## Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrZrMnNi, полученных вакуумно-индукционной плавкой, с разным содержанием Zr и Mn

*Коновалов Сергей Валерьевич*\*<sup>1,2,3</sup>, доктор технических наук, профессор,

проректор по научной и инновационной деятельности

*Дробышев Владислав Константинович*<sup>1,4</sup>, аспирант кафедры обработки металлов давлением и материаловедения EBPA3 3CMK, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений *Панченко Ирина Алексеевна*<sup>1,5</sup>, кандидат технических наук, доцент кафедры менеджмента качества и инноваций,

заведующий лабораторией электронной микроскопии и обработки изображений

*Ли Хайсинь*<sup>2,6</sup>, кандидат наук, доцент Научно-исследовательского института в Яньтае

<sup>1</sup>Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк (Россия)

<sup>2</sup>Харбинский инженерный университет, Яньтай (Китай)

\*E-mail: konovalov@sibsiu.ru

<sup>3</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-4809-8660</u> <sup>4</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-1532-9226</u> <sup>5</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-1631-9644</u> <sup>6</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-3444-115X</u>

Поступила в редакцию 29.11.2024

Пересмотрена 30.01.2025

Принята к публикации 19.02.2025

Аннотация: Изучены механические свойства и микроструктура высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) системы CoCrZrMnNi, полученных вакуумно-индукционной плавкой, в зависимости от изменения содержания Zr и Mn. Оценивается влияние процентного содержания Zr и Mn на микроструктуру и механические свойства (модуль Юнга, нанотвердость, микротвердость) ВЭС системы CoCrZrMnNi. Изучена связь варьирования процентного содержания Zr и Mn с изменением размера зерен и механических свойств ВЭС. Исследования структуры, химического состава и распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов выполнены с использованием сканирующей электронной микроскопии. Методами сканирующей электронной микроскопии продемонстрировано, что в сплавах CoCrZrMnNi при увеличении содержания циркония и уменьшении содержания марганца ближе к эквиатомному составу структура материала становилась более однородной. Изменение процентного содержания циркония с 8 до 28 ат. % способствовало уменьшению зерна с 30 до 5 мкм и более однородному элементному распределению. Сплав Со<sub>19.8</sub>Сr<sub>17.5</sub>Zr<sub>15.3</sub>Mn<sub>27.7</sub>Ni<sub>19.7</sub> в ходе инструментального индентирования с нагрузкой на индентор 50 мН продемонстрировал наибольшее значение нанотвердости (10 ГПа) и модуля Юнга (161 ГПа). Сплав Co<sub>20,4</sub>Cr<sub>18,0</sub>Zr<sub>7.9</sub>Mn<sub>33,3</sub>Ni<sub>20,3</sub> обладает наименьшими параметрами нанотвердости, модуля Юнга, микротвердости среди других сплавов, что может быть связано с крупнозернистой структурой с размером зерна до 30 мкм. По мере увеличения нагрузки на индентор до 5 Н микротвердость сплава Co<sub>19.8</sub>Cr<sub>17.5</sub>Zr<sub>15.3</sub>Mn<sub>27.7</sub>Ni<sub>19.7</sub> снижалась по сравнению со сплавом Co<sub>18.7</sub>Cr<sub>16.5</sub>Zr<sub>28.9</sub>Mn<sub>17.4</sub>Ni<sub>18.6</sub>, что может указывать на более универсальные механические свойства сплавов с эквиатомным содержанием циркония.

*Ключевые слова:* структура; механические свойства; высокоэнтропийный сплав; вакуумная индукционная плавка; сканирующая электронная микроскопия; модуль Юнга; нанотвердость; микротвердость.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-00015, <u>https://rscf.ru/project/23-49-00015/</u>.

Для цитирования: Коновалов С.В., Дробышев В.К., Панченко И.А., Ли Хайсинь. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrZrMnNi, полученных вакуумно-индукционной плавкой, с разным содержанием Zr и Mn // Frontier Materials & Technologies. 2025. № 1. С. 21–34. DOI: 10.18323/2782-4039-2025-1-71-2.

#### введение

Новый класс металлических материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), обладающие необходимыми физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, – представляет собой материалы, состоящие из пяти и более элементов в равных или близких концентрациях [1–3]. Увеличение числа элементов повышает взаимную растворимость, облегчая образование однофазного твердого раствора [4]. Некоторые перспективные технологические особенности ВЭС включают высокую твердость [5], хорошую износостойкость [6], отличную прочность как при высоких, так и при низких температурах [7; 8] и хорошую стойкость к окислению и коррозии [9; 10]. Уникальные характеристики данных сплавов обусловлены внутренними свойствами многокомпонентного твердого раствора, такими как искаженная структура решетки [11], эффект коктейля [12], вялая диффузия [5] и наномасштабное двойникование [9].

© Коновалов С.В., Дробышев В.К., Панченко И.А., Ли Хайсинь, 2025

Среди ВЭС всесторонне исследованным и перспективным материалом является эквиатомный состав CoCrFeMnNi, получивший название сплав Кантора [13]. Хотя данный материал имеет мультикомпонентную химическую структуру, он образует однофазный твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой [14]. Благодаря данной структуре материал демонстрирует высокую пластичность при комнатной температуре с относительным удлинением до разрушения ~71 %. Однако ключевым недостатком сплава Кантора остаются сравнительно низкие значения предела текучести ≈220 МПа и прочности при растяжении ≈491 МПа, что существенно сужает область их практического применения [15]. В связи с этим актуальной задачей при разработке ВЭС данной системы является поиск методов улучшения прочностных характеристик без компромисса в виде снижения пластичности.

В последние годы большая работа сосредоточена на разработке новых композиций ВЭС с хорошими механическими характеристиками [16]. Перспективным направлением улучшения механических и функциональных свойств сплавов является легирование хорошо изученными элементами, например, путем добавления циркония [17]. Легирование цирконием уже исследовалось для повышения механических свойств как легких сплавов [18], так и сталей [19], но еще не было изучено влияние циркония на механические свойства высокоэнтропийных сплавов Кантора с содержанием Zr до 30 ат. %. Ожидаемый механизм упрочнения, связанный с модификациями Zr в ВЭС, - это закрепление дислокаций, которое может быть вызвано сильным искажением решетки. Это искажение, в свою очередь, может быть вызвано дефектами замещения, вакансиями или несоответствием фаз [20]. На основе изучения сплава системы CoCrFeNiZr в работе [17] говорится о влиянии циркония на изменение микроструктуры сплава, но не исследуется зависимость изменения механических свойств и структуры при увеличении содержания циркония при одновременном снижении содержания другого компонента.

В текущем исследовании изучаются три композиции высокоэнтропийных сплавов системы CoCrZrMnNi с изменением концентрации циркония и марганца в сплаве от ≈5 до ≈30 ат. %.

Цель исследования – детальное изучение микроструктуры и однородности распределения элементов в полученных сплавах в зависимости от повышения содержания Zr при одновременном снижении Mn; анализ влияния добавки циркония на изменение микротвердости, нанотвердости, модуля Юнга сплавов системы CoCrZrMnNi и подбор композиции с оптимальными механическими свойствами.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе были исследованы ВЭС в литом состоянии на основе системы CoCrZrMnNi, полученные методом вакуумной индукционной плавки, с различным содержанием циркония и марганца (таблица 1).

Из полученных слитков вырезались образцы на электроэрозионном станке струйного типа ДК7732 М11. С целью получения качественной поверхности микрошлифа для проведения исследований, при шлифовании последовательно переходили от одной шкурки к другой с непрерывно уменьшающимися размерами абразивных частиц и дальнейшей полировкой образца с использованием специального сукна и пасты. Для выявления микроструктуры образцов проводилось травление в реактиве, состоящем из HNO<sub>3</sub> и HCl в соотношении 1:3, время травления составило 10–30 с.

Структуру и элементный состав образцов изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (прибор КҮКҮ ЕМ-6900 (Китай), оснащенный энергодисперсионным анализатором Oxford Xplore (Великобритания)) с ускоряющим напряжением 30 кВ, током накала 2,20 А и током эмиссии 150·10<sup>-6</sup> А. Методом сканирования вдоль линии с использованием микрорентгеноспектрального анализа было получено распределение интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов для определения концентрационной неоднородности сплавов. Данный анализ проводился на протравленных участках протяженностью от 80 до 600 мкм.

Исследование микротвердости было проведено с помощью микротвердомера HVS-1000А. Нагрузка была постоянной для всех режимов обработки и составляла 5 Н. Измерение нанотвердости и модуля упругости проводилось с помощью нанотвердомера «НаноСкан-4D». Метод измерения – вдавливание алмазной пирамиды (индентора) с регистрацией силы и глубины нагружения и последующим расчетом твердости и модуля упругости в соответствии с ГОСТ 8.748-2011 (ISO 14577). Параметры процедуры измерения: индентор – трехгранная пирамида типа Берковича; время нагружения – 10 с; время разгружения – 10 с; время поддержания максимальной нагрузки – 10 с; прикладываемая нагрузка – 50 мН.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроструктура литого ВЭС Со19,8Сr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7, полученного методом вакуумно-индукционного переплава, представленная на рис. 1, демонстрирует дендритную структуру. Распределение Со. Сг. Zr. Mn. Ni было выявлено методами картирования. По данным проведенного микрорентгеноспектрального анализа в междендритной (рис. 1, спектры 1, 2) и дендритной области (рис. 1, спектры 3, 4) сплава Со<sub>19.8</sub>Сr<sub>17.5</sub>Zr<sub>15.3</sub>Mn<sub>27.7</sub>Ni<sub>19.7</sub> установлено содержание элементов, представленное в таблице 2. Дендритная область обогащена содержанием хрома и марганца, достигающим 42 и 29 ат. % соответственно, но обеднена содержанием циркония (≈1 ат. %). Размер зерна дендритных «островков», обогащенных хромом, составил 30 мкм. На основе распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов, представленного на рис. 2, можно сделать выводы о неоднородном распределении атомов хрома, марганца и циркония.

В сплаве с содержанием Zr 7,9 % и Mn 33,3 % выявлено квазиоднородное распределение марганца, кобальта и никеля (рис. 3). Остальные элементы Zr и Cr демонстрируют крупномасштабные неоднородности. Дендриты состоят из эквимолярного твердого раствора Mn, Cr, Ni (рис. 3, спектры 2–4) причем абсолютное количество каждого компонента немного выше номинального. Цирконий в основном сосредоточен в междендритных областях (рис. 3, спектр 1, таблица 3), эти области также обогащены Ni и обеднены Cr. Междендритная фаза сплава без Zr содержит зерна, состоящие из Mn и Cr. На основе графика (рис. 4) можно сделать

<b>Таблица 1.</b> Химический состав исследуемых образцов высокоэнтропийных сплавов в литом состоянии
на основе системы CoCrZrMnNi, полученных методом вакуумной индукционной плавки
<b>Table 1.</b> Chemical composition of the studied samples of as-cast high-entropy alloys based
on the CoCrZrMnNi system produced by the method of vacuum-induction melting

Со, ат. %	Сг, ат. %	Zr, ат. %	Мп, ат. %	Ni, ат. %
19,8	17,5	15,3	27,7	19,7
20,4	18,0	7,9	33,3	20,3
18,7	16,5	28,9	17,4	18,6





**Рис. 1.** Элементное картирование сплава C019,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7.1-4 – участки микрорентгеноспектрального сканирования.Стрелками показаны области замеряемых дендритов по диаметруFig. 1. Elemental mapping of the C019,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7 alloy.1-4 are sections of X-ray spectral microscanning. The arrows indicate the areas of dendrites measured in diameter

1

50 µm

50 µm

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа ВЭС по спектрам, представленного на рис. 1 Table 2. The results of X-ray spectral microanalysis of the HEA presented in Fig. 1

C	Элемент, ат. %						
Спектр	Cr	Mn	Zr	Со	Ni	0	
1	10,27	25,29	16,26	25,43	22,75	-	
2	39,21	26,94	0,92	15,83	9,64	7,45	
3	42,33	29,06	1,00	17,16	10,44	_	
4	33,63	29,45	4,08	18,96	13,88	_	



**Рис. 2.** Анализ концентрационной неоднородности сплава Co<sub>19,8</sub>Cr<sub>17,5</sub>Zr<sub>15,3</sub>Mn<sub>27,7</sub>Ni<sub>19,7</sub> вдоль линии протяженностью 600 мкм **Fig. 2.** Analysis of concentration heterogeneity of the Co<sub>19,8</sub>Cr<sub>17,5</sub>Zr<sub>15,3</sub>Mn<sub>27,7</sub>Ni<sub>19,7</sub> alloy a line length of 600 µm

выводы об образовании двух соединений на участках 16–36 мкм и 56–68 мкм. В этих областях концентрация марганца и никеля изменяется от 6 до 46 ат. %.

Анализ изображений, полученных с помощью СЭМ, демонстрирует наличие продолговатых зерен в микроструктуре сплава (рис. 5, спектр 1). Несмотря на то, что полученный высокоэнтропийный сплав имеет неэквиатомное соотношение элементов, среди которых Zr является преобладающим (рис. 5, спектр 1), его содержание в различных участках снижается до 3 ат. % (рис. 5, спектр 2) одновременно с повышением содержания Mn (30 ат. %) и Ni (32 ат. %). Элементное картирование продемонстрировало однородное распределение никеля, марганца, кобальта (рис. 5, спектр 3). Анализ микроструктуры, выполненный с помощью СЭМ и встроенного ЭДС детектора, подтвердил неоднородное распределение циркония и хрома (таблица 4), а также образование глобулярных включений, содержащих Zr (рис. 5).



**Рис. 3.** Элементное картирование сплава Co<sub>20,4</sub>Cr<sub>18,0</sub>Zr<sub>7,9</sub>Mn<sub>33,3</sub>Ni<sub>20,3</sub>. 1–4 – участки микрорентгеноспектрального сканирования **Fig. 3.** Elemental mapping of the Co<sub>20,4</sub>Cr<sub>18,0</sub>Zr<sub>7,9</sub>Mn<sub>33,3</sub>Ni<sub>20,3</sub> alloy. 1–4 are sections of X-ray spectral microscanning

аблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа ВЭС по спектрам, представленного на рис	. 3
Table 3. The results of X-ray spectral microanalysis of the HEA presented in Fig	. 3

Crown	Элемент, ат. %					
Chekip	Cr	Mn	Zr	Со	Ni	
1	5,98	26,24	14,00	20,65	33,14	
2	45,92	21,78	1,00	21,75	10,55	
3	16,33	40,62	1,46	17,69	23,91	
4	45,92	21,78	1,00	21,75	10,55	



**Рис. 4.** Определение концентрационной неоднородности сплава Со<sub>20,4</sub>Сr<sub>18,0</sub>Zr<sub>7,9</sub>Mn<sub>33,3</sub>Ni<sub>20,3</sub> вдоль линии протяженностью 90 мкм

Fig. 4. Determination of concentration heterogeneity of the Co20.4Cr18.0Zr7.9Mn33.3Ni20.3 alloy a line length of 90 µm

C	Элемент, ат. %					
Спектр	Cr	Mn	Zr	Со	Ni	
1	18,31	16,27	24,26	23,21	17,95	
2	10,74	30,21	3,87	23,18	32,00	
3	12,76	22,28	19,65	20,98	24,32	

Таблица 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа ВЭС по спектрам, представленного на рис. 5 Table 4. The results of X-ray spectral microanalysis of the HEA presented in Fig. 5

На основе распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов, представленного на рис. 6, можно сделать выводы о неоднородном распределении атомов хрома, марганца и циркония. Размер участков неоднородного распределения элементов составляет до 10 мкм (рис. 6).

Изменение нанотвердости, микротвердости в сплавах CoCrZrMnNi по мере увеличения содержания циркония и уменьшения содержания марганца распределено нелинейно. Так, в сплаве Co<sub>19,8</sub>Cr<sub>17,5</sub>Zr<sub>15,3</sub>Mn<sub>27,7</sub>Ni<sub>19,7</sub> значения нанотвердости, полученные в междендритной фазе, обогащенной цирконием, составило 11 ГПа, что выше по

сравнению с измерениями, проведенными в дендритной области, равными 9 ГПа. Данные значения нанотвердости являются лучшими среди остальных исследуемых сплавов. При увеличении нагрузки на индентор с 50 мН до 5 Н микротвердость Со<sub>19,8</sub>Сr<sub>17,5</sub>Zr<sub>15,3</sub>Mn<sub>27,7</sub>Ni<sub>19,7</sub> снижается по сравнению со сплавом Со<sub>18,7</sub>Сr<sub>16,5</sub> Zr<sub>28,9</sub>Mn<sub>17,4</sub>Ni<sub>18,6</sub> на 10 %. В целом тенденция повышения содержания циркония положительно сказывается на увеличении микротвердости материала, изменяющейся от 295 до 553 HV<sub>0,5</sub> (рис. 7, таблица 5). Тем самым сплав с содержанием элементов, близким к эквимолярному Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6, демонстрирует лучшую способность к упрочнению



*Puc. 5.* Элементное картирование сплава Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6. 1–3 – участки микрорентгеноспектрального сканирования
 *Fig. 5.* Elemental mapping of the Co18.7Cr16.5Zr28.9Mn17.4Ni18.6 alloy. 1–3 are sections of X-ray spectral microscanning

по сравнению со сплавами с номинальным содержанием циркония 7 и 15 %. С механической точки зрения (модуль упругости) сплавы Co20,4Cr18,0Zr7,9Mn33,3Ni20,3 и Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6 мало отличаются, демонстрируя очень похожие значения – 122,73±10,37 и 109±10,41 ГПа соответственно.

Микроструктура сплава CoCrZrMnNi в литом состоянии при неэквимолярном содержании Zr (8 ат. %) и Mn (33 ат. %) (рис. 8 с, 8 d) преимущественно состоит из крупных дендритов с повышенным содержанием хрома – до 46 % (таблица 3). Увеличение содержания циркония в междендритных областях сплава Co<sub>20,4</sub>Cr<sub>18,0</sub>Zr<sub>7,9</sub>Mn<sub>33,3</sub>Ni<sub>20,3</sub> достигало 14 ат. %. С увеличением содержания Zr и уменьшением содержания Mn ближе к эквиатомному составу структура материала становилась более однородной и размер зерна уменьшался с 30 (рис. 8 a, 8 b) до 5 мкм (рис. 8 e, 8 f). Наиболее мелкие дендритные зерна находятся в сплаве  $Co_{18,7}Cr_{16,5}Zr_{28,9}Mn_{17,4}Ni_{18,6}$ , располагаясь от края образца к центру.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 междендритная фаза сплава без Zr содержит небольшие сферические включения (10 мкм в диаметре), состоящие из оксидов Mn и Cr. Образование таких включений ранее было отмечено несколькими авторами. Повидимому, включений трудно избежать при получении материалов, выплавленных в вакуумной индукционной печи [21]. Причиной их присутствия является частичное окисление шихтового материала, о чем свидетельствуют



**Рис. 6.** Определение концентрационной неоднородности сплава Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6 вдоль линии протяженностью 246 мкм

Fig. 6. Determination of concentration heterogeneity of the Co18.7Cr16.5Zr28.9Mn17.4Ni18.6 alloy along a line length of 246 µm

Таблица 5. Изменение механических свойств сплавов CoCrZrMnNi в зависимости от изменения содержания циркония и маргани	ļа
Table 5. Changes in the mechanical properties of CoCrZrMnNi alloys depending on changes in the zirconium and manganese conte	nt

Среднее значение						
Глубина проникновения индентора, нм	Нанотвердость, ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Микротвердость, HV <sub>0,5</sub>			
C019,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7						
425,41±0,28	10,05±1,03	161,67±20,57	484±58			
C020,4Cr18,0Zr7,9Mn33,3Ni20,3						
745,22±43,63	3,48±0,38	122,73±10,37	334±35			
$Co_{18,7}Cr_{16,5}Zr_{28,9}Mn_{17,4}Ni_{18,6}$						
454,30±23,45	8,95±0,83	109,96±10,41	537±57			

данные, представленные в таблице 2, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа.

Возможно, выравнивание дендритных зерен связано с направлением теплового потока во время затвердевания. Во всех исследуемых сплавах отмечено квазиоднородное распределение атомов кобальта при элементном картировании (рис. 1, 3, 5), тем самым

процентное содержание кобальта соответствует номинальному в исследуемых сплавах, что согласуется с данными [22].

Стоит отметить, что микротвердость неэквиатомного сплава (таблица 5)  $Co_{18,7}Cr_{16,5}Zr_{28,9}Mn_{17,4}Ni_{18,6}$  (537±57 HV<sub>0,5</sub>) превосходит значение для состава  $Co_{19,8}Cr_{17,5}Zr_{15,3}Mn_{27,7}Ni_{19,7}$ , близкое к эквиатомному



*Рис. 7.* Оптическое изображение и график разгружения – нагружения инструментального индентирования сплавов CoCrZrMnNi: *a* – Co19,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7; *b* – Co20,4Cr18,0Zr7,9Mn33,3Ni20,3; *c* − Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6 *Fig. 7.* Optical image and loading–unloading graph of instrumental indentation of CoCrZrMnNi alloys: *a* – Co19,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19.7; *b* – Co20,4Cr18,0Zr7,9Mn33,3Ni20,3; *c* − Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18.6



Puc. 8. Микроструктура сплавов CoCrZrMnNi с разным содержанием циркония и марганца:
a, b – СЭМ сплава Co19,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7 с использованием SE и BSE детектора;
c, d – СЭМ сплава Co20,4Cr18,0Zr7,9Mn33,3Ni20,3 с использованием SE и BSE детектора;
e, f – СЭМ сплава Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6 с использованием SE и BSE детектора
Fig. 8. Microstructure of CoCrZrMnNi alloys with different zirconium and manganese contents:
a, b – SEM of the Co19,8Cr17,5Zr15,3Mn27,7Ni19,7 alloy using SE and BSE detector;
c, d – SEM of the Co20,4Cr18,0Zr7,9Mn33,3Ni20,3 alloy using SE and BSE detector;
e, f – SEM of the Co18,7Cr16,5Zr28,9Mn17,4Ni18,6 alloy using SE and BSE detector;

(484±58 HV<sub>0,5</sub>) [29], а наименьшие значения наблюдаются в сплаве с содержанием 7,9 ат. % Zr и 33,3 ат. % Mn. Это может быть связано с более мелкой структурой зерна, достигающей размера около 5 мкм, и более

однородным распределением элементов в сплаве  $Co_{18,7}Cr_{16,5}Zr_{28,9}Mn_{17,4}Ni_{18,6}$  по сравнению со сплавами  $Co_{19,8}Cr_{17,5}Zr_{15,3}Mn_{27,7}Ni_{19,7}$  и  $Co_{20,4}Cr_{18,0}Zr_{7,9}Mn_{33,3}Ni_{20,3}$ . В работе [15] наблюдается похожая закономерность

изменений механических свойств при неэквиатомных концентрациях Fe и Mn, приводящих к увеличению микро- и нанотвердости сплавов системы CoCrFeMnNi.

На электронно-микроскопических изображениях, представленных на рис. 7, присутствуют темные частицы. Это может быть связано с загрязнением материала в основном частицами, поступающими из оксидов металлов во время пробоподготовки с использованием электроэрозионного оборудования струйного типа. Так, в работе [23] наблюдалось похожее явление после фрезерования сплава системы CoCrFeNi.

Изменение содержания циркония и марганца оказывает значительное влияние на нанотвердость, микротвердость, модуль Юнга сплавов системы CoCrZrMnNi, что может привести к различным структурным преобразованиям и механическим характеристикам. Так, в исследовании [16] наблюдался похожий эффект от варьирования процентного содержания Fe и Mn от 5 до 35 ат. %, что приводило к нелинейному изменению прочностных свойств данных материалов, имеющих решающее значение для применения ВЭС в современных конструкционных материалах. Проведенные исследования подтверждают предположение об эффекте упрочнения ВЭС с повышенным содержанием циркония.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Выявлено, что получение высокоэнтропийных сплавов системы CoCrZrMnNi методом вакуумной индукционной плавки способствует получению сплавов с неоднородной структурой и различными механическими свойствами:

1. Увеличение содержания циркония в сплавах CoCrZrMnNi с 8 до 28 ат. % способствовало образованию мелкозернистой структуры и более однородному элементному распределению.

2. Сплав Со<sub>19,8</sub>Сг<sub>17,5</sub>Zг<sub>15,3</sub>Мп<sub>27,7</sub>Ni<sub>19,7</sub> в ходе инструментального индентирования продемонстрировал наибольшее значение нанотвердости (10 ГПа) и модуля Юнга (161 ГПа). В то же время сплав Со<sub>20,4</sub>Сг<sub>18,0</sub>Zг<sub>7,9</sub>Мп<sub>33,3</sub>Ni<sub>20,3</sub> обладает наименьшими механическими свойствами (нанотвердостью, модулем Юнга, микротвердостью) среди других сплавов, что может быть связано с крупнозернистой структурой. По мере увеличения нагрузки на индентор (5 Н) микротвердость сплава Со<sub>19,8</sub>Сг<sub>17,5</sub>Zг<sub>15,3</sub>Mn<sub>27,7</sub>Ni<sub>19,7</sub> снизилась по сравнению со сплавом Со<sub>18,7</sub>Сг<sub>16,5</sub>Zг<sub>28,9</sub>Mn<sub>17,4</sub>Ni<sub>18,6</sub>, что может указывать на более универсальные механические свойства сплавов с содержанием циркония от 20 ат. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pandey V., Seetharam R., Chelladurai H. A comprehensive review: Discussed the effect of high-entropy alloys as reinforcement on metal matrix composite properties, fabrication techniques, and applications // Journal of Alloys and Compounds. 2024. Vol. 1002. Article number 175095. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.175095.
- Zosu S.J., Amaghionyeodiwe C.A., Adedeji K.A. Optimization of high-entropy alloys (HEAS) for lightweight automotive components: Design, fabrication, and performance enhancement // Global Journal of Engineering

and Technology Advances. 2024. Vol. 21. № 1. P. 064–072. DOI: <u>10.30574/gjeta.2024.21.1.0182</u>.

- Ahmadkhaniha D., Zanella C. High Entropy Alloy Deposition from an Aqueous Bath // Meeting abstracts. 2023. Vol. MA2023-02. Article number 1263. DOI: <u>10.1149/ma2023-02201263mtgabs</u>.
- Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // Physics of Metals and Metallography. 2020. Vol. 121. № 8. P. 733–764. DOI: <u>10.1134/S0031918X20080098</u>.
- Kao Yih-Farn, Chen Ting-Jie, Chen Swe-Kai, Yeh Jien-Wei. Microstructure and mechanical property of as-cast, homogenized and deformed Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (0≤x≤2) high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 488. P. 57–64. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2009.08.090</u>.
- 6. Poletti M.G., Fiore G., Gili F., Mangherini D., Battezzati L. Development of a new high entropy alloy for wear resistance: FeCoCrNiW0.3 and FeCoCrNiW0.3 + 5 at. % of C // Materials and Design. 2017. Vol. 115. P. 247–254. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2016.11.027</u>.
- Tabachnikova E.D., Podolskiy A.V., Laktionova M.O., Bereznaia N.A., Tikhonovsky M.A., Tortika A.S. Mechanical properties of the CoCrFeNiMnVx high entropy alloys in temperature range 4.2–300 K // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 698. P. 501–509. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2016.12.154</u>.
- 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. Vol. 345. P. 1153–1158. DOI: <u>10.1126/science.1254581</u>.
- Kim Han-Eol, Kim Jae-Hyun, Jeong Ho-In, Cho Young-Tae, Salem O., Jung Dong-Won, Lee Choon-Man. Effects of Mo Addition on Microstructure and Corrosion Resistance of Cr<sub>25-x</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub>Mo<sub>x</sub> High-Entropy Alloys via Directed Energy Deposition // Micromachines. 2024. Vol. 15. № 10. Article number 1196. DOI: <u>10.3390/mi15101196</u>.
- Нестеров К.М., Фаррахов Р.Г., Аубакирова В.Р., Исламгалиев Р.К., Сиразеева А.Р., Абуайяш А. Термическая стабильность и коррозионная стойкость ультрамелкозернистого высокоэнтропийного сплава Fe<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub> // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 4. С. 81–89. DOI: <u>10.18323/2782-4039-2022-4-81-89</u>.
- Yeh Jien-Wei. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 2013. Vol. 65. P. 1759–1771. DOI: <u>10.1007/s11837-013-0761-6</u>.
- 12. Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Dahmen K.A., Liaw P.K., Zhao Ping Lu. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 61. P. 1–93. DOI: <u>10.1016/j.pmatsci.2013.10.001</u>.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. DOI: <u>10.1016/j.msea.2003.10.257</u>.
- 14. Громов В.Е., Коновалов С.В., Чен С., Ефимов М.О., Панченко И.А., Шляров В.В. Вектор развития улучшения свойств ВЭС Кантора // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2023. № 2. С. 3–12. DOI: <u>10.57070/2304-4497-2023-2(44)-3-12</u>.

- 15. Дробышев В.К., Панченко И.А., Коновалов С.В. Механические свойства и микроструктура сплавов системы CoCrFeMnNi // Ползуновский вестник. 2024. № 2. С. 249–254. DOI: <u>10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.033</u>.
- 16. Panchenko I.A., Drobyshev V.K., Konovalov S.V., Bessonov D.A. Structural Change in Co-Cr-Fe-Mn-Ni Alloys upon Variation in Mn and Fe Concentrations // Technical Physics Letters. 2024. № 7. DOI: 10.1134/S1063785024700391.
- Huo Wenyi, Zhou Hui, Fang Feng, Xie Zonghan, Jiang Jianqing. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiZr<sub>x</sub> eutectic high-entropy alloys // Materials and Design. 2017. Vol. 134. P. 226–233. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2017.08.030</u>.
- 18. Полунина А.О., Полунин А.В., Криштал М.М. Влияние добавки наночастиц ZrO<sub>2</sub> в электролит на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> // Frontier Materials & Technologies. 2023. № 4. С. 87–98. DOI: <u>10.18323/2782-4039-2023-4-66-8</u>.
- Xu Haijian, Lu Zheng, Wang Dongmei, Liu Chunming. Microstructure Refinement and Strengthening Mechanisms of a 9Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel by Zirconium Addition // Nuclear Engineering and Technology. 2017. Vol. 49. № 1. P. 178–188. DOI: <u>10.1016/j.net.2017.01.002</u>.
- He J.Y., Wang H., Huang H.L. et al. A precipitationhardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties // Acta Materialia. 2016. Vol. 102. P. 187– 196. DOI: <u>10.1016/j.actamat.2015.08.076</u>.
- Otto F., Hanold N.L., George E.P. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries // Intermetallics. 2014. Vol. 54. P. 39–48. DOI: <u>10.1016/j.intermet.2014.05.014</u>.
- 22. Campari E.G., Casagrande A., Colombini E., Gualtieri M.L., Veronesi P. The effect of Zr addition on melting temperature, microstructure, recrystallization and mechanical properties of a Cantor high entropy alloy // Materials. 2021. Vol. 14. № 20. Article number 5994. DOI: <u>10.3390/ma14205994</u>.
- 23. Moravcik I., Kubicek A., Moravcikova-Gouvea L., Ondrej A., Kana V., Pouchly V., Zadera A., Dlouhy I. The Origins of High-Entropy Alloy Contamination Induced by Mechanical Alloying and Sintering // Metals. 2020. Vol. 10. № 9. Article number 1186. DOI: 10.3390/met10091186.

#### REFERENCES

- Pandey V., Seetharam R., Chelladurai H. A comprehensive review: Discussed the effect of high-entropy alloys as reinforcement on metal matrix composite properties, fabrication techniques, and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, vol. 1002, article number 175095. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2024.175095</u>.
- Zosu S.J., Amaghionyeodiwe C.A., Adedeji K.A. Optimization of high-entropy alloys (HEAS) for lightweight automotive components: Design, fabrication, and performance enhancement. *Global Journal of Engineering*

*and Technology Advances*, 2024, vol. 21, no. 1, pp. 064–072. DOI: <u>10.30574/gjeta.2024.21.1.0182</u>.

- Ahmadkhaniha D., Zanella C. High Entropy Alloy Deposition from an Aqueous Bath. *Meeting abstracts*, 2023, vol. MA2023-02, article number 1263. DOI: <u>10.1149/ma2023-02201263mtgabs</u>.
- Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 2020, vol. 121, no. 8, pp. 733–764. DOI: <u>10.1134/S0031918X20080098</u>.
- Kao Yih-Farn, Chen Ting-Jie, Chen Swe-Kai, Yeh Jien-Wei. Microstructure and mechanical property of as-cast, homogenized and deformed Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (0≤x≤2) highentropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 488, pp. 57–64. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2009.08.090</u>.
- Poletti M.G., Fiore G., Gili F., Mangherini D., Battezzati L. Development of a new high entropy alloy for wear resistance: FeCoCrNiW0.3 and FeCoCrNiW0.3 + + 5 at.% of C. *Materials and Design*, 2017, vol. 115, pp. 247–254. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2016.11.027</u>.
- Tabachnikova E.D., Podolskiy A.V., Laktionova M.O., Bereznaia N.A., Tikhonovsky M.A., Tortika A.S. Mechanical properties of the CoCrFeNiMnVx high entropy alloys in temperature range 4.2–300 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 698, pp. 501–509. DOI: <u>10.1016/j.jallcom.2016.12.154</u>.
- 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, vol. 345, pp. 1153–1158. DOI: <u>10.1126/science.1254581</u>.
- Kim Han-Eol, Kim Jae-Hyun, Jeong Ho-In, Cho Young-Tae, Salem O., Jung Dong-Won, Lee Choon-Man. Effects of Mo Addition on Microstructure and Corrosion Resistance of Cr<sub>25-x</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub>Mo<sub>x</sub> High-Entropy Alloys via Directed Energy Deposition. *Micromachines*, 2024, vol. 15, no. 10, article number 1196. DOI: <u>10.3390/mi15101196</u>.
- Nesterov K.M., Farrakhov R.G., Aubakirova V.R., Islamgaliev R.K., Sirazeeva A.R., Abuayyash A. Thermal stability and corrosion resistance of ultrafinegrained high-entropy Fe<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub> alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2022, no. 4, pp. 81–89. DOI: <u>10.18323/2782-4039-2022-4-81-89</u>.
- Yeh Jien-Wei. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *JOM*, 2013, vol. 65, pp. 1759–1771. DOI: <u>10.1007/s11837-013-0761-6</u>.
- 12. Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Dahmen K.A., Liaw P.K., Zhao Ping Lu. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 61, pp. 1–93. DOI: <u>10.1016/j.pmatsci.2013.10.001</u>.
- Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 375– 377, pp. 213–218. DOI: <u>10.1016/j.msea.2003.10.257</u>.
- Gromov V.E., Konovalov S.V., Chen X., Efimov M.O., Panchenko I.A., Shlyarov V.V. Development vector for enhancement of Cantor HEA properties. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2023, no. 2, pp. 3–12. DOI: <u>10.57070/2304-4497-2023-2(44)-3-12</u>.
- 15. Drobyshev V.K., Panchenko I.A., Konovalov S.V. Mechanical properties and microstructure of alloys

of the CoCrFeMnNi system. *Polzunovskiy vestnik*, 2024, no. 2, pp. 249–254. DOI: <u>10.25712/ASTU.2072-8921.2024.02.033</u>.

- 16. Panchenko I.A., Drobyshev V.K., Konovalov S.V., Bessonov D.A. Structural Change in Co-Cr-Fe-Mn-Ni Alloys upon Variation in Mn and Fe Concentrations. *Technical Physics Letters*, 2024, no. 7. DOI: <u>10.1134/S1063785024700391</u>.
- 17. Huo Wenyi, Zhou Hui, Fang Feng, Xie Zonghan, Jiang Jianqing. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiZr<sub>x</sub> eutectic high-entropy alloys. *Materials and Design*, 2017, vol. 134, pp. 226–233. DOI: <u>10.1016/j.matdes.2017.08.030</u>.
- Polunina A.O., Polunin A.V., Krishtal M.M. The influence of addition of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles to the electrolyte on the structure and anticorrosion properties of oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on the Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> alloy. *Frontier Materials & Technologies*, 2023, no. 4, pp. 87–98. DOI: <u>10.18323/2782-4039-2023-4-66-8</u>.
- 19. Xu Haijian, Lu Zheng, Wang Dongmei, Liu Chunming. Microstructure Refinement and Strengthening Mechanisms of a 9Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel by Zirconium Addition. *Nuclear Engineering and*

*Technology*, 2017, vol. 49, no. 1, pp. 178–188. DOI: <u>10.1016/j.net.2017.01.002</u>.

- He J.Y., Wang H., Huang H.L. et al. A precipitationhardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties. *Acta Materialia*, 2016, vol. 102, pp. 187– 196. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.076.
- Otto F., Hanold N.L., George E.P. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. *Intermetallics*, 2014, vol. 54, pp. 39–48. DOI: <u>10.1016/j.intermet.2014.05.014</u>.
- 22. Campari E.G., Casagrande A., Colombini E., Gualtieri M.L., Veronesi P. The effect of Zr addition on melting temperature, microstructure, recrystallization and mechanical properties of a Cantor high entropy alloy. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 20, article number 5994. DOI: <u>10.3390/ma14205994</u>.
- Moravcik I., Kubicek A., Moravcikova-Gouvea L., Ondrej A., Kana V., Pouchly V., Zadera A., Dlouhy I. The Origins of High-Entropy Alloy Contamination Induced by Mechanical Alloying and Sintering. *Metals*, 2020, vol. 10, no. 9, article number 1186. DOI: <u>10.3390/met10091186</u>.

# Structure and mechanical properties of high-entropy alloys of the CoCrZrMnNi system with different Zr and Mn contents produced by vacuum-induction melting

*Sergey V. Konovalov*<sup>\*1,2,3</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Vice-Rector for Research and Innovation Activities

Vladislav K. Drobyshev<sup>1,4</sup>, postgraduate student of Chair of Metal Forming and Materials Science of EVRAZ ZSMK,

researcher of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing

Irina A. Panchenko<sup>1,5</sup>, PhD (Engineering), assistant professor of Chair of Quality Management and Innovation,

Head of the Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing

Li Haixin<sup>2,6</sup>, PhD, associate professor of Yantai Research Institute

<sup>1</sup>Siberian State Industrial University, Novokuznetsk (Russia)

<sup>2</sup>Harbin Engineering University, Yantai (China)

\*E-mail: konovalov@sibsiu.ru

<sup>3</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0003-4809-8660</u> <sup>4</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-1532-9226</u> <sup>5</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-1631-9644</u> <sup>6</sup>ORCID: <u>https://orcid.org/0000-0002-3444-115X</u>

Received 29.11.2024

Revised 30.01.2025

Accepted 19.02.2025

*Abstract:* The mechanical properties and microstructure of high-entropy alloys (HEA) of the CoCrZrMnNi system produced by vacuum-induction melting are studied depending on the change in the Zr and Mn content. The effect of the Zr and Mn percentage on the microstructure and mechanical properties (Young's modulus, nanohardness, microhardness) of the high-entropy alloys of the CoCrZrMnNi system is estimated. The relationship between varying the percentage of Zr and Mn and changing the grain size and mechanical properties of high-entropy alloys is studied. The structure, chemical composition and distribution of the intensity of characteristic X-ray radiation of atoms are studied using scanning electron microscopy. The study by scanning electron microscopy methods has demonstrated that in CoCrZrMnNi alloys, with an increase in the zirconium content and a decrease in the manganese content closer to the equiatomic composition, the material structure became more homogeneous. Changing the percentage of zirconium from 8 to 28 at. % contributed to the grain size reduction from 30 to 5  $\mu$ m and a more uniform elemental distribution. The Co<sub>19.8</sub>Cr<sub>17.5</sub>Zr<sub>15.3</sub>Mn<sub>27.7</sub>Ni<sub>19.7</sub> alloy demonstrated the highest nanohardness (10 GPa) and Young's modulus (161 GPa) during instrumental indentation with an indenter load of 50 mN. The Co<sub>20.4</sub>Cr<sub>18.0</sub>Zr<sub>7.9</sub>Mn<sub>33.3</sub>Ni<sub>20.3</sub> alloy has the lowest nanohardness, Young's modulus, and microhardness among other alloys, which may be related to the coarse-grained structure with a grain size of up to 30  $\mu$ m. As the indenter load increased to 5 N, the microhardness of the Co<sub>19.8</sub>Cr<sub>17.5</sub>Zr<sub>15.3</sub>Mn<sub>27.7</sub>Ni<sub>19.7</sub> alloy decreased compared

to the  $Co_{18.7}Cr_{16.5}Zr_{28.9}Mn_{17.4}Ni_{18.6}$  alloy, which may indicate more universal mechanical properties of alloys with equiatomic zirconium content.

*Keywords:* structure; mechanical properties; high-entropy alloy; vacuum-induction melting; scanning electron micro-scopy; Young's modulus; nanohardness; microhardness.

Acknowledgments: The study was supported by the grant of the Russian Science Foundation No. 23-49-00015, https://rscf.ru/project/23-49-00015/.

*For citation:* Konovalov S.V., Drobyshev V.K., Panchenko I.A., Li Haixin. Structure and mechanical properties of high-entropy alloys of the CoCrZrMnNi system with different Zr and Mn contents produced by vacuum-induction melting. *Frontier Materials & Technologies*, 2025, no. 1, pp. 21–34. DOI: 10.18323/2782-4039-2025-1-71-2.