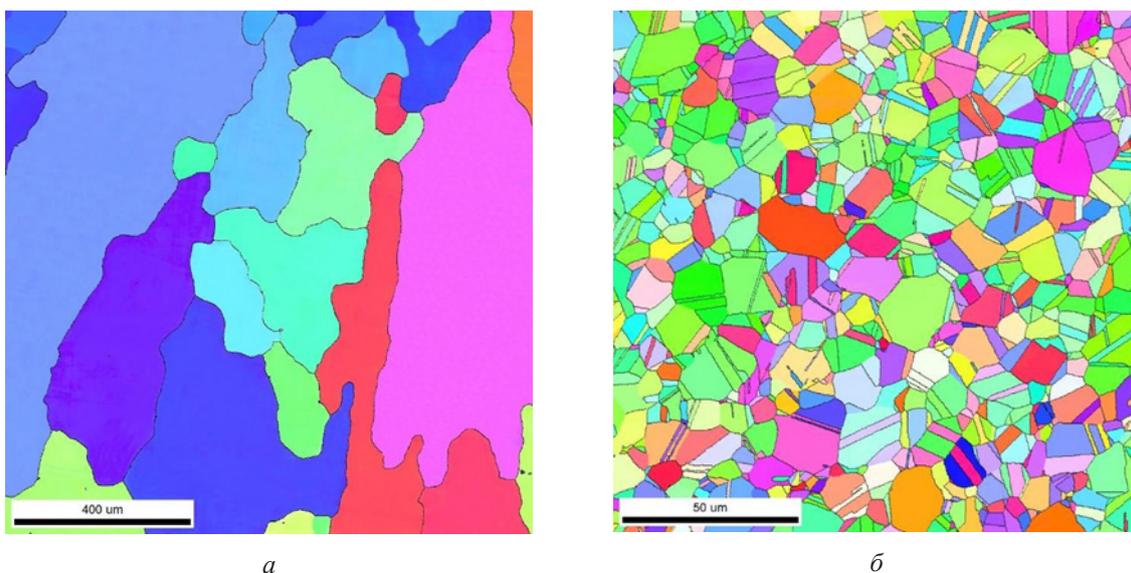
метре «D2 Phaser» с CuK $\alpha$  излучением при 30 кВ и 10 мА с шагом съемки 0,02° и скоростью сканирования 1 К/мин. РСА полученных рентгенограмм осуществляли методом Ритвельда, реализованного в программном пакете MAUD.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) была проведена на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC при скорости нагрева 10К/мин от комнатной температуры до 1000 °С.

## 2. Результаты эксперимента

### 2.1. Результаты исследования микроструктуры.

На рис. 1, а представлено типичное изображение структуры обратно-рассеянных электронов сплава CoCrFeMnNi. В гомогенизированном состоянии сплав имел однофазную ГЦК структуру, размер зерна составлял ~300 мкм (рис. 1, а). Постдеформационный отжиг после прокатки привел к образованию полностью рекристаллизованной однофазной ГЦК структуре с большой плотностью двойников отжига (рис. 1, б). Размер зерен составлял 10 мкм, в свою очередь, доля двойниковых границ составляет около 48%.

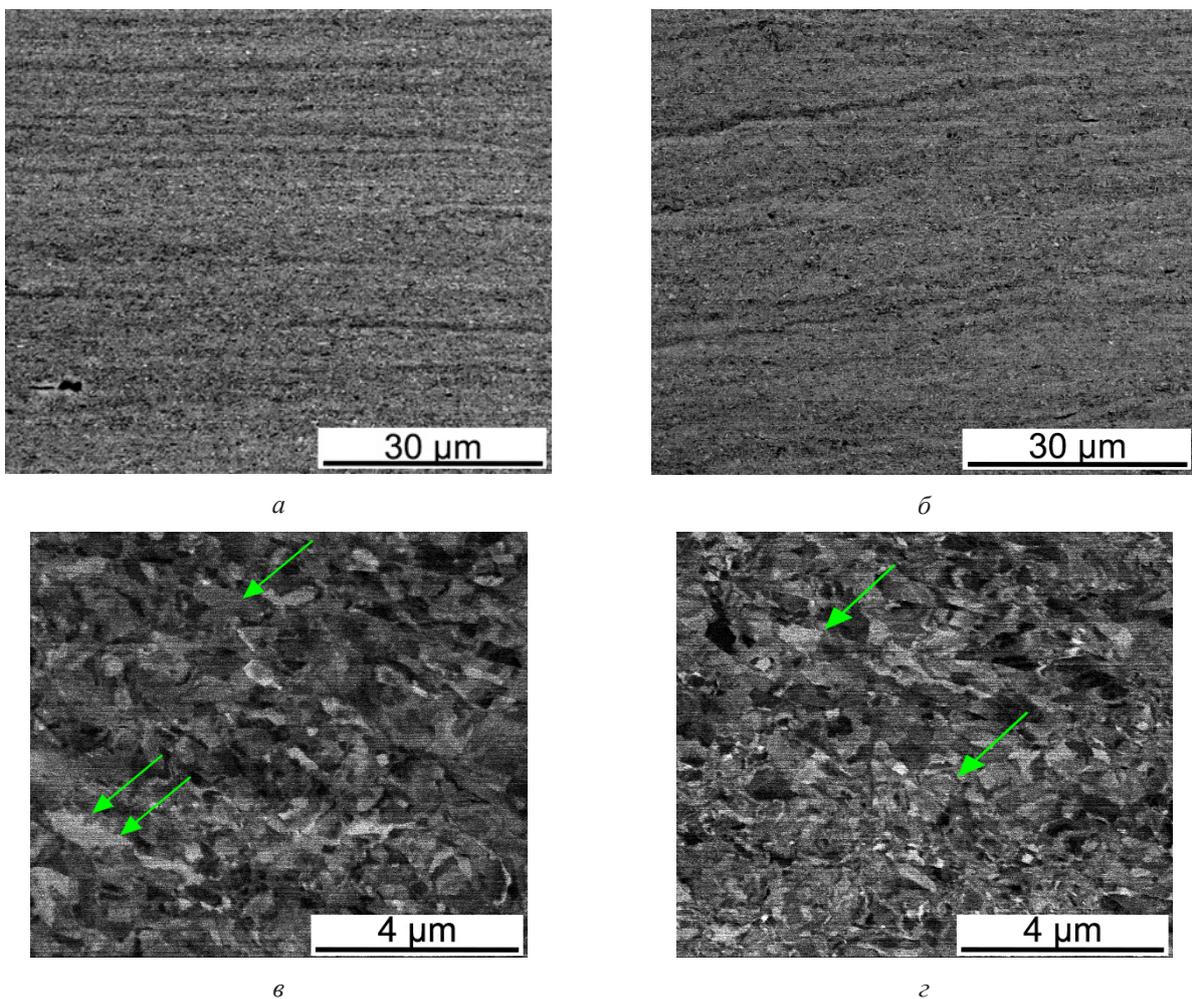


**Рис. 1.** Карта EBSD сплава CoCrFeMnNi:  
а – после гомогенизации; б – после 80% прокатки и отжига при 900 °С в течение 15 минут

**Fig. 1.** The EBSD map of the CoCrFeMnNi alloy:  
а – after homogenization; б – after 80% rolling and annealing at 900 °C for 15 minutes

Изображения сплава, полученные после ИПДК при комнатной температуре, демонстрируют нечеткие структуры с плохо различимыми границами. Это обусловлено высокой плотностью дефектов кристаллической решетки, приводящей к высоким уровнем внутренних напряжений, что затрудняет наблюдение структуры с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, *а, б*). В первую очередь, это связано с высоким уровнем внутренних на-

пряжений и деформациями, связанными с неравновесным характером границ зерен в сильно пластически деформированных материалах. На рис. 2, *в, г* дополнительно представлены изображения структуры сплава после ИПДК при температуре 300 °С, полученные с высоким разрешением в центральной области образца. Можно заметить достаточно неоднородную структуру с отдельными рекристаллизованными зернами размером до 600 нм с объемной долей 11%.



**Рис. 2.** Микроструктура сплава CoCrFeMnNi после ИПДК при 300 °С, полученная методом сканирующей электронной микроскопии:  
*а, б* – в зависимости от расстояния от центра образца (*а* –  $\frac{1}{2}$  радиуса, *б* –  $\frac{3}{4}$  радиуса);  
*в, г* – с большим увеличением с середины радиуса ( $\times 30000$ ).  
 Зелеными стрелками обозначены рекристаллизованные зерна

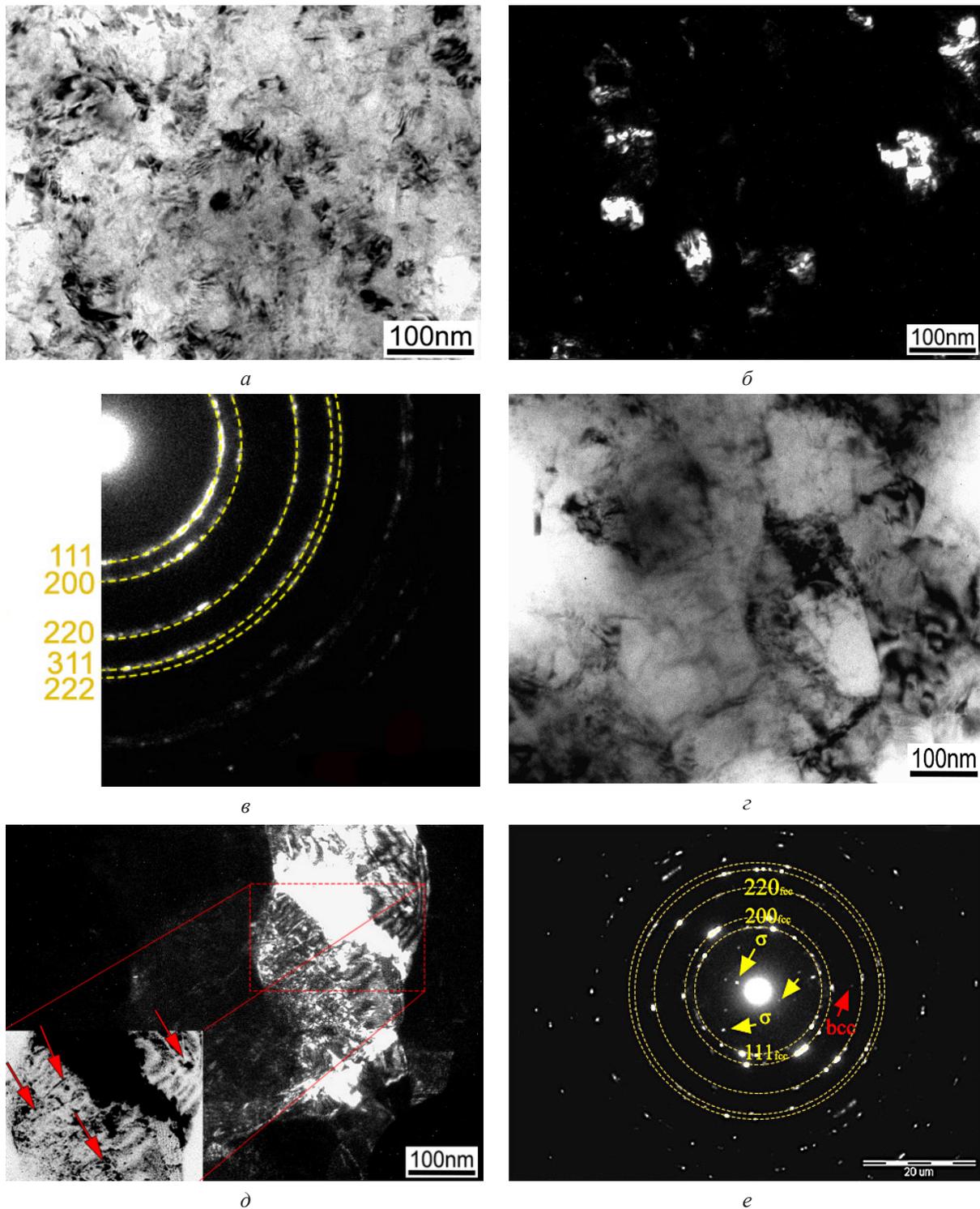
**Fig. 2.** The microstructure of CoCrFeMnNi alloy after HPT at 300 °С obtained by scanning electron microscopy:  
*а, б* – as a function of distance from the center of the sample (*а* –  $\frac{1}{2}$  radius, *б* –  $\frac{3}{4}$  radius);  
*в, г* – with high magnification from the middle of the radius ( $\times 30000$ ).  
 Green arrows indicate recrystallized grains

Методами ПЭМ изучены особенности изменения микроструктуры после ИПДК при комнатной температуре и 300 °С (рис. 3). ИПДК при 20 °С приводит к значительному измельчению структуры исследуемого ВЭС за счет деформационного двойникования. Средний размер зерна составляет 50 нм. При этом в теле зерен наблюдаются нанодвойники. Средняя ширина нанодвойников соответствует 3,8–4,2 нм. Кольцевое расположение дифракционных пятен (рис. 3, в) свидетельствует о наличии в наноструктуре границ высокоугловой разориентации. Согласно анализу микродифракционных изображений (рис. 3, в), отмечается выявление характерных дифракционных пятен с последовательностью, которая соответствует основной однофазной ГЦК-фазе сплава Кантора. Расчет постоянной решетки дает значение  $\sim 3,59 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с результатами измерений с помощью рентгеноструктурного анализа для крученого состояния. В свою очередь, повышение температуры ИПДК до 300 °С приводит к образованию более крупной структуры с размером зерна  $\sim 400 \text{ нм}$ . При этом в теле зерен, находящихся в отраженном состоянии, наблюдается выделение нанодисперсной фазы с объемной долей менее 3% и размерами до 10 нм (рис. 3, д). Более того, на картине микродифракции состояния ИПДК при 300 °С (рис. 3, е) выявились дополнительные рефлексы с незначительной интенсивностью, обозначенные стрелками. Было высказано предположение о том, что происходит фазовый распад твердого раствора в процессе кручения при повышенной температуре. Были рассчитаны параметры решетки наблюдаемых новых фаз.

Один из наборов рефлексов, обозначенный красной стрелкой, соответствовал фазе с параметром решетки  $a \approx 2,89 \text{ \AA}$ , что свидетельствует о кубической решетке и хорошо согласуется с параметрами фазы с высоким содержанием Cr, о которой сообщалось ранее в данном ВЭС [14]. Кроме того, некоторые слабые рефлексы, наблюдаемые на картине микродифракции состояния ИПДК при 300 °С, хорошо коррелируют с фазой с параметрами решетки  $a \approx 8,8 \text{ \AA}$  и  $c \approx 4,5 \text{ \AA}$ , что соответствует  $\sigma$ -фазе, о которой сообщалось ранее в ВЭС [11, 15, 18, 21].

## 2.2. Рентгеноструктурный анализ.

Качественный фазовый анализ показывает, что во всем объеме образцов сплавы после всех исследованных обработок имеют только ГЦК стабильную фазу (рис. 4). Частиц, наблюдаемых в пункте 2.1, не наблюдается, вероятно, из-за малого объема в структуре. После ИПДК при 20 °С на 10 оборотов дифракционные пики выглядят уже значительно уширенными, наблюдается уменьшение параметра решетки  $a$  ГЦК-фазы (табл. 2), связанное с деформацией кристаллической решетки. Данные рентгеновского анализа, представленные в табл. 2, подтверждают, что ИПДК при 20 °С вызывает высокую плотность дислокаций ( $\rho_d$ ) в сплаве Кантора  $\sim 10 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , уменьшая размер области когерентного рассеяния ( $D$ ) и увеличивая микроискажения решетки ( $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ ). В свою очередь, в результате ИПДК при 300 °С параметр решетки  $a$ , плотность дислокаций  $\rho_d$  и  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  начинают уменьшаться, а значения  $D$  увеличиваются. По всей видимости, происходят процессы релаксации внутренних напряжений.



**Рис. 3.** Светлопольные, темнопольные ПЭМ изображения микроструктуры сплава CoCrFeNiMn и их соответствующие картины микродифракции:  
*a, б, в – после ИПДК при 20 °С; г, д, е – после ИПДК при 300 °С.*  
*Нанопреципитаты показаны стрелками в микроструктуре*

**Fig. 3.** Bright-field, dark-field TEM images of the microstructure of the CoCrFeNiMn alloy and their corresponding microdiffraction patterns:  
*a, б, в – after HPT at 20°C; г, д, е – after HPT at 300°C.*  
*Nanoprecipitates are shown by arrows in the microstructure*

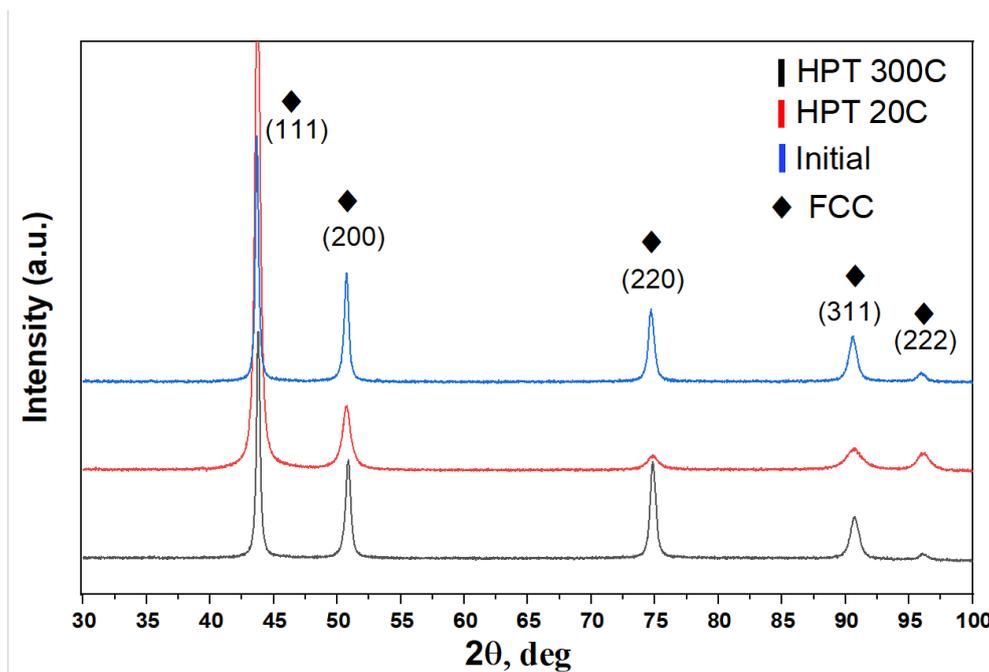


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные картины сплава CoCrFeNiMn после исходной обработки, ИПДК при 20 °С, ИПДК при 300 °С (от нижней к верхней кривой)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CoCrFeNiMn alloy after initial processing, HPT at 20 °C, HPT at 300 °C (from the lower to the upper curve)

**Таблица 2.** Параметры микроструктуры, рассчитанные на основе рентгеноструктурного анализа: параметры решетки ( $a$ ), области когерентного рассеяния ( $D$ ), микроискажения ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) в различных структурных состояниях

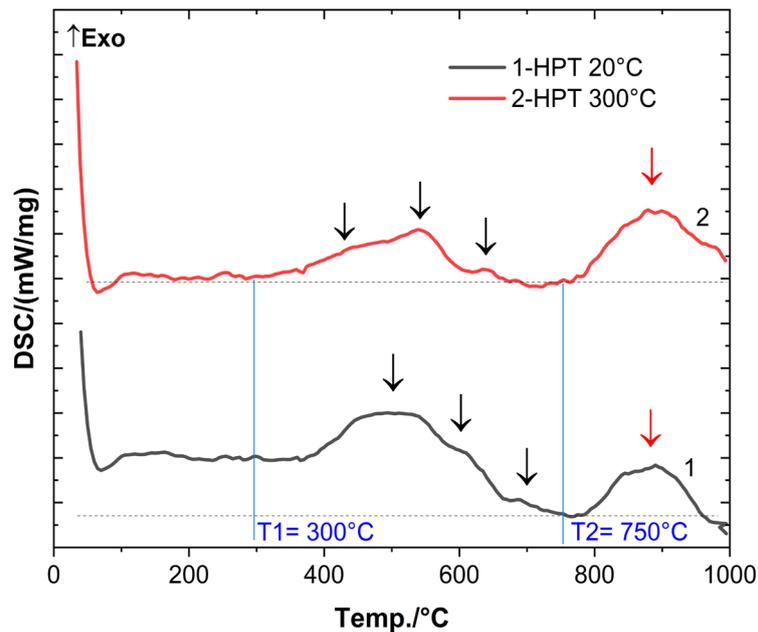
**Table 2.** Microstructure parameters calculated from XRD analysis: lattice parameters ( $a$ ), coherent scattering region ( $D$ ), microdistortion ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) in different structural conditions

Состояние / Condition	Исходное / Initial	ИПДК при 20 °С / HPT at 20 °C	ИПДК при 300 °С / HPT at 300 °C
$a$ , Å	3,6004 ± 0,0003	3,5992 ± 0,0004	3,5987 ± 0,0003
$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ , %	0,1378 ± 0,0003	0,2441 ± 0,0005	0,1542 ± 0,0002
$D$ , нм	45,62 ± 0,51	31,29 ± 0,34	43,30 ± 0,79
$\rho_d$ , м <sup>-2</sup>	$3.9 \cdot 10^{14}$	$10 \cdot 10^{14}$	$4.5 \cdot 10^{14}$

### 2.3. Результаты дифференциально сканирующей калориметрии.

Для того, чтобы определить все возможные события выпадения выделений, мы провели ДСК при скорости нагрева 10 К/мин от комнатной температуры до 1000 °С. Несколько экзотермических пиков появляются между 300 и 750 °С на рис. 5, что указывает на возможное образование дисперсных выделений. Профили ДСК

в целом характеризуются наличием большого экзотермического горба (отмечен стрелками). Также отмечено, что при  $T > 750$  °С возникает вторичный горб, связанный с высокотемпературной  $\sigma$ -фазой, что также свидетельствует о том, что повышение температуры деформации до 300 °С приводит к распаду твердого раствора и образованию дисперсных выделений уже в процессе деформации.



**Рис. 5.** Кривые ДСК, полученные для состояния ИПДК при 20 °С и 300 °С. Пики в виде горба, представляют собой экзотермические реакции

**Fig. 5.** DSC curves for the HPT at 20 °C and 300 °C. Rising peaks represent the exothermic reactions

### 3. Обсуждение

В последние годы было проведено множество исследований, направленных на изучение структуры и свойств сплава Кантора, включая его поведение при различных условиях деформации и термической обработки [22–24].

Результаты настоящей работы показывают влияние интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением на микроструктуру и фазовый состав в сплаве CoCrFeNiMn при 20 °С и 300 °С. Собранные экспериментальные данные показали, что процесс ИПДК привел к значительному измельчению зерна (рис. 3, а, б) и введению высокой плотности дислокаций. Повышение температуры кручения под высоким давлением до температуры 300 °С приводит к укрупнению зерна, появляются рекристаллизованные зерна, направленные по направлению сдвига (рис. 2, г, д). При проведении ИПДК при температуре 300 °С происходит динамическая рекристаллизация и рост зерен, что

подтверждает рост среднего значения зерна с 50 нм до 400 нм. В отличие от ИПДК при комнатной температуре, при температуре 300 °С образующиеся дислокации и границы зерен становятся подвижными и способными к перераспределению в процессе рекристаллизации. Это может привести к более интенсивному росту зерен и увеличению среднего размера зерен после ИПДК при температуре 300 °С по сравнению с ИПДК при комнатной температуре. Возникновение двойникования в процессе ИПДК, наблюдаемое в настоящей работе, согласуется с результатами предыдущих исследований [14]. Следовательно, причиной быстрого изменения микроструктуры в сплаве CoCrFeNiMn при обработке ИПДК может быть значительное формирование деформационных двойников, которые легко возникают на начальных стадиях деформации.

На светлопольных изображениях ПЭМ дисперсные контрастные области, очевидно, являются выделениями вторых фаз, появляющимися в результате распада ГЦК твердо-

го раствора, что подтверждается расчетами электроннограмм (рис. 3, *d*, *e*) и кривыми ДСК (рис. 5). По результатам ДСК можно отметить (рис. 5), что экзотермические пики не являются простыми пиками гауссового типа, что указывает на возможность протекания нескольких реакций. На самом деле, их можно легко разложить на несколько гауссовых компонент, каждая из которых соответствует определенной реакции осаждения (или образования интерметаллических фаз). Более подробно можно изучить в работе Chou et al. [26].

В предыдущих исследованиях сообщалось, что присутствие интерметаллических фаз в сплаве Кантора происходит в основном в интервале от 200 до 800 °С, а выше 900 °С сплав становится практически однофазным [11, 25–28]. Было высказано предположение, что Cr способствует образованию ОЦК-фазы, и, исходя из термодинамических расчетов, растворимость Cr в ГЦК-фазе достаточно высока при высоких температурах, но уменьшается с понижением температуры, что приводит к образованию богатой Cr ОЦК-фазы. В работе [15] авторы описывают влияние ИПДК обработки и постдеформационного отжига сплава CoCrFeNiMn при 200–900 °С. В статье говорится о том, что в этом интервале температур идет образование трех видов различных фаз, причем эти фазы имеют разные формы. Это богатая хромом ОЦК-фаза, тетрагональная хрупкая  $\sigma$ -фаза с высоким содержанием хрома и фаза, богатая MnNi [21, 29, 30]. С увеличением времени отжига до 600 °С их объемная доля увеличивается, а также образуется третья фаза – FeCo. При дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение их содержания в результате растворения в твердом растворе. По всей вероятности, избыток границ зерен в нанокристаллическом ВЭС обеспечивает множество путей быстрой диффузии и мест зарождения, способствующих распаду этой фазы [14]. После обработки методом ИПДК и последующего кратковременного отжига при 450 °С в сплаве были обнаружены на-

норазмерные выделения, содержащие фазу MnNi и Cr-богатую фазу [9]. Дополнительно, было замечено образование зернограничных преципитатов, содержащих Cr, некоторое количество Mn, Fe и Co, но незначительное количество Ni, после длительного отжига крупнозернистого сплава CoCrFeNiMn при 700 °С [11]. Важно отметить, что  $\sigma$ -фаза не обнаружена в данном образце после отжига гомогенизированного состояния до процесса ИПДК. По-видимому, УМЗ структура сплава Кантора, обработанного ИПДК, облегчает фазовый распад благодаря большому количеству границ зерен, которые служат как путями быстрой диффузии, так и преимущественными местами зарождения новых фаз.

### Выводы

1. В результате процесса ИПДК при 20 °С в сплаве CoCrFeMnNi было получено ультрамелкозернистое сильно деформированное состояние с размером зерен ~50 нм. Эволюция микроструктуры сплава была непосредственно связана с процессом интенсивного деформационного двойникования и измельчения зерен. Повышение температуры ИПДК до 300 °С приводит к образованию более крупной структуры с размером зерна до 400 нм. Это связано с более интенсивной динамической рекристаллизацией при температуре 300 °С.

2. Также методами ПЭМ и ДСК впервые показано, что в результате ИПДК в сплаве CoCrFeMnNi при температуре 300 °С формируются два вида нанодисперсных частиц: богатая Cr ОЦК-фаза и тетрагональная  $\sigma$ -фаза, обогащенная Cr. Размер указанных нанодисперсных частиц достигает до 10 нм, объемная доля менее 3%.

### Благодарности / Acknowledgments

*Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Нанотех» (Уфимский университет науки и технологий). Работа выполнена при финансовой под-*

держке Российского научного фонда (проект № 22-19-00445).

*The research part of the work was executed with the use of the equipment of the Center of Collective Usage "Nanotech" (Ufa University of Science and Technology). This work is financially supported by Russian Science Foundation (project No. 22-19-00445).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ye Y. F., Wang Q., Lu J., Liu C. T., Yang Y. High-entropy alloys: Challenges and prospects // *Materials Today*. 2016. V. 19, Iss. 6. P. 349–361. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
- Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. V. 61. P. 1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concept // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 448–511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- Zhang T., Xin L., Wu F., Xiang Chen J., Ji-ang S., Huang Y., Chen S. Microstructure and mechanical of Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn high-entropy alloys // *Journal of Materials Science and Technology*. 2019. V. 35, Iss. 10. P. 2331–2335. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.05.050.
- Gali A., George E. P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys // *Intermetallics*. 2013. V. 39. P. 74–78. DOI: 10.1016/j.intermet.2013.03.018.
- Otto F., Dlouhy 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 Materialia*. 2013. V. 61, Iss. 15. P. 5743–5755. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.018.
- Valiev R. Z. Nanomaterial advantage // *Nature*. 2002. V. 419. P. 887–889. DOI: 10.1038/419887a.
- Koch C. C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals // *Scripta Materialia*. 2003. V. 49, Iss. 7. P. 657–662. DOI: 10.1016/S1359-6462(03)00394-4.
- Ye F. X., Jiao Z. P., Yang Y. Effect of medium temperature precipitation phase and Mn element diffusion mechanism on high temperature oxidation process of repair and remanufacture CoCrFeMnNi high-entropy alloy cladding // *Materials Research Express*. 2019. V. 6, Iss. 5. Article number 056521. DOI: 10.1088/2053-1591/ab01be.
- Otto F., Dlouhy A., Pradeep K. G., Kuběnová M., Raabe D., Eggeler G. F., George E. P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // *Acta Materialia*. 2016. V. 112. P. 40–52. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.04.005.
- Stepanov N. D., Shaysultanov D. G., Ozerov M. S., Ozerov M. S., Zherebtsov S. V., Salishchev G. A. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing // *Materials Letters*. 2016. V. 185. P. 1–4. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.08.088.
- Zou Y., Wheeler J. M., Ma H., Okle P., Spolenak R. Nanocrystalline high-entropy alloys: a new paradigm in high temperature strength and stability // *Nano Letters*. 2017. V. 17, Iss. 3. P. 1569–1574. DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b04716.
- 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*. 2015. V. 96. P. 258–268. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.06.025.
- Shahmir H., He J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon T. G. Effect of annealing on mechanical properties of a nanocrystalline CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. V. 676. P. 294–303. DOI: 10.1016/j.msea.2016.08.118.
- Lee D. H., Lee J. A., Zhao Y., Lu Z., Suh J. Y., Kim J. Y., Ramamurty U., Kawasaki M., Langdon T. G., Jang J. Annealing effect on plastic flow in nanocrystalline CoCrFeMnNi highentropy alloy: A nanomechanical analysis // *Acta Materialia*. 2017. V. 140. P. 443–451. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.08.057.
- Maier-Kiener V., Schuh B., George E. P., Clemens H., Hohenwarter A. Insights into the deformation behavior of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy revealed by elevated temperature nanoindentation // *Materials and design*. 2017. V. 115. P. 479–485. DOI: 10.1557/jmr.2017.260.
- Pickering E. J., Muñoz-Moreno R., Stone H. J., Jones N. G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // *Scripta Materialia*. 2016. V. 113. P. 106–109. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.10.025.
- He J. Y., Zhu C., Zhou D. Q., Liu W. H., Nieh T. G., Lua Z. P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures // *Intermetallics*. 2014. V. 55. P. 9–14. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.06.015.
- Straumal B. B., Baretzky B., Mazilkin A. A., Philipp F., Kogtenkova O. A., Volkov M. N., Valiev R. Z. Formation of nanograined structure and decomposition of supersaturated solid solution during high pressure torsion of Al–Zn and Al–Mg alloys // *Acta Materialia*. 2004. V. 52, Iss. 15. P. 4469–4478. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.06.006.

21. Tsai M. H., Yuan H., Cheng G., Xu W., Jian W. W., Chuang M. H., Juan C. C., Yeh A. C., Lin S., Zhu Y. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy // *Intermetallics*. 2013. V. 33. P. 81–86. DOI: 10.1016/j.intermet.2012.09.022.
22. 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*. 2014. V. 587. P. 544–552. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.237.
23. Shahmir H., Mousavi T., Hec J., Lu Z., Kawasaki M., Langdon, T. G. Microstructure and properties of a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by equal-channel angular pressing // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. V. 705. P. 411–419. DOI: 10.1016/j.msea.2017.08.083.
24. Rogachev A. S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *The Physics of Metals and Metallography*. 2020. V. 121. P. 733–764. DOI: 10.31857/S0015323020080094.
25. Chou T. H., Huang J. C., Yang C. H., Lin S. K., Nieh T. G. Consideration of kinetics on intermetallics formation in solid-solution high entropy alloys // *Acta Materialia*. 2020. V. 195. P. 71–80. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.05.015.
26. Zhang F., Zhang C., Chen S. L., Zhu J., Cao W. S., Kattner U. R. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations // *Calphad*. 2014. V. 45. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.calphad.2013.10.006.
27. Tsai C. W., Chen Y. L., Tsai M. H., Yeh J. W., Shun T. T., Chen S. K. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 486, Iss. 1–2. P. 427–435. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.182.
28. He J. Y., Wang H., Huang H. L., Xu X. D., Chen M. W., Wu Y., Liu X. J., Nieh T. G., An K., Lu Z. P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties // *Acta Materialia*. 2016. V. 102. P. 187–196. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.076.
29. Shahmir H., Saeedpour P., Mehranpour M. S., Shams S. A. A., Lee C. S. Hetero-Deformation Induced Hardening in a CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy // *Crystals*. 2023. V. 13, Iss. 5. Article number 844. DOI: 10.3390/cryst13050844.
30. Li Z., Fu L., Peng J., Zheng H., Shan A. Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of an ultrafine-structured Al-containing FeCoCrNiMn high-entropy alloy produced by severe cold rolling // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. V. 786. Article number 139446. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139446.