

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ МЕХАНИЧЕСКОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Co–Cr–Fe–Ni–Ti

© 2024 г. М. А. Березин<sup>а</sup>, \*, А. А. Зайцев<sup>а</sup>, Б. Ю. Романенко<sup>а</sup>, П. А. Логинов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Ленинский просп., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

\*e-mail: berezinmaximus@gmail.com

Поступила в редакцию 19.06.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Исследовано влияние продолжительности механического легирования (15, 30, 45, 60 мин), содержания Ti (4, 8, 12 ат.%) и способа его введения (в виде металлического порошка Ti или порошка TiH<sub>2</sub>) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti, изготовленных по порошковой технологии. Установлено, что за 30 мин механического легирования структура порошковых смесей достигает высокой степени однородности и содержит ОЦК- и ГЦК-фазы в количестве 43% и 57% соответственно. В процессе последующего горячего прессования происходит дальнейшая гомогенизация структуры, а содержание ГЦК-фазы повышается, достигая 99% в сплавах, изготовленных с использованием TiH<sub>2</sub>. Оптимальная комбинация механических свойств достигнута в образце CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>: твердость 74 HRA, предел прочности на растяжение и изгиб 690 и 1255 МПа соответственно. В группе сплавов, изготовленных с использованием металлического порошка Ti, с увеличением концентрации этого элемента повышаются прочность, твердость, плотность, а также износостойкость, и снижается хрупкость. Для дальнейшего повышения механических свойств ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti, изготовленных по порошковой технологии, необходима оптимизация содержания σ-фазы и снижение содержания оксинитридной фазы, что может быть достигнуто как корректировкой состава, так и усовершенствованием режимов механического легирования.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, порошковая металлургия, механическое легирование, гидрид титана, σ-фаза, эволюция микроструктуры, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S0015323024120191, **EDN:** IHKYRK

## ВВЕДЕНИЕ

В отличие от традиционных сплавов, состоящих из одного или двух основных элементов и легированных небольшими количествами прочих элементов, высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) состоят по меньшей мере из пяти основных металлических компонентов с содержанием от 5 до 35 ат.-% [1]. Согласно гипотезе Yeh с соавт., в сплавах, содержащих пять и более элементов в равноатомных пропорциях, повышенная конфигурационная энтропия смешивания позволяет преодолеть энергетический барьер образования потенциально вредных интерметаллических соединений и, таким образом, стабилизировать многокомпонентный твердый раствор [2]. Элементы, входящие в состав ВЭС, могут образовывать однородную фазу с гранецентрированной кубической (ГЦК) [3–10], объемно-центри-

рованной кубической (ОЦК) [11–13], гексагональной плотноупакованной (ГПУ) [14–17] или ромбической кристаллической решеткой [18]. Микроструктура ВЭС обеспечивает высокие механические свойства, такие как твердость, термическую стабильность, высокие коррозионную стойкость, износостойкость и стойкость к окислению, способность деформироваться по механизму двойниковования, высокий уровень прочности при повышенных температурах [19]. Благодаря этим свойствам ВЭС имеют множество потенциальных применений, включая инструменты, формы для литья, штампы, детали машин и печей, функциональные пленки и покрытия, требующие высокой прочности и термостойкости, а также устойчивости к износу, окислению и коррозии [1, 2, 19].

Однако исследования показали, что многокомпонентные сплавы, изначально однофаз-

ные, после затвердевания имеют тенденцию разделяться на несколько металлических и интерметаллических фаз, которые могут ухудшать механические характеристики. Фазовая нестабильность является общей чертой многих (возможно, большинства) ВЭС. Для стабильности твердого раствора требуется не только высокая конфигурационная энтропия, но и низкая энталпия смешивания [5, 20, 21], что делает необходимым исследование сплавов, отличающихся по составу от равноатомных [6, 22]. В то же время образование дополнительных фаз изменяет механические свойства сплавов и расширяет область их применения [23, 24]. При этом количество возможных комбинаций компонентов ВЭС так велико, что открывает перспективы обнаружения новых промышленно важных сплавов с полезными свойствами. Наиболее хорошо изученными являются ВЭС в системах Co—Cr—Fe—Ni—X, где X = Al, Ti, Cu, V или Mn [25—28]. Основа данных сплавов — неупорядоченный ГЦК-твердый раствор замещения Co—Cr—Fe—Ni, в котором размеры всех атомов имеют схожие величины, вследствие чего выполняется размерностный критерий Юм—Розери, а сплавы считаются термически-стабильными [29].

Титан является перспективным легирующим элементом, образующим дисперсные фазы в ВЭС на основе системы Co—Cr—Fe—Ni. Механизм положительного влияния Ti на свойства ВЭС Co—Cr—Fe—Ni связывают с твердорастворным и дисперсионным упрочнением матрицы. Исследования интерметаллических фаз, образующихся при избытке Ti, имеющего ограниченную растворимость в твердом ГЦК-растворе, продемонстрировали эффективность дисперсионного твердения как метода упрочнения ВЭС, который, однако, может привести к значительной хрупкости. Поэтому достижение высокой прочности и сохранение пластичности в таких ВЭС по-прежнему остается сложной задачей [1, 30].

Основным способом получения ВЭС системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti является дуговая плавка в атмосфере защитного газа. Ряд ВЭС, полученных этим методом, превосходят традиционные сплавы по уровню твердости и предела текучести [31—34]. Например, значения твердости и предела текучести для эквиатомного сплава CoCrFeNi составили 135 HV и 136 МПа соответственно, тогда как для сплава CoCrFeNiTi, содержащего 12 ат.-% Ti, эти значения составили 515 HV и 898 МПа соответственно [32]. В настоящее время активно разрабатываются технологии получения ВЭС при помощи порошковой металлургии, в частности путем механического легирования (МЛ) многокомпонентных порошковых смесей и их консолидации методом горячего прессования

ния (ГП) [35, 36]. Благодаря высокоэнергетическому воздействию размольных тел на частицы порошковой смеси при МЛ возможно формирование однофазных ВЭС (твердых растворов) даже несмотря на ограниченную растворимость компонентов. ГП позволяет получать компактные образцы с близкой к нулю остаточной пористостью при относительно низких температурах и минимальной продолжительности воздействия, что критически важно, например, при изготовлении металлической связки для изготовления металл-алмазных композитов.

Механические свойства порошковых ВЭС зависят от состава сплава, методов и режимов изготовления [1, 2, 29], которые в каждом отдельном случае требуют оптимизации. Высокая активность титана по отношению к кислороду и большая удельная поверхность частиц порошка приводят к повышенному содержанию кислорода в изделиях, полученных из металлических порошков титана, с чем связано снижение комплекса механических свойств [37, 38]. Сплавы, полученные с использованием порошка гидрида титана ( $TiH_2$ ), содержат заметно меньше кислорода, что обеспечивает им повышенную плотность, улучшенную химическую гомогенность, однородную микроструктуру и высокие механические свойства [36—38]. Однако, структура и свойства ВЭС на основе Co—Cr—Fe—Ni—Ti, полученных по порошковой технологии с использованием  $TiH_2$ , до сих пор недостаточно изучены.

Целью данной работы явилось исследование влияния продолжительности МЛ, содержания титана, и способа его введения (в виде металлического порошка или  $TiH_2$ ) на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства порошковых высокоэнтропийных сплавов системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследования использовали порошки Co, Cr, Fe, Ni, Ti и гидрида титана  $TiH_2$  (табл. 1). Порошковые смеси содержали Co, Cr, Fe, Ni в эквиатомной пропорции, а также Ti в количестве 4, 8, 12% (здесь и далее используются атомные проценты), введенный в виде металлического порошка или в составе  $TiH_2$ . Порошковые смеси, изготовленные с использованием 4, 8 и 12% металлического порошка Ti, и компактированные образцы на их основе далее обозначены как  $CoCrFeNiTi_4$ ,  $CoCrFeNiTi_8$  и  $CoCrFeNiTi_{12}$  соответственно. Порошковые смеси, изготовленные с использованием 4, 8 и 12% Ti, добавленного в виде  $TiH_2$ , и компактированные образцы на их основе далее обозначены как  $CoCrFeNiTi_{4(TiH_2)}$ ,  $CoCrFeNiTi_{8(TiH_2)}$  и  $CoCrFeNiTi_{12(TiH_2)}$  соответственно.

Таблица 1. Спецификация исходных порошков

Марка порошка	Размер частиц, мкм	Содержание основного компонента, %
ПК-1у (ГОСТ 9721–79)	< 45 – 70%	Co >99.35 (кислород < 0.3 %)
ПХО-1м (ТУ 14-1-1474-75)	10–40	Cr >99.8 (азот < 0.1 %)
ПЖВ-1 (ГОСТ 9849–86)	45–100	Fe >99.3 (кислород 0.15 %)
ПНК-УТ-3 (ГОСТ 9722–97)	< 20 – 80%	Ni >99.9 (кислород 0.01 %)
ПТОМ-1 (ТУ 14-22-57-92)	< 40	Ti >99.9 (азот <0.08 %)
Титана гидрид TiH <sub>2</sub> (ТУ 14-1-2159-77)	< 280	Ti >96.0; H <sub>2</sub> >3,5 (азот <0.08 %)

МЛ смесей проводили в планетарной центробежной мельнице “Активатор” 2sl (ООО “Завод Химического Машиностроения”, Россия) с частотой вращения водила мельницы 694 мин<sup>-1</sup>. Для измельчения использовали стальные шары с массовым соотношением шаров к порошку 15:1 (300 г шаров на 20 г смеси). Суммарное время измельчения составило 15, 30, 45, 60 мин. МЛ проводили в атмосфере аргона высокой чистоты (99.99 мас.-%), чтобы предотвратить окисление порошка.

Для исследования микроструктуры и фазового состава образцы порошков после МЛ смешивали с бакелитовой смолой и запрессовывали при 180 °С в аппарате Struers CitoPress-1 (Struers, Дания). Поверхность образцов была отшлифована с использованием абразивных кругов с размером зерна от 12 до 45 мкм и отполирована с использованием суспензии оксида кремния с размером частиц около 40 нм на установке Struers RotoPol-21 с автоматическим устройством для шлифования и полирования RotoForce-1 (Struers, Дания). Компактные образцы ВЭС были изготовлены методом ГП на прессе DSP-515 SA при температуре 950 °С в течение 3 мин под давлением 35 МПа. Микроструктуру и распределение элементов в образцах МЛ порошков и компактных образцах исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью электронного микроскопа S-3400N (Hitachi High-Technology Corporation, Япония), оснащенного приставкой NORAN X-ray System 7 (Thermo Fisher Scientific, США). Для определения химического состава микрообластей использовали метод локального рентгеноспектрального микроанализа (МРСА), реализуемого совместно с исследованиями микроструктуры на СЭМ. Рентгеноструктурный анализ (РСА) порошковых смесей после МЛ, а также компактированных образцов, проводили с использованием дифрактометра ДРОН 4-07

(ЛНПО “Буревестник”, Россия) с излучением СоКа ( $\lambda = 0.179$  нм). Средний размер частиц в порошках после МЛ определяли с помощью программного обеспечения Image-J [39].

Для исследования механических свойств ВЭС изготавливали заготовки диаметром 50 мм и высотой 5 мм. С помощью электроэррозионной резки из них вырезали штабики габаритами 25×3×5мм, предназначенные для испытаний прочности на трехточечный изгиб. Измерения предела прочности при изгибе проводили на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + Bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером. Значения предела прочности определяли, используя программное обеспечение “DIONPro”, позволяющее выполнять автоматическую регистрацию и статистическую обработку результатов испытания. Плоские образцы для испытаний на растяжение толщиной 2 мм с длиной рабочей части 15 мм и шириной рабочей части 5 мм. Испытания на растяжение проводили с помощью универсальной испытательной машины Instron 5966 (Instron, США), укомплектованной осевым экстензометром 2630-100 Series. Расчет значений модуля упругости и предела прочности при растяжении выполняли с помощью программы Bluehill (Instron, США). Морфологию поверхности разрушения образцов при растяжении исследовали с помощью СЭМ. Твердость образцов измеряли по шкале Роквэлла “А” при помощи конусообразного алмазного индентора. Каждый образец подвергали, по меньшей мере, десяти испытаниям на вдавливание, результаты измерений обрабатывали статистически. Трибологические испытания компактных образцов проводили методом измерительного скольжения на автоматизированной машине трения (CSM Instruments, Швейцария) с использованием возвратно-поступательного движения по схеме “стержень–пластина”. В качестве контртела ис-

пользовали шарик диаметром 3 мм, изготовленный из спеченного нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Испытательная нагрузка составила 2 Н, линейная скорость — 5 см  $\text{s}^{-1}$ . Длина дорожки износа составила 6 мм при общем пробеге в 4000 циклов. Измерения профиля бороздки износа и диаметра пятна износа контролла выполняли на оптическом профилометре WYKO NT1100 (Veeco, США) и инвертированном оптическом микроскопе AXIOVERT CA25 (Karl Zeiss, Германия). Плотность компактных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, используя аналитические весы AND GR-202 (Япония) с точностью измерения массы 0.0005 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серия порошковых композиций  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ ,  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  была изготовлена путем МЛ исходных порошков (табл. 1) в течение 15, 30, 45, 60 мин. Эволюция микроструктуры частиц порошков показана на рис. 1. За счет интенсивной пластической деформации и слипания исходных порошков частицы смеси  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  значительно увеличились в размере: после 60 мин обработки наряду с мелкими частицами были обнаружены крупные агломераты размером до 600 мкм. Средний диаметр частиц после 15 и 60 мин. МЛ составлял 16 и 43 мкм соответственно. В композиции  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  средний диаметр частиц после 15 мин. МЛ составлял 14 мкм. МЛ в течение 30 мин вызвало незначительный рост размеров частиц порошка, тогда как МЛ в течение 60 мин приводило к увеличению их средних размеров до 28 мкм. В смеси  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  средний размер частиц порошка, составлявший после 15 мин. МЛ 13 мкм, оставался практически неизменным после 45 мин. МЛ и увеличился до 17 мкм после 60 мин МЛ. Крупные частицы порошка в смесях  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  имели трещины (рис. 1).

Под действием МЛ одновременно с образованием агломератов происходил обратный процесс их механического разрушения, более заметный на крупных частицах. Данные, полученные для композиций  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$ , соотносятся с результатами Demétrio [40], согласно которым в ходе продолжительного МЛ размер частиц металлических порошков сначала увеличивается в результате агломерации, а затем уменьшается в результате их разрушения. В нашем случае продолжительность МЛ, после которой начинается уменьшение размера частиц в смесях  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$ , вероятно, не была достигнута. С увеличением продолжительности МЛ повышалась однородность распределения элементов по объему гранул.

После 15 мин МЛ частицы имели слоистую структуру (рис. 2), а в порошках  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  обнаружены области с преобладанием Ti, Cr или Fe. Через 30 мин МЛ слоистость микроструктуры исчезла во всех образцах, а после 60 мин МЛ структура стала полностью однородной, вследствие гомогенизации компонентов шихты на атомарном уровне.

Результаты МРСА, полученные с поверхности шлифа частиц порошков  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  после 45 и 60 мин МЛ, показали, что химический состав частиц с учетом точности МРСА соответствует составу исходной смеси, что является подтверждением высокой однородности структуры этих порошков. Единичные включения в образце  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  были обогащены углеродом, кислородом и азотом (рис. 3).

Исследование порошков  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  после 15, 30, 45 и 60 мин МЛ методом РСА показало наличие в составе двух кубических фаз с ОЦК- и ГЦК-решетками (рис. 4, табл. 2) и периодами от 0.2879 до 0.2881 нм и от 0.3567 до 0.3614 нм соответственно. Параметры решетки и структурный тип фаз, образовавшихся в гранулах порошка в результате МЛ, были сверены с данными карточек для элементов, составляющих ВЭС. Были рассмотрены карточки: ICDD № 01-070-2633 и ICDD № 00-015-0806, соответствующие гексагональной и ГЦК-решеткам Co, ICDD № 00-006-0694, соответствующая ОЦК-решетке Cr, ICDD № 00-052-0513 и ICDD № 00-006-0696, соответствующие ГЦК- и ОЦК-решеткам Fe, ICDD № 00-004-0850, соответствующая ГЦК-решетке Ni, а также ICDD № 00-044-1294, соответствующая гексагональной решетке Ti. Было сделано предположение, что ОЦК-фаза в исследуемых гранулах строится на основе атомов Fe и Cr с периодами ОЦК-решетки 0.2866 и 0.2884 нм соответственно, что соотносится с имеющимся интервалом от 0.2879 до 0.2881 нм в порошках после МЛ. ГЦК-фаза исследуемых гранул строится на основе атомов триады железа: Co, Fe, Ni с периодами ГЦК-решетки 0.3545, 0.3660 и 0.3524 нм соответственно, что соотносится с имеющимся интервалом от 0.3567 до 0.3614 нм. На рентгенограммах не было обнаружено пиков, соответствующих гексагональным решеткам Co и Ti, из чего можно предположить, что элементы полностью растворены в решетках ОЦК- и ГЦК-фаз, или их содержание меньше чувствительности метода РСА (рис. 4).

При увеличении продолжительности МЛ массовая доля ОЦК-фазы снижается практически в три раза — с 47.1% после 15 мин МЛ до 15.8% после 60 мин МЛ. За то же время массовая доля ГЦК-фазы возрастает с 52.9% до 84.2%. Одновременно периоды решетки данной фазы

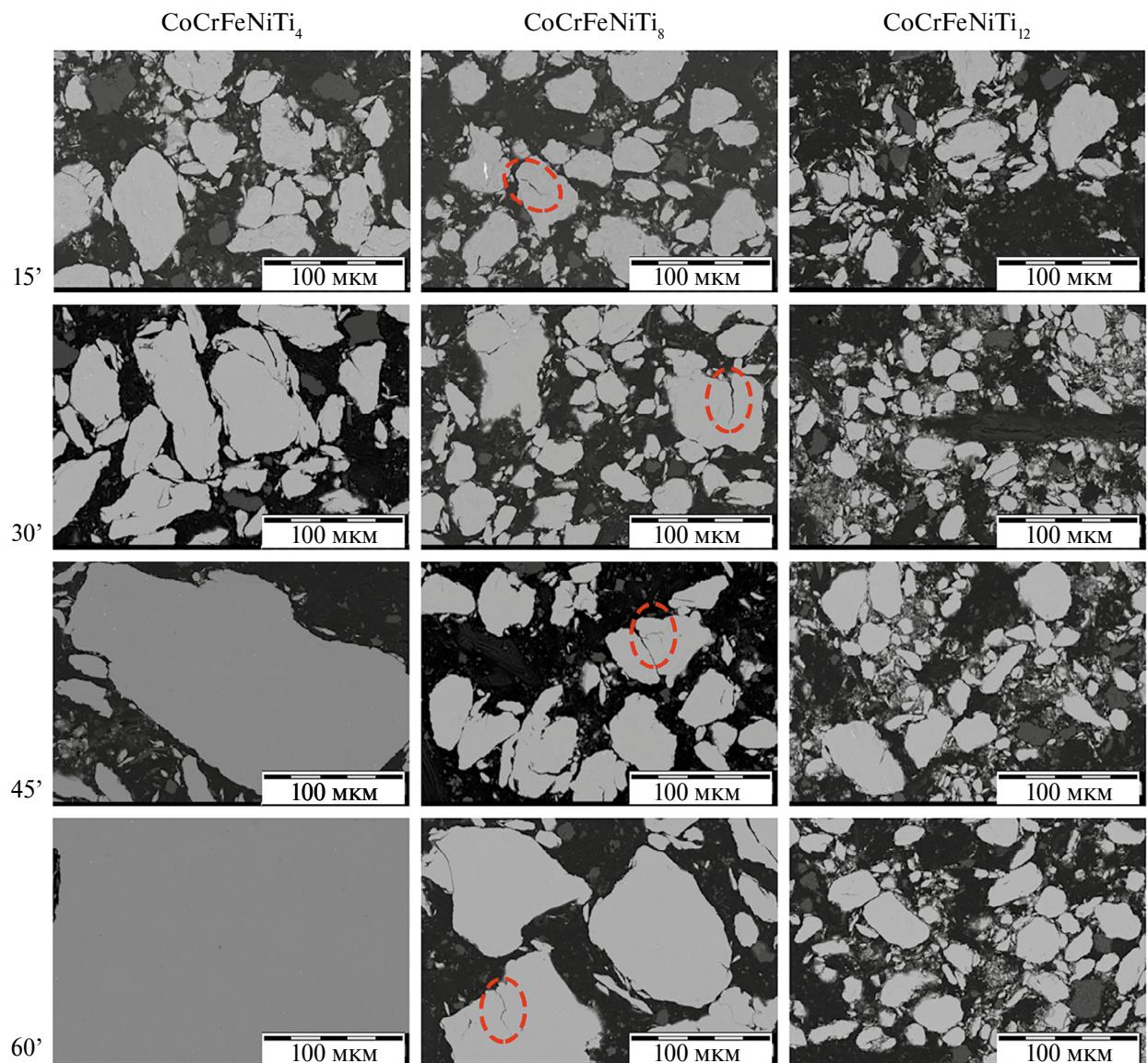


Рис. 1. СЭМ-изображения микроструктуры порошков CoCrFeNiTi<sub>4</sub>, CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12</sub> после 15, 30, 45, 60 мин МЛ. Трешины в частицах обведены красной штриховой линией.

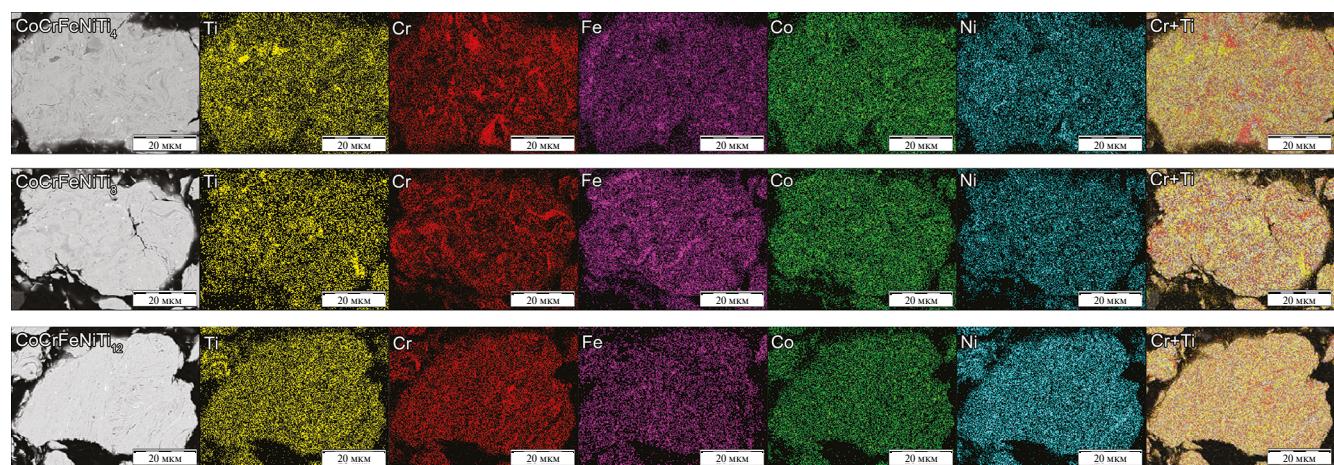
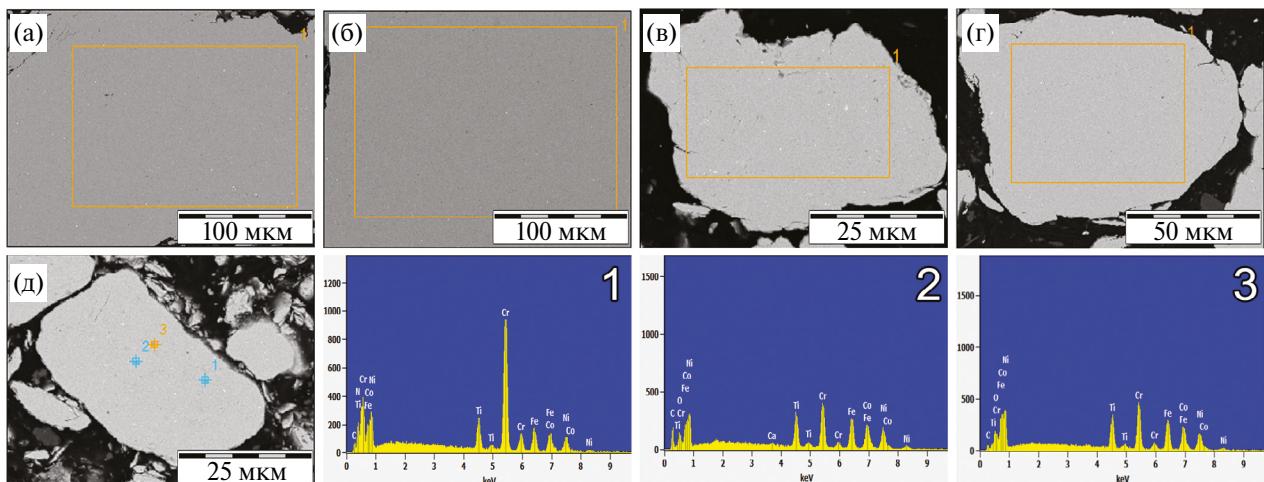


Рис. 2. Распределение элементов в порошках CoCrFeNiTi<sub>4</sub>, CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12</sub> после 15 мин МЛ.



Область сканирования	Содержание элементов, мас.-%/ ат.-%							
	C	N	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
а: 4%Ti, 45 мин МЛ	—	—	—	3.9/4.5	23.1/24.9	25.7/25.8	24.3/23.0	22.9/21.8
б: 4%Ti, 60 мин МЛ	—	—	—	4.1/4.7	22.0/23.7	25.1/25.1	24.2/23.0	24.6/23.5
в: 8%Ti, 45 мин МЛ	—	—	—	7.9/9.2	21.3/22.7	23.8/23.7	23.6/22.3	23.4/22.1
г: 8% Ti, 60 мин МЛ	—	—	—	7.2/8.4	21.3/22.8	24.0/24.0	22.3/21.1	25.1/23.8
д: 12%Ti, 60 мин МЛ_1	3.7/12.9	5.2/15.8	—	7.1/6.3	45.9/37.3	13.0/9.8	11.9/8.5	13.1/9.4
д: 12%Ti, 60 мин МЛ_2	8.9/29.8	—	1.9/4.7	9.4/7.9	18.5/14.4	18.9/13.7	20.2/13.9	21.7/15.0
д: 12%Ti, 60 мин МЛ_3	4.3/16.6	—	1.4/4.1	10.1/9.8	20.0/17.9	22.0/18.3	20.6/16.3	21.6/17.1

Рис. 3. Результаты MPSCA: с поверхности шлифа частиц порошков CoCrFeNiTi<sub>4</sub> после 45 мин МЛ (а); после 60 мин МЛ (б); CoCrFeNiTi<sub>8</sub> после 45 мин МЛ (в); с точек внутри частицы порошка CoCrFeNiTi<sub>12</sub> после 60 мин МЛ (д).

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры и результаты полуколичественного рентгеноструктурного анализа порошков CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> после МЛ

Продолжительность МЛ, мин	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
CoCrFeNiTi <sub>8</sub>				
15	ОЦК	<i>cI2</i> /1	47.1	0.2879
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	52.9	0.3567
	ОЦК	<i>cI2</i> /1	43.1	0.2881
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	56.9	0.3602
30	ОЦК	<i>cI2</i> /1	27.7	0.2880
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	72.3	0.3602
	ОЦК	<i>cI2</i> /1	15.8	0.2879
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	84.2	0.3614
CoCrFeNiTi <sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>				
30	ОЦК	<i>cI2</i> /1	60.1	0.2881
	ГЦК	<i>cF4</i> /1	37.0	0.3588
	TiH <sub>2</sub>	<i>cF12</i> /1	2.9	0.4454

увеличиваются с 0.3567 нм до 0.3614 нм, вероятно, за счет формирования твердого раствора в результате МЛ.

Наибольшее различие параметров решетки обнаружено между образцами после 15 и 30 мин МЛ, тогда как в образцах после 30 и 45 мин МЛ параметры решетки ГЦК-фазы идентичны. Это может свидетельствовать о повышенной ско-

рости формирования ГЦК-твердого раствора на начальных этапах МЛ. Параметры решетки ОЦК-фазы остаются неизменными при продолжительности МЛ от 15 до 60 мин (табл. 2).

На основании результатов анализа микроструктуры, распределения элементов и фазового состава в полученных образцах порошковых смесей, для синтеза компактных образцов ВЭС

Co—Cr—Fe—Ni—Ti была выбрана продолжительность МЛ 30 мин. Было сделано предположение, что в процессе ГП произойдет дальнейшая гомогенизация структуры и повышение количества ГЦК-фазы, что в итоге приведет к образованию однофазного твердого раствора.

С целью оценки возможности применения гидрида титана для получения ВЭС системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti было проведено исследование фазового состава порошковой смеси, изготовленной с использованием 12% титана в составе порошка  $\text{TiH}_2$ . МЛ смеси проводили в течение 30 мин, поскольку это время было признано оптимальным в ходе экспериментов, описанных выше. Так же, как и в случае использования металлического титана, МЛ порошковой смеси  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$  привело к формированию двух фаз: ОЦК-фазы с периодом решетки 0.2881 нм и ГЦК-фазы с периодом решетки 0.3588 нм. Массовые доли ОЦК- и ГЦК-фаз составили 60% и 37% соответственно (табл. 2). Несмотря на высокое содержание титана в смеси, никаких других фаз обнаружено не было, что свидетельствует о достижении высокой степени гомогенности и возможности использования механизированного порошка данного состава для изготовления компактированных образцов. По результатам полуколичественного РСА в механизированной смеси содержится около 3%  $\text{TiH}_2$ , что свидетельствует о его частичном дегидрировании в процессе МЛ. Мы предположили, что разложение остатка  $\text{TiH}_2$  в процессе ГП будет сопровождаться выделением атомарного водорода, что будет способствовать очистке

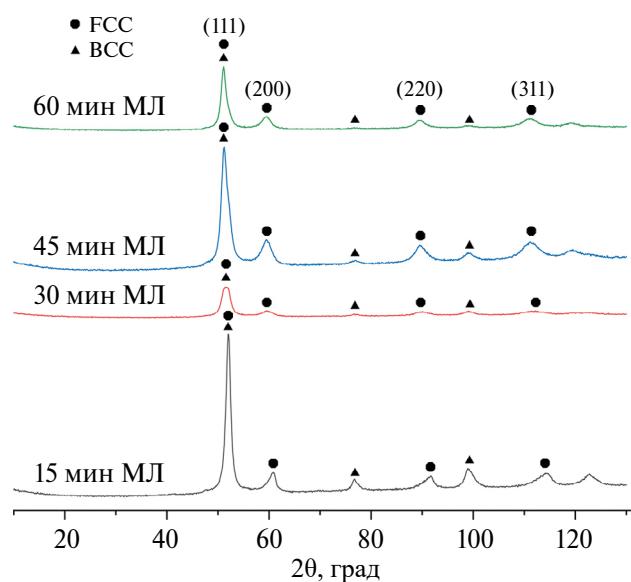


Рис. 4. Рентгенограммы порошков  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  после 15, 30, 45 и 60 мин МЛ.

сплавов от кислорода и оксидов. Далее порошковые смеси, изготовленные путем МЛ продолжительностью 30 мин с использованием 4, 8 или 12% титана в составе металлического порошка или  $\text{TiH}_2$ , применяли для получения компактов методом ГП.

Микроструктуры компактов на основе порошка металлического Ti представлены зернами неправильной продолговатой формы, которая наследует форму гранул (рис. 5). Пространство между крупными зернами размером 20–40 мкм

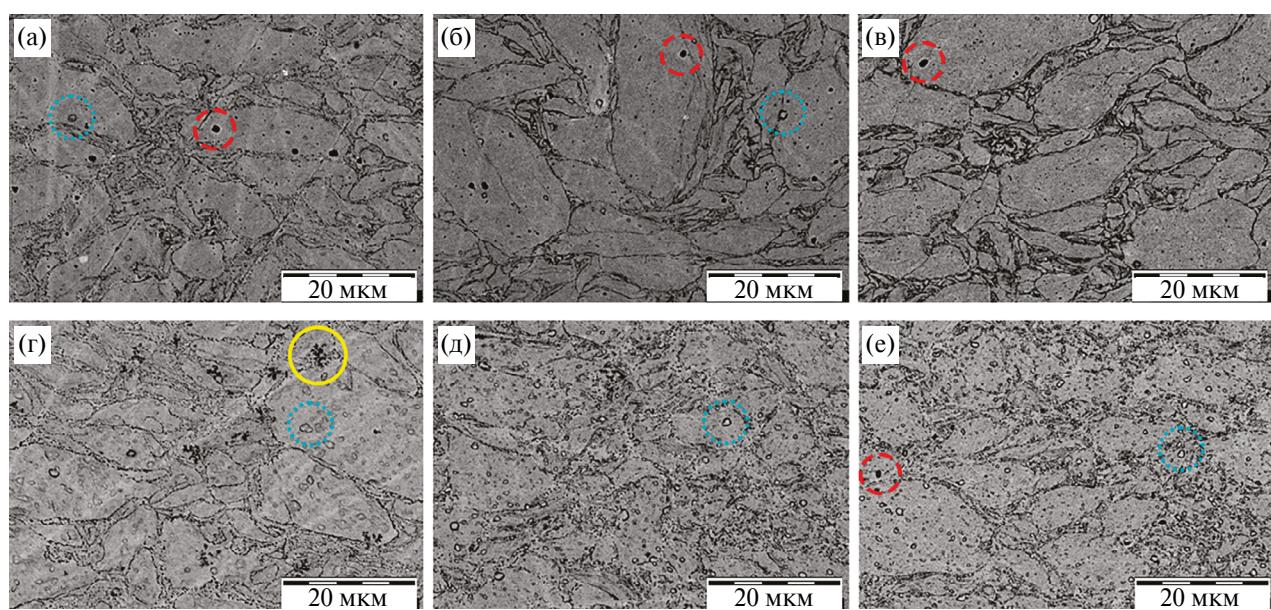


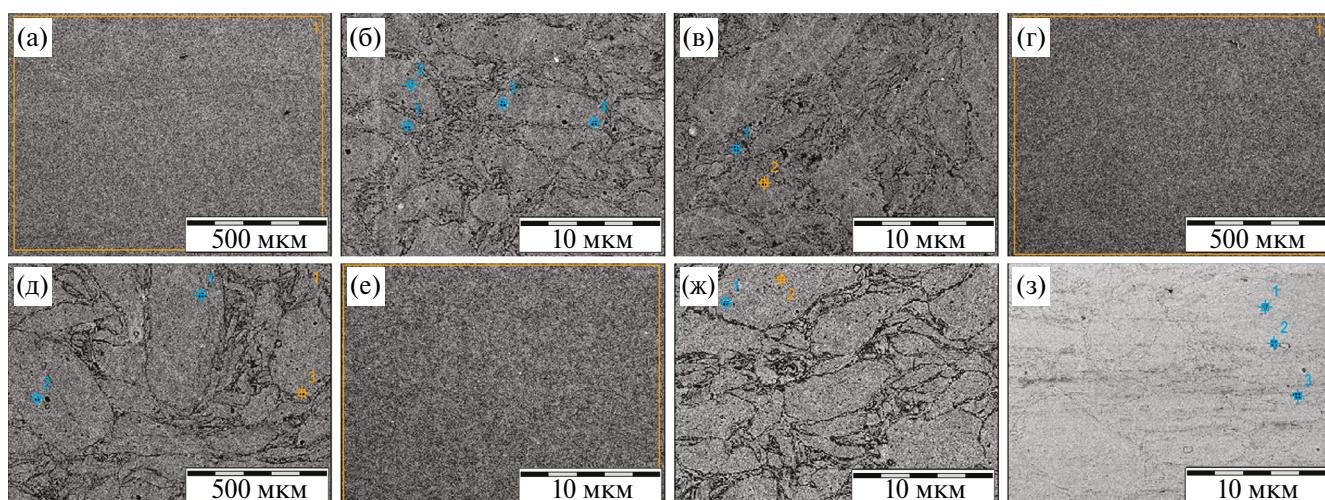
Рис. 5. СЭМ-изображения микроструктур компактов  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  (а),  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  (б),  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  (в),  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$  (г),  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  (д),  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$  (е). Одиночные темные окружные включения, сферические включения с темными границами и скопления мелких темных включений обведены красной штриховой, бирюзовой пунктирной и желтой сплошной линиями, соответственно.

плотно заполнено более мелкими зернами. Границы зерен компактных образцов состава  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  более выражены, чем у ВЭС состава  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ . Во всех образцах имеется небольшое количество темных округлых включений, а в образцах  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_8$ , также выявлены сферические включения с темными границами, диаметром около 1–2 мкм (рис. 5а, б). Микроструктуры компактов, изготовленных с использованием  $\text{TiH}_2$ , имеют заметные отличия: границы зерен, тонкие и прерывистые в компактах  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$ , еще более деградируют в компактах  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$ . Зерна всех компактов содержат множество сферических или слегка вытянутых включений с темными границами, длиной до 4 мкм. Кроме того, микроструктура компакта  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$

вблизи границ зерен содержит скопления мелких включений темного цвета (рис. 5г).

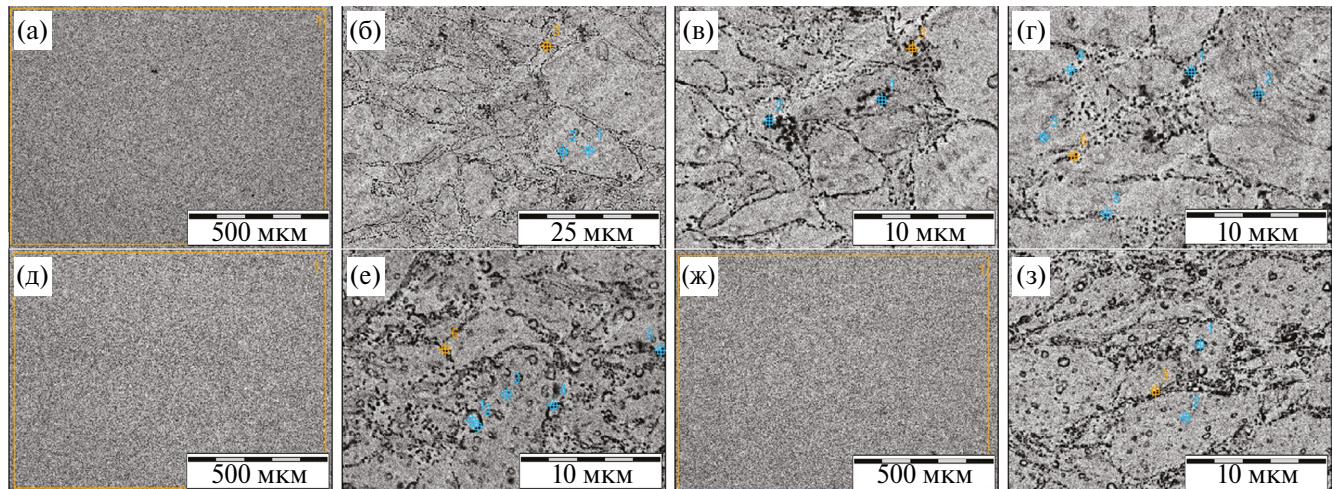
Результаты МРСА компактированных образцов, изготовленных с использованием порошка металлического Ti и  $\text{TiH}_2$ , более подробно представлены на рис. 6 и 7 соответственно.

Выявлено, что на границах зерен и в темных округлых включениях содержатся оксиды и/или нитриды титана и/или хрома. Собранные в скопления мелкие темные включения, вероятно, содержат карбиды хрома; границы сферических включений содержат карбиды и нитриды титана, а их внутренние области обеднены титаном. В целом, содержание кислорода в компактах, изготовленных с использованием порошка  $\text{TiH}_2$ , меньше, вероятно, за счет деградации границ зерен и меньшего количества темных округлых



Область сканирования	Содержание элементов, мас.%/ ат.%						
	C	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
a: 4 % Ti	4.3/16.6	1.5/4.4	3.5/3.4	21.0/18.9	22.6/19.0	23.6/18.8	23.3/18.6
б: 4 % Ti 1	3.4/12.0	6.7/17.9	10.8/9.6	20.6/17.0	20.0/15.4	18.6/13.5	20.0/14.6
б: 4 % Ti 2	4.6/18.0	0.7/2.0	3.0/3.0	20.7/18.9	24.6/20.9	23.2/18.7	23.2/18.7
б: 4 % Ti 3	3.2/9.6	14.8/33.3	23.5/17.7	43.7/30.2	5.2/3.4	4.9/3.0	4.6/2.8
б: 4 % Ti 4	3.0/9.1	13.4/31.0	29.1/22.4	36.7/26.1	6.3/4.2	5.4/3.4	6.1/3.8
в: 4 % Ti 1	5.6/18.0	8.5/20.3	17.1/13.7	32.5/24.0	12.4/8.5	12.8/8.3	11.0/7.2
в: 4 % Ti 2	4.9/15.1	12.0/27.8	10.2/7.9	30.6/21.9	14.5/9.7	14.1/8.9	13.7/8.7
г: 8 % Ti	4.0/15.6	1.2/3.6	6.9/6.8	20.3/18.5	21.6/18.3	22.4/18.0	23.7/19.1
д: 8 % Ti 1	3.2/9.0	21.3/44.2	8.6/6.0	37.1/23.7	10.8/6.4	10.2/5.7	8.7/4.9
д: 8 % Ti 2	3.8/11.4	15.7/34.8	12.1/8.9	42.6/29.0	9.8/6.2	8.4/5.1	7.7/4.6
д: 8 % Ti 3	3.8/11.9	12.3/20.0	13.9/10.9	30.8/22.4	13.5/9.1	12.9/8.3	12.8/8.3
е: 12 % Ti	3.8/14.9	1.3/4.0	10.4/10.2	19.7/18.0	21.0/17.8	21.9/17.6	21.8/17.6
ж: 12 % Ti 1	3.4/9.8	17.2/37.2	17.4/12.6	48.8/32.5	4.6/2.8	4.5/2.6	4.1/2.4
ж: 12 % Ti 2	5.1/19.6	0.3/0.9	9.1/8.8	18.9/16.9	23.0/19.1	22.0/17.4	21.7/17.6
з: 12 % Ti 1	3.6/9.7	20.9/42.8	13.5/9.2	51.4/32.3	4.8/2.8	3.6/2.0	2.2/1.2
з: 12 % Ti 2	3.5/9.0	23.9/46.6	22.0/14.3	45.8/27.5	1.5/0.8	1.7/0.9	1.6/0.8
з: 12 % Ti 3	15.2/42.1	–	76.7/53.1	2.2/1.4	2.3/1.4	1.9/1.1	1.6/0.9

Рис. 6. Результаты МРСА компактов:  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  — с поверхности шлифа (а);  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  — с выбранных точек (б, в);  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  — с поверхности шлифа (г);  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  — с выбранных точек (д);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  — с поверхности шлифа (е);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  — с выбранных точек (ж, з).



Область сканирования	Содержание элементов, мас.-%/ ат.-%							
	C	O	N	Ti	Cr	Fe	Co	N
a: 4 % Ti	3.6/14.3	1.4/4.1	—	4.0/4.0	21.2/19.6	23.4/20.1	23.0/18.8	23.4/19.1
б: 4 % Ti_1	11.9/38.4	0.5/1.1	—	2.3/1.8	19.6/14.6	21.5/14.9	22.1/14.5	22.2/14.6
б: 4 % Ti_2	8.1/29.0	0.0/0.1	—	4.9/4.4	20.3/16.8	21.8/16.8	22.7/16.6	22.2/16.3
б: 4 % Ti_3	11.2/36.1	0.2/0.5	—	6.2/5.0	39.4/29.4	15.1/10.5	14.2/9.4	13.7/9.0
в: 4 % Ti_1	11.8/37.3	—	—	4.8/3.8	55.5/40.5	11.7/8.0	8.7/5.6	7.4/4.8
в: 4 % Ti_2	12.7/39.3	—	—	3.3/2.6	53.2/38.1	12.4/8.3	9.8/6.2	8.6/5.5
в: 4 % Ti_3	13.0/40.0	—	—	3.6/2.8	52.2/37.2	12.0/7.9	9.9/6.2	9.3/5.8
г: 4 % Ti_1	10.1/33.4	—	—	3.0/2.5	55.4/42.4	12.2/8.7	9.7/6.6	9.5/6.5
г: 4 % Ti_2	10.5/34.5	0.2/0.5	—	4.0/3.3	43.5/33.0	15.4/10.9	13.6/9.1	12.7/8.5
г: 4 % Ti_3	6.7/23.9	0.2/0.6	2.0/6.2	4.3/3.9	19.0/15.5	21.8/16.6	23.0/16.6	23.0/16.7
г: 4 % Ti_4	6.4/22.9	2.5/6.8	—	6.0/5.4	19.4/16.1	22.2/17.1	21.9/16.0	21.6/15.8
г: 4 % Ti_5	5.6/19.8	3.9/10.5	—	7.2/6.4	19.2/15.8	21.5/16.4	21.4/15.5	21.3/15.5
г: 4 % Ti_6	6.0/20.2	6.2/15.6	—	9.9/8.4	18.0/13.9	20.4/14.8	19.1/13.1	20.4/14.0
д: 8 % Ti	3.7/14.8	1.1/3.3	—	7.3/7.3	20.3/18.7	22.1/18.9	22.7/18.4	22.8/18.6
е: 8 % Ti_1	7.5/27.3	0.1/0.2	—	3.6/3.3	20.2/17.0	23.0/18.1	23.2/17.3	22.5/16.8
е: 8 % Ti_2	6.6/22.4	1.0/2.7	3.0/8.6	13.9/11.8	17.9/14.0	19.2/14.0	19.9/13.7	18.5/12.8
е: 8 % Ti_3	6.8/25.1	0.4/1.0	—	5.2/4.8	20.4/17.4	22.3/17.8	22.9/17.2	22.1/16.7
е: 8 % Ti_4	5.1/17.6	1.7/4.4	3.4/9.9	18.0/15.5	17.8/14.1	17.9/13.2	18.6/13.0	17.5/12.3
е: 8 % Ti_5	4.8/16.9	2.3/6.1	2.7/8.1	11.9/10.4	19.0/15.4	19.8/14.9	19.8/14.1	19.6/14.0
е: 8 % Ti_6	5.0/16.9	4.6/11.8	1.8/5.4	14.1/12.0	18.0/14.2	18.7/13.6	19.0/13.2	18.7/13.0
ж: 12 % Ti	3.4/13.6	1.1/3.3	—	11.3/11.3	19.6/18.1	20.6/17.7	23.2/18.9	20.9/17.1
з: 12 % Ti_1	7.5/27.2	0.3/0.8	—	9.1/8.2	19.0/15.9	20.8/16.1	22.1/16.2	21.2/15.6
з: 12 % Ti_2	8.9/30.9	0.4/1.2	—	8.8/7.6	18.1/14.5	19.2/14.3	20.4/14.4	24.1/17.1
з: 12 % Ti_3	7.6/23.8	4.6/11.0	2.0/5.4	8.1/14.3	16.2/11.8	16.8/11.4	17.1/11.0	17.6/11.3

Рис. 7. Результаты МРСА компактов:  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$  — с поверхности шлифа (а);  $\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$  — с выбранных точек (б-г);  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  — с поверхности шлифа (д);  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$  — с выбранных точек (е);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$  — с поверхности шлифа (ж);  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$  — с выбранных точек (з).

включений. Высокое содержание углерода по данным ЭДС в компактированных образцах является следствием применяемых методов пробо-подготовки.

Известно, что в порошках Ti поверхность частиц покрыта оксидным слоем и адсорбированной атмосферной влагой, которая десорбирует-

ся при температурах 100–200°C [37, 38]. Пленки  $\text{TiO}_2$  на поверхности титановых частиц растворяются при вакуумном нагреве выше 600°C, однако при этом атомы кислорода диффундируют в глубину металла, насыщая кристаллическую решетку [37]. Титановые частицы можно очистить от адсорбированного водяного пара, но кисло-

род оксидных пленок полностью остается в металле, переходя в состояние твердого раствора.

В отличие от порошка металлического Ti, при нагревании  $\text{TiH}_2$  сначала происходит десорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а при более высоких температурах – восстановление слоя  $\text{TiO}_2$  атомарным водородом, выделяемым из гидрида, оба фактора способствуют очистке титана от кислорода. При температурах выше  $600^\circ\text{C}$ , поверхностный слой  $\text{TiO}_2$  также растворяется, образуя твердый раствор кислорода в титане, который исключает возможность водородной очистки материала. Термодинамические расчеты показывают, что реакция восстановления слоя  $\text{TiO}_2$  энергетически выгодна для высокоактивного атомарного водорода, выходящего из кристаллической решетки на поверхность частиц, однако после перехода водорода в молекулярное состояние возможность восстановления  $\text{TiO}_2$  теряется [38]. В то же время кислород, растворенный в решетке титана, не может быть связан даже высокоактивным атомарным водородом. Экспериментальные данные демонстрируют рост диффузионной подвижности атомов титана в присутствии кислорода, поэтому спекание порошка  $\text{TiH}_2$ , выдержанного на воздухе, приводит к повышению относительной плотности сплава по сравнению с плотностью образцов из порошка  $\text{TiH}_2$ , размолового в атмосфере аргона.

Поскольку в задачи данной работы входило изучение влияния режимов МЛ на микроструктуру ВЭС системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti, исследования были ограничены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроско-

пии. Однако данные методы не позволяют в полной мере исследовать тонкую структуру сплавов. Изучение избранных композиций порошковых ВЭС системы Co–Cr–Fe–Ni–Ti в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения позволит оценить происходящие на атомном уровне изменения химического состава и распределения химических элементов, что будет являться целью дальнейших исследований.

Исследование компактов ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti методом РСА показало, что в состав образцов входит три фазы (табл. 3, рис. 8): (1) ГЦК-фаза с периодом решетки в диапазоне  $a=0.3572–0.3591$  нм; (2) тетрагональная  $\sigma$ -фаза с периодами решетки в диапазонах  $a=0.8800–0.8915$  нм и  $c=0.4465–0.4556$  нм; (3) кубическая оксинитридная фаза  $\text{Ti(O,N)}$  с периодом решетки в диапазоне  $a=0.4223–0.4247$  нм. Интерметаллидная тетрагональная  $\sigma$ -фаза является одной из наиболее часто встречающихся фаз в сталях и ВЭС с повышенным содержанием Cr и Mo [41, 42]. Параметры решетки  $\sigma$ -фазы, образовавшейся в ВЭС в результате ГП, соотносятся с параметрами, приведенными в [42], где они составляют  $a = 0.8799$ ,  $c = 0.4544$  нм в  $\sigma$ -фазе на основе Fe–Cr.

В образцах CoCrFeNi $Ti_{12}$  весовая доля ГЦК-фазы составила 98.6%, а оставшиеся 1.4% были представлены фазой  $\text{Ti(O,N)}$ . При увеличении содержания Ti до 8% и 12% массовая доля ГЦК-фазы снизилась до 94.1% и 74.1% соответственно. Это произошло за счет образования тетрагональной фазы на основе раствора замещения, состоящего из атомов Fe, Co,

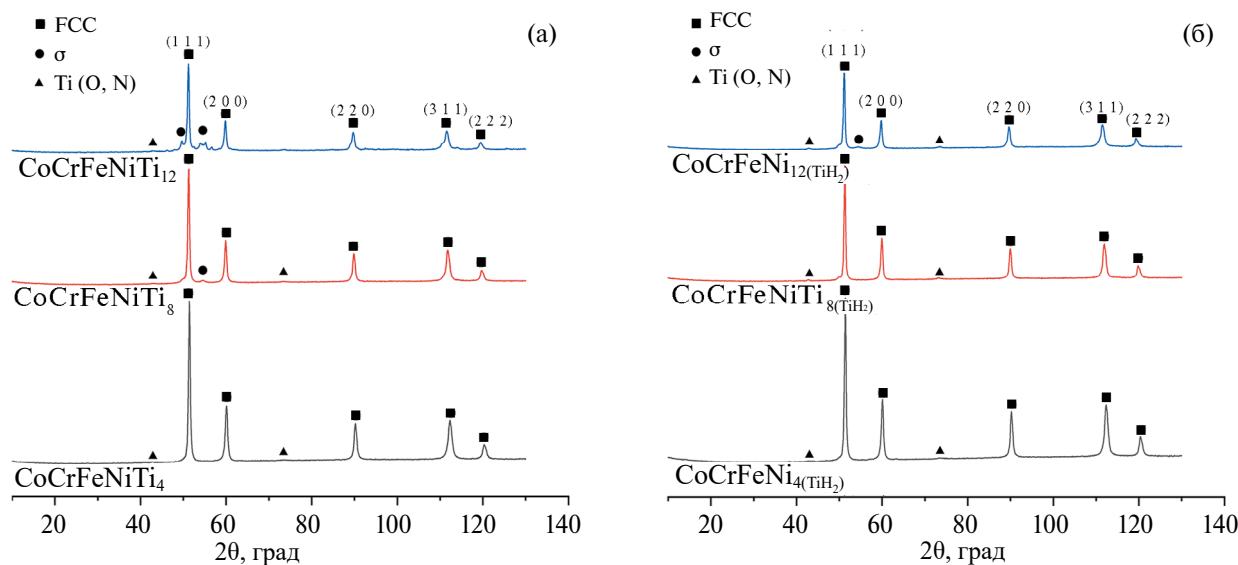


Рис. 8. Рентгенограммы компактов Co–Cr–Fe–Ni–Ti, полученных методом ГП. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а) или в виде  $\text{TiH}_2$  (б).

**Таблица 3.** Параметры кристаллической структуры и результаты полу количественного анализа компактов ВЭС Co–Cr–Fe–Ni–Ti

Образец	Фаза	Структурный тип	Массовая доля, %	Параметр решетки, нм
CoCrFeNiTi <sub>4</sub>	ГЦК Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>cF8/2</i>	98.6 1.4	<i>a</i> = 0.3574 <i>a</i> = 0.4237
CoCrFeNiTi <sub>8</sub>	ГЦК $\sigma$ Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>tP30/2</i> <i>cF8/2</i>	94.1 2.4 3.5	<i>a</i> = 0.3584 <i>a</i> = 0.8915; <i>c</i> = 0.4465 <i>a</i> = 0.4245
CoCrFeNiTi <sub>12</sub>	ГЦК $\sigma$ Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>tP30/2</i> <i>cF8/2</i>	74.1 23.8 2.2	<i>a</i> = 0.3590 <i>a</i> = 0.8800; <i>c</i> = 0.4556 <i>a</i> = 0.4223
CoCrFeNiTi <sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub>	ГЦК Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>cF8/2</i>	99.6 0.4	<i>a</i> = 0.3572 <i>a</i> = 0.4243
CoCrFeNiTi <sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>	ГЦК Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>cF8/2</i>	96.8 3.2	<i>a</i> = 0.3581 <i>a</i> = 0.4247
CoCrFeNiTi <sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>	ГЦК $\sigma$ Ti(O,N)	<i>cF4/1</i> <i>tP30/2</i> <i>cF8/2</i>	94.3 1.0 4.8	<i>a</i> = 0.3591 <i>a</i> = 0.8820; <i>c</i> = 0.4486 <i>a</i> = 0.4239

Cr и Ni ( $\sigma$ -фазы), массовая доля которой в образцах CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12</sub> составила 2.4% и 23.8% соответственно. Массовая доля фазы Ti(O,N) в этих образцах также возросла, не превышая при этом 3.5% (табл. 3). Образцы, изготовленные с применением TiH<sub>2</sub>, состояли преимущественно из ГЦК-фазы. В компактах CoCrFeNiTi<sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub> массовая доля этой фазы составила 99.6%, а оставшиеся 0.4% были представлены фазой Ti(O,N). В образцах CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub> содержание фазы Ti(O,N) повысилось до 3.2%. В образцах CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> содержание фазы Ti(O,N) увеличилось до 4.8%, и, кроме того, дополнительно образовалась  $\sigma$ -фаза.

Однако массовая доля  $\sigma$ -фазы составила всего 1%, что во много раз меньше, чем в компактах, на основе металлического порошка Ti (табл. 3). В целом, образование  $\sigma$ -фазы намного сильнее выражено в образцах, полученных с использованием металлического порошка Ti, и, вероятно, стимулируется значительным загрязнением кислородом и другими примесями. Напротив, в образцах, изготовленных с использованием TiH<sub>2</sub>,  $\sigma$ -фаза появляется в незначительном количестве в CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>, что, возможно, связано с превышением предела растворимости титана в кристаллической решетке.

Присутствие  $\sigma$ -фазы в объеме образцов значительно влияет на механические свойства сплава: повышая твердость,  $\sigma$ -фаза в сплаве в неоптимальном количестве ведет к значительному охрупчиванию ВЭС, снижая его пластичность [42]. Однако, несмотря на негативное воздействие  $\sigma$ -фазы на механические свойства, в ряде

случаев [43] ее присутствие может повысить сопротивление сплава к термической ползучести. Также твердая интерметалличная фаза может быть использована в качестве поверхностного защитного слоя, обладающего исключительной износостойкостью [44].

Было проведено сравнительное исследование механических свойств компактированных образцов CoCrFeNiTi<sub>4</sub>, CoCrFeNiTi<sub>8</sub> и CoCrFeNiTi<sub>12</sub>, изготовленных с использованием металлического порошка титана или TiH<sub>2</sub>. Результаты испытаний прочности на изгиб представлены в табл. 4. Обнаружено, что максимальной прочностью обладали образцы CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>. Среднее значение предела прочности на изгиб для них составило 1255 МПа. При этом прочность образцов CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> оказалась несколько ниже, что, вероятно, связано с наличием в их составе небольшого количества  $\sigma$ -фазы (табл. 4). Однако и те, и другие образцы в 1.4–2 раза превосходили по прочности компакты, изготовленные с использованием порошка металлического Ti.

На рис. 9 показаны микроструктуры изломов образцов после испытаний на трехточечный изгиб. Видно, что с увеличением концентрации титана излом становится менее вязким. В образце CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> излом имел полностью хрупкую природу, а фасетчатая структура отсутствовала. В остальных образцах исследования показали наличие хрупковязкого излома, имеющего как хрупкие ступенчатые сколы, так и ямочки, характерные для вязкого излома.

По результатам испытаний на растяжение лучшие свойства имеют образцы CoCrFeNiTi<sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>.

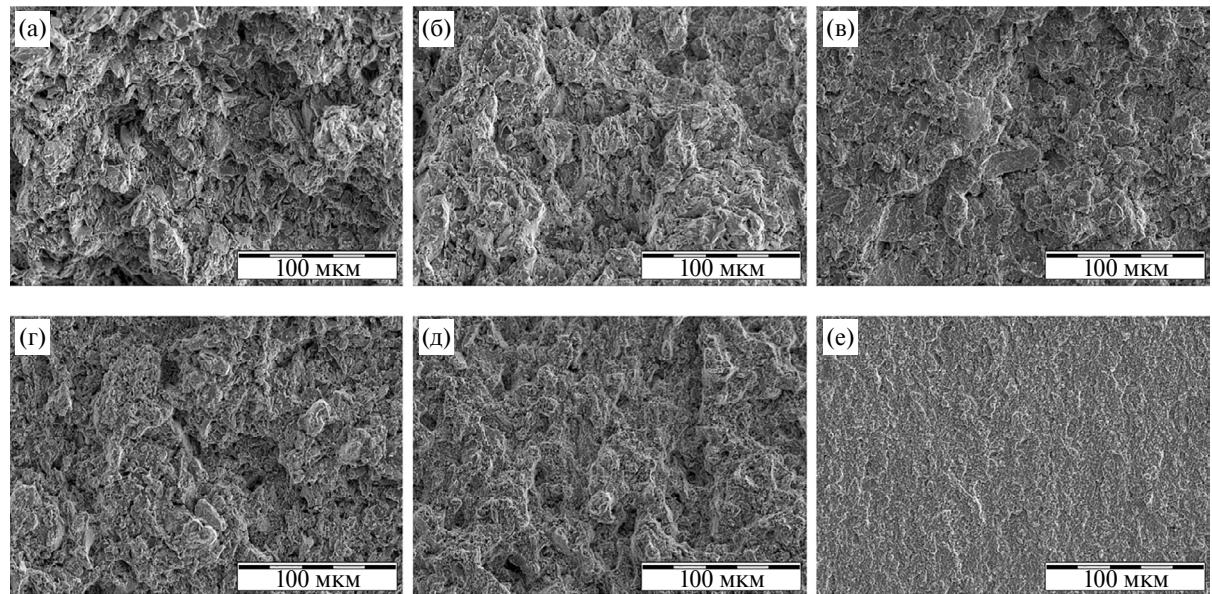


Рис. 9. Микроструктура изломов компактов  $\text{CoCrFeNiTi}_4$  (а, г),  $\text{CoCrFeNiTi}_8$  (б, д) и  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$  (в, е) после испытаний на трехточечный изгиб. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а–в) или в виде  $\text{TiH}_2$  (б–е).

Таблица 4. Физико-механические свойства исследуемых сплавов

Образец	$HRA$	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$\sigma^B$ растяжение, $\text{МПа}$	Относительное удлинение, %	Модуль Юнга, $\text{ГПа}$	$\sigma^B$ изгиб, $\text{МПа}$
$\text{CoCrFeNiTi}_4$	$61 \pm 1$	$6.74 \pm 0.02$	$250 \pm 3$	$0.24 \pm 0.07$	$109.3 \pm 21.7$	$565 \pm 70$
$\text{CoCrFeNiTi}_8$	$65 \pm 2$	$6.91 \pm 0.03$	$320 \pm 30$	$0.18 \pm 0.04$	$184.8 \pm 47.6$	$730 \pm 25$
$\text{CoCrFeNiTi}_{12}$	$75 \pm 3$	$7.26 \pm 0.02$	$410 \pm 45$	$0.48 \pm 0.06$	$88.1 \pm 17.8$	$790 \pm 40$
$\text{CoCrFeNiTi}_{4(\text{TiH}_2)}$	$63 \pm 2$	$6.82 \pm 0.12$	$265 \pm 20$	$0.23 \pm 0.08$	$120.2 \pm 22.4$	$585 \pm 30$
$\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$	$74 \pm 2$	$7.43 \pm 0.15$	$690 \pm 90$	$0.37 \pm 0.06$	$188.0 \pm 1.4$	$1255 \pm 100$
$\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$	$80 \pm 5$	$7.49 \pm 0.12$	$590 \pm 20$	$0.29 \pm 0.01$	$207.3 \pm 3.2$	$1125 \pm 370$

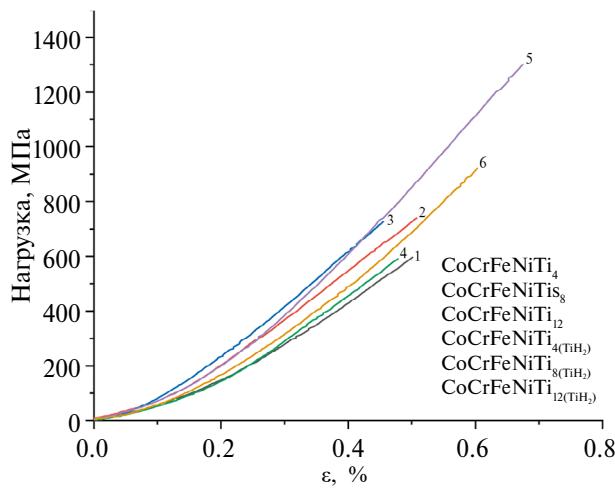


Рис. 10. Графики “напряжение–деформация” ВЭС  $\text{CoCrFeNiTi}_4$ – $\text{Ti}$  при испытаниях на трехточечный изгиб.

Среднее значение предела прочности на растяжение для них составило 690 МПа (табл. 4). Все исследованные образцы сломались в упругой области, что характеризует их как непластичные (рис. 10).

В целом, прочность на изгиб и прочность на растяжение зависят в первую очередь от содержания Ti, с повышением доли которого показатели прочности увеличиваются. Присутствие  $\sigma$ -фазы, вероятно, негативно влияет на прочность. Например, показатели прочности на изгиб и растяжение в образцах сплава  $\text{CoCrFeNiTi}_{12(\text{TiH}_2)}$ , содержащего 1%  $\sigma$ -фазы, в 1.4 раза выше, чем у образцов сплава  $\text{CoCrFeNiTi}_{12}$ , содержащего 23.8%  $\sigma$ -фазы, но меньше, чем у образцов  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$ , в которых  $\sigma$ -фаза отсутствует (табл. 3, 4). Показатели прочности образцов, изготовленных с использованием порошка металлического Ti, оказались меньше, чем у образцов, изготовленных с использованием  $\text{TiH}_2$ . В то же время количество  $\sigma$ -фазы в образцах первой группы, содержащих 8 и 12% Ti, значительно превышало таковое в соответствующих образцах второй группы. Это подтверждает отрицательное влияние  $\sigma$ -фазы на показатели прочности. Однако нужно отметить, что образцы из двух групп, содержащие 4% Ti, также отличались по прочности, но не имели в

своем составе  $\sigma$ -фазы (табл. 3, 4). Можно предположить, что оксидные и карбидные включения, в большем количестве содержащиеся в компактах, изготовленных из порошка металлического Ti, оказывают негативное влияние на показатели прочности. Использование TiH<sub>2</sub> способствует получению сплавов, очищенных от кислорода и других примесей и имеющих повышенные механические свойства [43].

Показатели твердости и плотности всех образцов коррелируют с долей Ti, в то время как зависимость от содержания  $\sigma$ -фазы не наблюдается. Средние значения твердости и плотности имеют наилучшие показатели у образцов CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>. Они составляют 80 HRA и 7.49 г/см<sup>3</sup>, соответственно (табл. 4). Таким образом, значения твердости сплавов CoCrFeNiTi, изготовленных с использованием 12% металлического Ti по порошковой технологии (в данном исследовании) и методом дуговой плавки [32], совпадают, тогда как порошковый сплав CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub> имеет более высокую твердость. Все компакты имеют низкую пластичность (относительное удлинение при разрыве <0.5%), что, очевидно, не связано с наличием  $\sigma$ -фазы, но, вероятно, является следствием значительного количества оксинитридных включений. Результаты испытаний механических свойств ВЭС Co—Cr—Fe—Ni—Ti показали, что сплавы, изготовленные с добавлением TiH<sub>2</sub>, имеют лучшие прочностные характеристики, а также показатели твердости и плотности, по сравнению со сплавами, полученными с использованием металлического порошка Ti.

Зависимости коэффициента трения от пробега указывают на то, что образцы характеризуются нестабильным коэффициентом трения (табл. 5, рис. 11). Это, вероятно, связано с выкрашиванием отдельных частиц оксинитридных включений, содержащихся в структуре образцов, что можно наблюдать на 2D- и 3D-изображениях профилей дорожек износа (рис. 11б).

Установлено, что приведенный износ образцов, изготовленных с использованием порошка

металлического титана, оказался меньше, чем у образцов, изготовленных с использованием TiH<sub>2</sub>.

Сопоставляя полученные данные с фазовым составом образцов можно предположить, что негативное влияние на износостойкость оказывает не интермераллическая  $\sigma$ -фаза, а оксинитридная Ti(O,N)-фаза. Действительно, наибольшее значение приведенного износа наблюдалось для сплава CoCrFeNiTi<sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>, содержащего 4.8% фазы Ti(O,N) и всего лишь 1%  $\sigma$ -фазы.

В то же время наименьшее значение приведенного износа наблюдалось для сплава CoCrFeNiTi<sub>12</sub>, содержащего всего 2.2% оксинитридной фазы Ti(O,N) и максимальное количество  $\sigma$ -фазы — 23.8% (см. табл. 3, 5). Хотя сплавы, изготовленные с использованием TiH<sub>2</sub>, в целом содержат меньше кислорода, повышенное содержание оксинитридной фазы в них объясняется присутствием значительного количества азота в границах сферических включений, в большом количестве распределенных в объеме образцов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

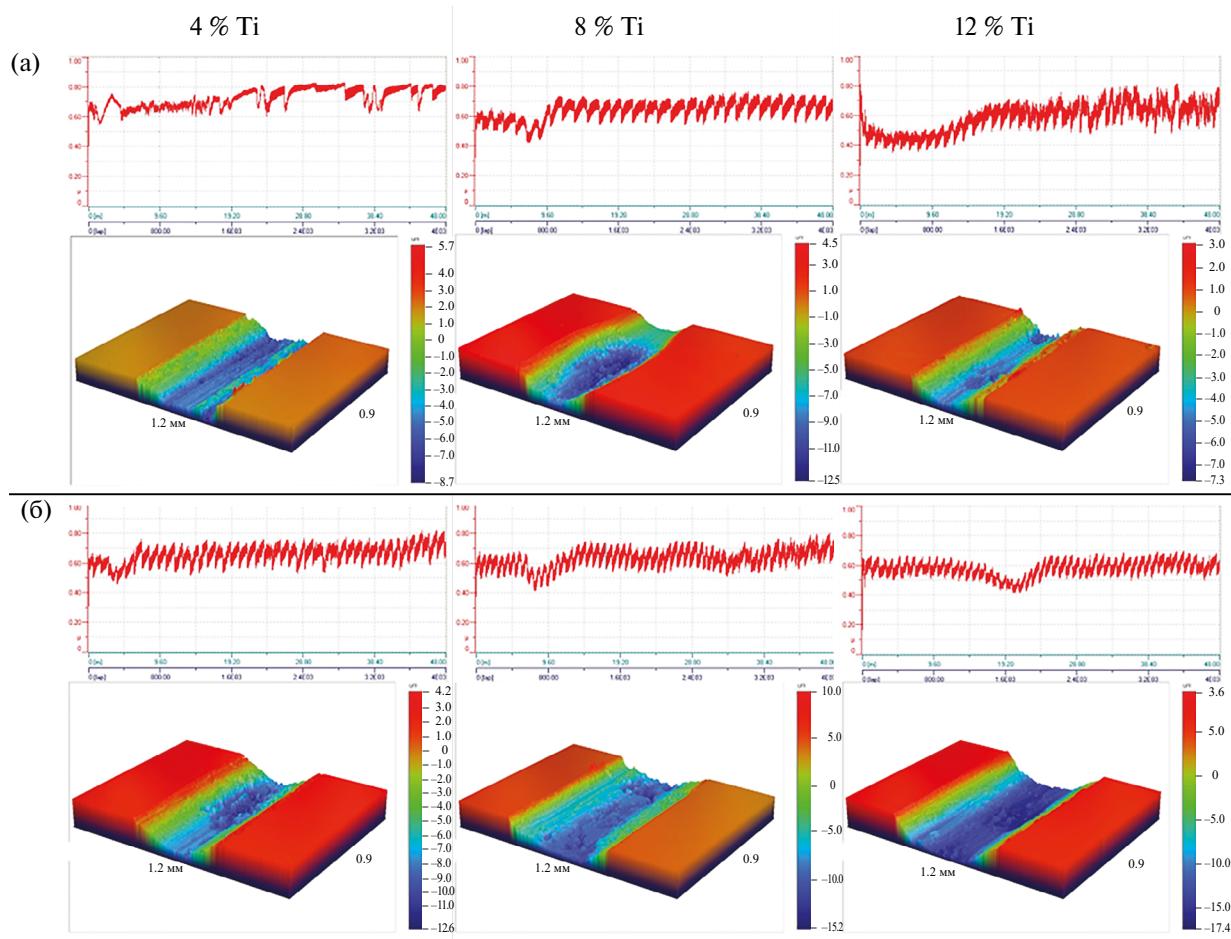
Исследовано влияние продолжительности МЛ (15, 30, 45, 60 мин), содержания Ti (4, 8, 12 ат.%) и способа его введения (в виде металлического порошка Ti или порошка TiH<sub>2</sub>) на микроструктуру, распределение элементов, фазовый состав и механические свойства ВЭС системы Co—Cr—Fe—Ni—Ti.

1) Показано, что за 30 мин МЛ структура порошковых смесей достигает высокой степени однородности и содержит ОЦК- и ГЦК-фазы в количестве 43% и 57% соответственно в порошковой композиции CoCrFeNiTi<sub>8</sub>. В процессе последующего ГП происходит дальнейшая гомогенизация структуры и повышение содержания ГЦК-фазы до 99.6% в компакте CoCrFeNiTi<sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub>.

2) В группе сплавов, изготовленных с использованием металлического порошка Ti, с увеличением концентрации этого элемента повышаются прочность, твердость, плотность, а также износостойкость, и снижается хрупкость.

Таблица 5. Трибологические характеристики исследуемых сплавов

Образец	Приведенный износ образца/контртела, 10 <sup>-4</sup> ·мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Коэффициент трения	
		Средний	Конечный
CoCrFeNiTi <sub>4</sub>	1.68/0.07	0.74	0.80
CoCrFeNiTi <sub>8</sub>	1.83/0.07	0.62	0.65
CoCrFeNiTi <sub>12</sub>	1.25/0.05	0.57	0.72
CoCrFeNiTi <sub>4(TiH<sub>2</sub>)</sub>	1.86/0.09	0.64	0.67
CoCrFeNiTi <sub>8(TiH<sub>2</sub>)</sub>	3.67/0.08	0.61	0.71
CoCrFeNiTi <sub>12(TiH<sub>2</sub>)</sub>	5.66/0.07	0.59	0.62



**Рис. 11.** Кривые силы трения и топография дорожек износа для образцов, содержащих 4, 8, 12% Ti. Исходная порошковая смесь содержала Ti в виде металлического порошка (а) или в виде  $\text{TiH}_2$  (б).

3) Твердость, плотность и прочность сплавов, изготовленных с использованием 4, 8 и 12 % Ti в составе  $\text{TiH}_2$ , выше, чем у соответствующих аналогов, изготовленных с использованием 4, 8 и 12 % металлического порошка Ti. Оптимальная комбинация механических свойств достигнута в образце  $\text{CoCrFeNiTi}_{8(\text{TiH}_2)}$ : твердость 74 HRA, предел прочности на растяжение и изгиб 690 и 1255 МПа, соответственно. Для дальнейшего повышения механических свойств ВЭС Co—Cr—Fe—Ni—Ti, изготовленных по порошковой технологии, необходима оптимизация содержания  $\sigma$ -фазы и снижение содержания оксинитридной фазы, что может быть достигнуто как корректировкой состава, так и усовершенствованием режимов механического легирования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда за счет гранта № 22-79-10144, <https://rscf.ru/project/22-79-10144/>.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // Nat. Rev. Mater. 2019. V. 4. P. 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
2. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
3. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
4. Otto F., Dlouhý 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. 2013. V. 61. № 15. P. 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
5. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equi-

- atomic high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. № 7. P. 2628–2638.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
6. *Ma D., Yao M., Pradeep K.G., Tasan C.C., Springer H., Raabe D.* Phase stability of non-equiautomic CoCrFeMnNi high entropy alloys // *Acta Mater.* 2015. V. 98. P. 288–296.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.030>
7. *Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O.* A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // *Science.* 2014. V. 345. № 6201. P. 1153–8.  
<https://doi.org/10.1126/science.1254581>
8. *Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P.* Temperature dependence of the mechanical properties of equiautomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures // *Acta Mater.* 2014. V. 81. P. 428–441.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
9. *Laurent-Brocq M., Akhatova A., Perrière L., Chebini S., Sauvage X., Leroy E., Champion Y.* Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy // *Acta Mater.* 2015. V. 88. P. 355–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068>
10. *Haas S., Mosbacher M., Senkov O.N., Feuerbacher M., Freudenberger J., Gezgin S., Völk R., Glatzel U.* Entropy determination of single-phase high entropy alloys with different crystal structures over a wide temperature range // *Entropy (Basel).* 2018. V. 20. № 9. P. 654.  
<https://doi.org/10.3390/e20090654>
11. *Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K.* Refractory high-entropy alloys // *Intermetallics.* 2010. V. 18. № 9. P. 1758–1765.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
12. *Senkov O.N., Semiatin S.L.* Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 1110–1123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.209>
13. *Sheikh S., Shafeie S., Hu Q., Ahlström J., Persson C., Veselý J., Zýka J., Klement U., Guo S.* Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 120. P. 164902.  
<https://doi.org/10.1063/1.4966659>
14. *Feuerbacher M., Heidelmann M., Thomas C.* Hexagonal high-entropy alloys // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 3. № 1. P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.951493>
15. *Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K., Zhang W.* High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams // *JOM.* 2014. V. 66. P. 1984–1992.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>
16. *Zhao Y.J., Qiao J.W., Ma S.G., Gao M.C., Yang H.J., Chen M.W., Zhang Y.* A hexagonal close-packed high-entropy alloy: the effect of entropy // *Mater. Des.* 2016. V. 96. P. 10–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.149>
17. *Qiao J.W., Bao M.L., Zhao Y.J., Yang H.J., Wu Y.C., Zhang Y., Hawk J.A., Gao M.C.* Rare-earth high-entropy alloys with hexagonal close-packed structure // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. P. 195101.  
<https://doi.org/10.1063/1.5051514>
18. *Lilensten L., Couzinié J.P., Perrière L., Bourgon J., Emery N., Guillot I.* New structure in refractory high-entropy alloys // *Mater. Lett.* 2014. V. 132. P. 123–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.064>
19. *Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., Chen S.K.* High-entropy alloys — a new era of exploitation // *MSF.* 2007. V. 560. P. 1–9.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.560.1>
20. *Ma D., Grabowski B., Körmann F., Neugebauer J., Raabe D.* Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one // *Acta Mater.* 2015. V. 100. P. 90–97.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.050>
21. *Poletti M.G., Battezzati L.* Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // *Acta Mater.* 2014. V. 75. P. 297–306.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.04.033>
22. *Li Z., Raabe D.* Strong and ductile non-equiautomic high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties // *JOM.* 2017. V. 69. P. 2099–2106.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2540-2>
23. *Joseph J., Stanford N., Hodgson P., Fabijanic D.M.* Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC AlxCrFeNi high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 726. P. 885–895.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.067>
24. *Wang X.F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G.L.* Novel microstructure and properties of multicomponent Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Tix alloys // *Intermetallics.* 2007. V. 15. № 3. P. 357–362.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005>
25. *He J.Y., Liu 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 Mater.* 2014. V. 62. P. 105–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.037>
26. *Zhou Y.J., Zhang Y., Wang Y.L., Chen G.L.* Solid solution alloys of AlCoCrFeNi-Tix with excellent room-temperature mechanical properties // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 181904.  
<https://doi.org/10.1063/1.2734517>
27. *Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z.* Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 498. № 1–2. P. 482–486.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.025>
28. *Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Oleynik E.E., Tortika A.S., Senkov O.N.* Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiVx high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 628. P. 170–185.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.157>
29. *Рогачев А.С.* Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // *ФММ.* 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
30. *Qi Y., Cao T., Zong H., Wu Y., He L., Ding X., Jiang F., Jin S., Sha G., Sun J.* Enhancement of strength-ductility balance of heavy Ti and Al alloyed FeCoNiCr high-entropy alloys via boron doping // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 75. P. 154–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.023>

31. *Tong Y., Chen D., Han B., Wang J., Feng R., Yang T., Zhao C., Zhao Y.L., Guo W., Shimizu Y., Liu C.T., Liaw P.K., Inoue K., Nagai Y., Hu A., Kai J.J.* Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened FeCoNiCrTi0.2 high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures // *Acta Mater.* 2019. V. 165. P. 228–240.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
32. *Shun T.-T., Chang L.-Y., Shiu M.-H.* Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi<sub>x</sub> alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2012. V. 556. P. 170–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.06.075>
33. *Chand S., Rana N.K., Rakha K., Reza S., Batra U.* Synthesis and characterization of CoCrFe-Ni1.75-xTi0.25+x high entropy alloy // *Mater. Today Proc.* 2022. V. 62, № 14. P. 7540–7546.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.344>
34. *Li X., Li Z., Wu Z., Zhao S., Zhang W., Bei H., Gao Y.* Strengthening in Al-, Mo- or Ti-doped CoCrFeNi high entropy alloys: A parallel comparison // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. V. 94. P. 264–274.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.060>
35. *Hedya S., Mohamed L., Gaber G., Elkady O., Megahed H., Abolkassem S.* Effect of Si/Ti additions on physico-mechanical and chemical properties of FeNiCrCo high entropy alloys manufactured by powder metallurgy technique // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2022. V. 32, № 8. P. 2648–2664.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65973-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65973-9)
36. *Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А., Моксон В.С., Дузь В.А.* Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения // *Наука и инновации.* 2005. Т. 1. № 2. С. 44–57.
37. *Ma Q.* Cold compaction and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or preform fabrication // *Int. J. Powder Metall.* 2010. V. 46, № 5. P. 29–43.  
<https://doi.org/10.18307/2010.0104>
38. *Ивасишин О.М., Бондарчук О.Б., Гуменяк М.М., Саввакин Д.Г.* Поверхностные явления при нагревании порошка гидрида титана // *Физика и химия твердого тела.* 2011. Т. 12. № 4. С. 900–907.
39. *Collins T.J.* ImageJ for microscopy // *BioTechniques.* 2007. V. 43. 1 Suppl. P. 25–30.  
<https://doi.org/10.2144/000112517>
40. *Bendo Demetrio K.* Cryomilling and spark plasma sintering of 2024 aluminium alloy. 2011. PhD thesis, University of Trento.
41. *Cao M.Z., Zuo Y., He B.B., Liang Z.Y.* Suppressing  $\sigma$  phase formation by rapid solidification to prevent embrittlement in a low-cost aged medium-entropy alloy // *J. Mater. Res. Technol.* 2023. V. 27. P. 5669–5680.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.055>
42. *Lee J., Kim I., Kimura A.* Application of small punch test to evaluate sigma-phase embrittlement of pressure vessel cladding material // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2003. V. 40, № 9. P. 664–671.  
<https://doi.org/10.1080/18811248.2003.9715404>
43. *Hsu C.-Y., Juan C.-C., Chen S.-T., Sheu T.-S., Yeh J.-W., Chen S.-K.* Phase diagrams of high-entropy alloy system Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni // *JOM.* 2013. V. 65, № 12. P. 1829–1839.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0773-2>
44. *Chuang M.-H., Tsai M.-H., Tsai C.-W., Yang N.-H., Chang S.-Y., Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J.* Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of Al0.3CrFe1.5MnNi0.5 multi-component alloy // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 551. P. 12–18.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.09.133>

## EFFECT OF MECHANICAL ALLOYING MODES ON THE MICROSTRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND MECHANICAL PROPERTIES OF POWDER HIGH-ENTROPY Co–Cr–Fe–Ni–Ti ALLOYS

M. A. Berezin<sup>1,\*</sup>, A. A. Zaitsev<sup>1</sup>, B. Yu. Romanenko<sup>1</sup>, and P. A. Loginov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Research Technological University MISiS, Moscow, 119049 Russia*

*\*e-mail: berezinmaximus@gmail.com*

The influence of the duration of mechanical alloying (15, 30, 45, and 60 min), the Ti content (4, 8, and 12 at %), and the method of its adding (in the form of Ti metal powder or TiH<sub>2</sub> powder) on the microstructure, phase composition, and mechanical properties of Co–Cr–Fe–Ni–Ti high-entropy alloys (HEAs) manufactured by powder technology has been studied. It has been established that the structure of powder mixtures attains a high degree of homogeneity within 30 min of mechanical alloying and contains 43 and 57% of BCC and FCC phases, respectively. In the process of subsequent hot pressing, the structure is further homogenized, and the FCC phase content increases, reaching 99% in the alloys manufactured with TiH<sub>2</sub>. The optimal combination of mechanical properties is attained in the CoCrFeNiTi : the hardness is 74 HRA, and the ultimate tensile and bending strength are 690 and 1255 MPa, respectively. In the group of alloys made with Ti metal powder, the strength, hardness, density, and wear resistance grow, and brittleness decreases. To further improve the mechanical properties of Co–Cr–Fe–Ni–Ti HEAs manufactured using powder technology, it is necessary to optimize the  $\sigma$ -phase content and decrease the oxynitride phase content, which can be achieved both by adjusting the composition and by improving the modes of mechanical alloying.

**Keywords:** high-entropy alloy, powder metallurgy, mechanical alloying, titanium hydride,  $\sigma$ -phase, microstructure evolution, mechanical properties