

Влияние химического состава на твердорастворное и деформационное упрочнение монокристаллов ГЦК высокоэнтروпийных сплавов

© 2022

Выродова Анна Вячеславовна, аспирант, младший научный сотрудник
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск (Россия)

E-mail: wirodowa@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8326-3575>

Поступила в редакцию 15.07.2021

Принята к публикации 26.11.2021

Аннотация: Характерной особенностью высокоэнтропийных сплавов является высокая прочность при сохранении пластичности, износостойкость, коррозионная стойкость, а также вязкость разрушения при криогенных температурах. В настоящее время наиболее изученным высокоэнтропийным соединением является CoCrFeNiMn. Однако его применение ограничено в высокотемпературной области из-за низких значений уровня деформирующих напряжений на пределе текучести при $T > 296$ К. Одним из известных способов повышения прочности материала является добавление атомов замещения большего атомного радиуса, одними из которых являются Al, Ti, Mo. В работе проведен анализ механического поведения монокристаллов ГЦК высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMn и CoCrFeNiMo (ат. %), ориентированных вдоль [001] направления: исследованы температурная зависимость критических скалывающих напряжений $\tau_{кр}(T)$ в интервале $T = 77–973$ К, тип дислокационной структуры, коэффициент деформационного упрочнения θ_{II} , пластичность и разрушение при $T = 296$ К при деформации растяжением. Показано, что легирование атомами Mo 4 ат. % системы CoCrFeNi (ат. %) приводит к твердорастворному упрочнению, и критические скалывающие напряжения $\tau_{кр}$ увеличиваются во всем исследованном интервале температур. Начало пластической деформации связано со скольжением при всех температурах испытания. При $T = 296$ К в CoCrFeNiMo обнаружена планарная дислокационная структура с плоскими скоплениями дислокаций и дислокационными сетками, тогда как в эквипланном CoCrFeNiMn при данной температуре испытания наблюдается однородное распределение дислокаций в нескольких системах без плоских скоплений. Коэффициент деформационного упрочнения, пластичность, а также уровень напряжений перед разрушением оказываются близкими в [001]-кристаллах высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMo и CoCrFeNiMn, что определяется развитием деформации скольжения одновременно в нескольких системах. Разрушаются кристаллы при 296 К при одинаковом уровне напряжений вязко.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; твердорастворное упрочнение; скольжение; двойникование; ближний порядок; CoCrFeNiMo; CoCrFeNiMn.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-19-00217.

Автор выражает благодарность своим руководителям – главному научному сотруднику И.В. Киреевой и профессору Ю.И. Чумлякову за помощь в обсуждении полученных результатов.

Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Выродова А.В. Влияние химического состава на твердорастворное и деформационное упрочнение монокристаллов ГЦК высокоэнтропийных сплавов // Frontier Materials and Technologies. 2022. № 1. С. 15–23. 10.18323/2782-4039-2022-1-15-23.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы с высокой энтропией смешения стали одной из основных тем исследования в материаловедении в последние годы [1–3]. Данный класс материалов отличается от традиционных сплавов своим сложным многоэлементным составом и называется высокоэнтропийными сплавами (ВЭС). В основе ВЭС лежат не менее 4–5 основных компонентов с концентрацией от 5 до 35 ат. % [4–6]. Такая сложная концепция создания сплавов приводит к формированию простых кубических неупорядоченных систем с высокой симметрией, таких как ГЦК (гранцентрированная кубическая), ОЦК (объемно-центрированная кубическая), ГПУ (гексагональная плотноупакованная), из-за высокой энтропии смешения ΔS_{mix} , которая стабилизирует твердый раствор [7–9]. ГЦК ВЭС обладают рядом преимуществ по

сравнению с известными конструкционными материалами: высокой прочностью при сохранении пластичности на уровне 50–60 % как при высоких температурах испытания (573 К), так и при криогенных (77 К); износостойкостью; вязкостью разрушения [10–12]. Модельным представителем таких соединений является эквипланомный CoCrFeNiMn ВЭС с ГЦК решеткой, впервые представленный Б. Кантором и др. в 2004 году и наиболее детально изученный [13]. Практическое применение данных сплавов затруднено низкими напряжениями на пределе текучести $\sigma_{0,1} \ll G/200$ при температуре выше комнатной из-за сильной температурной зависимости $\sigma_{0,1}(T)$. Известно, что одним из способов повышения напряжений на пределе текучести является легирование атомами замещения с большим атомным радиусом по сравнению с атомами, составляющими основу системы, например атомами Al, Ti, Mo [14–16].

Химический состав сплава влияет на величину энергии дефекта упаковки (ДУ) γ_0 и уровень деформирующих напряжений на пределе текучести $\sigma_{0,1}$. Эти атомы приводят не только к твердорастворному, но и к дисперсионному упрочнению из-за способности образовывать интерметаллические фазы с элементами Co, Cr, Fe, Mo [12; 13; 17].

Твердорастворное и дисперсионное упрочнение оказывают влияние на тип развивающейся дислокационной структуры (ячеистый и планарный) и механизм деформации (скольжение и двойникование), которые, в свою очередь, определяют деформационное упрочнение и пластичность этих сплавов. Твердорастворное упрочнение атомами Al, Ti разной атомной концентрации было исследовано преимущественно на поликристаллах ВЭС [12–14]. На монокристаллах ГЦК ВЭС CoCrFeNi исследовано твердорастворное и дисперсионное упрочнение при легировании атомами Al и Ti на механическое поведение, дислокационную структуру и механизм деформации. Показано, что легирование данными элементами положительно влияет на прочностные характеристики материала. Сравнение критических скальвающих напряжений $\tau_{кр}$ в эквИАтомном CoCrFeNiMn ВЭС и $Al_{0,3}CoCrFeNi$ показывает, что при $T < 296$ К $\tau_{кр}$ в монокристаллах $Al_{0,3}CoCrFeNi$ оказываются выше в 1,3–1,5 раза, чем в моно- и поликристаллах эквИАтомного ВЭС. Исследования механических свойств $CoCrFeNiMo_x$ (x – концентрация атомов Mo ат. %) ВЭС, представленные в литературе, также проведены на поликристаллических материалах.

Работы [18; 19] показывают, что легирование атомами Mo поликристаллов системы CoCrFeNi концентрацией от 0,1 до 5 ат. % приводит к формированию однофазной ГЦК кристаллической структуры, и сплав характеризуется более высоким пределом текучести при сохранении пластичности и прочности на удовлетворительном уровне. Анализ распространения трещины в поликристаллах $CoCrFeNiMo_{0,2}$ показывает, что в составе широко распространены твердые интерметаллические частицы с высоким содержанием хрома, которые действуют как слабые места для зарождения микропустот и приводят к разрушению материала.

Несмотря на значительный объем литературы по этой теме, отсутствуют фундаментальные исследования на монокристаллах данных материалов с целью проследить влияние атомов Mo на твердорастворное упрочнение и механические свойства системы CoCrFeNi ВЭС в отсутствие границ зерен, которые выступают дополнительным барьером для движения дислокаций и источником зарождения трещин для разрушения. Кроме того, большинство экспериментальных результатов для данных материалов получены при комнатной температуре испытания, и отсутствуют сведения о характере разрушения при температуре жидкого азота.

Цель работы – исследование температурной зависимости критических скальвающих напряжений $\tau_{кр}$, $\sigma(\epsilon)$ -кривых течения, коэффициента деформационного упрочнения θ_{II} на линейной стадии II, пластичности и разрушения ГЦК монокристаллов эквИАтомного CoCrFeNiMn и $Co_{24}Cr_{24}Fe_{24}Ni_{24}Mo_4$ (CoCrFeNiMo) ВЭС с разной величиной энергии дефекта упаковки γ_0 , ориентированных вдоль направления [001].

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Монокристаллы CoCrFeNiMo и эквИАтомного CoCrFeNiMn (ат. %) ВЭС выращивали методом Бриджмена в атмосфере инертного газа гелия. Легирование атомами Mo до 4 ат. % проводили за счет уменьшения каждого элемента системы CoCrFeNi в равных атомных долях. Полученный CoCrFeNiMo (ат. %) ВЭС характеризовался величиной энергии дефекта упаковки $\gamma_0 = 0,030$ Дж/м², а эквИАтомный CoCrFeNiMn ВЭС имел $\gamma_0 = 0,022$ Дж/м². Образцы в форме двойной лопатки размером $2 \times 1,5 \times 15$ мм³ вырезали на электроискровом станке. Поврежденный поверхностный слой удаляли механической шлифовкой и затем полировали в электролите 200 мл $H_3PO_4 + 50$ г CrO_3 . Ориентацию определяли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием Ka-железного излучения. Механические свойства в интервале температур от 77 до 573 К изучали на испытательной машине Instron 5969 со скоростью деформации $4 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Критические скальвающие напряжения для скольжения при растяжении определяли, используя выражение $\tau_{кр} = \sigma_{0,1} \times m_{ск}$ ($\sigma_{0,1}$ – осевые напряжения на пределе текучести; $m_{ск}$ – фактор Шмида для скольжения). Для вычисления коэффициента деформационного упрочнения на стадии линейного упрочнения использовали формулу $\theta_{II} = d\sigma/d\epsilon$. Для исследования были выбраны кристаллы, ориентированные вдоль направления [001]. Во-первых, кристаллы выбранной ориентации ориентированы для множественного сдвига, а, во-вторых, в кристаллах данной ориентации фактор Шмида для скольжения больше фактора Шмида для двойникования $m_{ск}(0,41) > m_{дв}(0,236)$. Это позволяет выяснить роль скольжения, развивающегося одновременно в нескольких системах в деформационном упрочнении. Поверхность деформированных образцов исследовали на оптическом микроскопе KEYENCE VHX-2000. Тонкие фольги получали методом двухструйной электрополировки на приборе TenuPol-5 при комнатной температуре и приложенном напряжении 12,5 В в электролите, содержащем 20 % серной кислоты в этиловом спирте. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEOL 2010 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения поверхности разрушенных образцов получены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Температурная зависимость критических скальвающих напряжений $\tau_{кр}(T)$ в интервале $T = 77–973$ К [001]-кристаллов CoCrFeNiMo и эквИАтомного CoCrFeNiMn ВЭС, а также аустенитной нержавеющей стали (АНС) Fe-26%Cr-32%-Ni-3%Mo (масс. %) (FeCrNiMo) с близкой концентрацией атомов Mo при деформации растяжением представлены на рис. 1.

Видно, что температурная зависимость $\tau_{кр}(T)$ для монокристаллов исследованных сплавов состоит из двух температурных интервалов, характерных для ГЦК чистых металлов и сплавов замещения при развитии деформации скольжением (рис. 1). На первом низкотемпературном участке при $T < 373$ К температурная зависимость $\tau_{кр}(T)$ превышает температурную зависимость модуля сдвига $G(T)$. Эта часть температурной

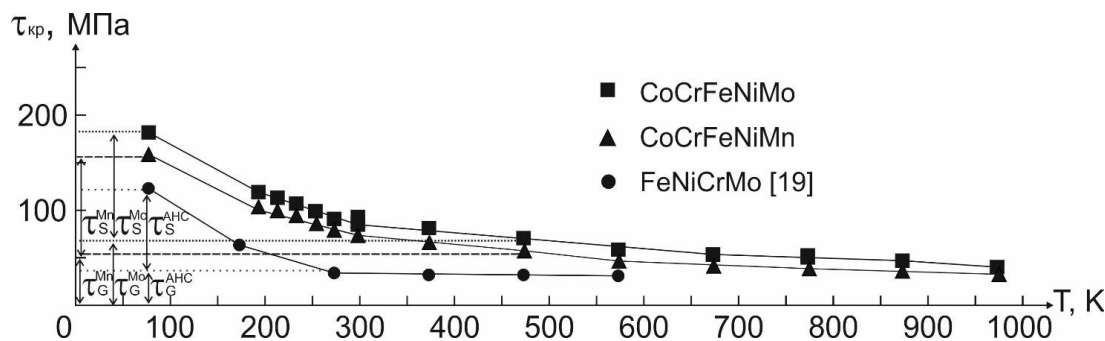


Рис. 1. Температурная зависимость критических скалывающих напряжений в монокристаллах ГЦК высокоэнтропийных сплавов и аустенитной нержавеющей стали при деформации растяжением.

$\tau_S^{Mo}, \tau_S^{Mn}, \tau_S^{AHC}, \tau_G^{Mo}, \tau_G^{Mn}, \tau_G^{AHC}$ – термоактивируемая и атермическая компоненты $\tau_{кр}(T)$ для CoCrFeNiMo ВЭС, CoCrFeNiMn ВЭС и FeCrNiMo АНС соответственно

Fig. 1. Temperature dependence of critical shear stress in the single crystals of FCC high-entropy alloys and austenitic stainless steel at tensile strain.

$\tau_S^{Mo}, \tau_S^{Mn}, \tau_S^{AHC}, \tau_G^{Mo}, \tau_G^{Mn}, \tau_G^{AHC}$ – thermally-activated and athermal components $\tau_{cr}(T)$ for CoCrFeNiMo HEA, CoCrFeNiMn HEA, and FeCrNiMo ASS respectively

зависимости $\tau_{кр}(T)$ называется термически активируемой компонентой τ_S . Второй высокотемпературный участок при $T > 373$ К, где температурная зависимость $\tau_{кр}(T)$ слабо меняется с ростом температуры испытания, оказывается близким к температурной зависимости модуля сдвига $G(T)$ и называется атермической компонентой τ_G .

Согласно [20], $\tau_{кр}(T)$ можно представить как $\tau_{кр}(T) = \tau_S + \tau_G$.

На рис. 1 показаны определения τ_S и τ_G . В таблице 1 представлены числовые значения $\tau_{кр}$ при $T = 77$ К, τ_S , τ_G , и отношение τ_S/τ_G для монокристаллов всех исследованных сплавов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ данных, представленных на рис. 1 и в таблице 1, показывает, что легирование атомами Мо концентрацией 4 ат. % системы CoCrFeNi приводит к росту $\tau_{кр}$ во

всем температурном интервале по сравнению с эквивалентным CoCrFeNiMn ВЭС: при $T = 77$ К $\Delta\tau_{кр} = \tau_{кр}^{Mo} - \tau_{кр}^{Mn} = 25$ МПа ($\tau_{кр}^{Mo}$ и $\tau_{кр}^{Mn}$ – критические скалывающие напряжения $\tau_{кр}$ для CoCrFeNiMo ВЭС и CoCrFeNiMn ВЭС соответственно); при $T = 296$ К $\Delta\tau_{кр} = 11$ МПа; при $T = 473$ К $\Delta\tau_{кр} = 11$ МПа. При твердорастворном упрочнении атомами Мо наблюдается увеличение как термически активируемой $\Delta\tau_S = \tau_S^{Mo} - \tau_S^{Mn}$, так и атермической компоненты $\Delta\tau_G = \tau_G^{Mo} - \tau_G^{Mn}$ на 12 МПа. Значения τ_S/τ_G для [001]-кристаллов ВЭСов с разной γ_0 , представленные в таблице 1, оказываются близкими: $\tau_S^{Mo}/\tau_G^{Mo} = 1,2$ для CoCrFeNiMo ВЭС с $\gamma_0 = 0,030$ Дж/м² и $\tau_S^{Mn}/\tau_G^{Mn} = 1,19$ для эквивалентного CoCrFeNiMn ВЭС с $\gamma_0 = 0,022$ Дж/м². Для монокристаллов этой же ориентации FeNiCrMo АНС, где в качестве базового элемента выступают атомы Fe, а концентрация атомов Мо близка к концентрации в CoCrFeNiMo ВЭС, напряжения $\tau_{кр} = 123$ МПа при $T = 77$ К, величины $\tau_{кр}^S = 91$ МПа и $\tau_{кр}^G = 32$ МПа оказываются ниже, чем в CoCrFeNiMn и CoCrFeNiMo,

Таблица 1. Экспериментальные результаты температурной зависимости $\tau_{кр}(T)$ при $T = 77$ К и термически активируемых и атермических компонент [001]-кристаллов CoCrFeNiMo ВЭС, CoCrFeNiMn ВЭС и FeNiCrMo АНС

Table 1. Experimental results of temperature dependence $\tau_{cr}(T)$ at $T = 77$ K and thermally-activated and athermal components of [001]-crystals of CoCrFeNiMo HEA, CoCrFeNiMn HEA, and FeNiCrMo ASS

Сплав	$\tau_{кр}$, МПа $T = 77$ К	$\tau_{кр}^S$, МПа	$\tau_{кр}^G$, МПа	τ_S/τ_G
CoCrFeNiMo	185	100	85	1,20
CoCrFeNiMn	160	88	73	1,19
FeNiCrMo [19]	123	91	32	2,80

где атомов, составляющих основу матрицы, нет. Однако отношение $\tau_s^{\text{АНС}}/\tau_G^{\text{АНС}}=2,8$ оказывается выше в 2,3 раза, и, соответственно, температурная зависимость $\tau_s(T)$ более сильной, чем в монокристаллах исследуемых ВЭС (рис. 1, таблица 1). В монокристаллах АНС сильная температурная зависимость $\tau_s(T)$ определяется локальным взаимодействием между скользящими дислокациями и атомами большого атомного радиуса Мо [19]. Природа температурной зависимости $\tau_s(T)$ в [001]-кристаллах исследуемых ВЭС может быть более сложной. Она может быть связана, во-первых, как и в АНС, с локальным взаимодействием между скользящими дислокациями и атомами большого радиуса, входящими в состав: с атомами Сг в CoCrFeNiMn ВЭС и атомами Сг и Мо в CoCrFeNiMo ВЭС [18; 19]; во-вторых, с возможностью образования кластеров и изменения локального магнетизма из-за большого количества элементов, находящихся в равных атомных концентрациях [9]. Близкие значения τ_s/τ_G для CoCrFeNiMn и CoCrFeNiMo ВЭС свидетельствуют о том, что добавление атомов Мо с большим атомным радиусом в малых концентрациях (4 ат. %) не оказывает значительного влияния на упрочнение и усиление температурной зависимости $\tau_s(T)$ [001]-кристаллов CoCrFeNiMo ВЭС по сравнению с [001]-кристаллами CoCrFeNiMn ВЭС при растяжении.

Исследования дислокационной структуры показывают, что начало пластической деформации в обоих исследованных ВЭС связано со скольжением, как и в монокристаллах АНС [20]. При этом в дислокационной структуре наблюдается некоторое отличие. В [001]-кристаллах CoCrFeNiMn ВЭС дислокационная структура представляет собой однородное распределение дислокаций в нескольких системах, тогда как в кристаллах этой ориентации CoCrFeNiMo ВЭС структура более планарная с плоскими скоплениями дислокаций и дислокационными сетками (рис. 2). При этом уровень напряжений на пределе текучести ($\sigma_{0,1}=235$ МПа для CoCrFeNiMo ВЭС, $\sigma_{0,1}=210$ МПа для CoCrFeNiMn ВЭС) и величина энергии дефекта упаковки γ_0 ($\gamma_0=0,030$ Дж/м² в CoCrFeNiMo ВЭС и $\gamma_0=0,022$ Дж/м² в CoCrFeNiMn ВЭС) в обоих сплавах оказываются близ-

кими при $T=296$ К. Физическая причина, приводящая к различию в типе дислокационной структуры, связана с влиянием ближнего порядка в расположении атомов Мо в CoCrFeNiMo ВЭС и его отсутствием в CoCrFeNiMn ВЭС [20].

На рис. 3 представлены $\sigma(\epsilon)$ -кривые и соответствующие им изменения коэффициента деформационного упрочнения $\theta=d\sigma/d\epsilon$ от степени деформации [001]-кристаллов CoCrFeNiMo ВЭС и CoCrFeNiMn ВЭС при деформации растяжением при $T=296$ К. Видно, что в [001]-кристаллах, ориентированных для деформации скольжением в нескольких системах, пластическое течение развивается со стадии II линейного упрочнения. При достижении деформации 25 % наблюдается отклонение от линейного развития деформации, коэффициент деформационного упрочнения θ уменьшается, и происходит переход к стадии III динамического возврата, которая отвечает периоду уменьшения скорости упрочнения (рис. 3 а).

В таблице 2 представлены данные механических свойств [001]-кристаллов CoCrFeNiMo ВЭС и CoCrFeNiMn ВЭС при $T=296$ К. В [001]-кристаллах обоих сплавов в интервале деформации $\epsilon=5-20$ % на линейной стадии θ_{II} оказывается близким: $\theta_{II}=1273$ МПа в CoCrFeNiMo ВЭС и $\theta_{II}=1253$ МПа в CoCrFeNiMn ВЭС (таблица 2). Затем при $\epsilon>20$ % в [001]-кристаллах CoCrFeNiMn ВЭС, в отличие от CoCrFeNiMo ВЭС, наблюдается увеличение θ до 1320 МПа. Другие параметры, характеризующие механическое поведение кристаллов CoCrFeNiMo ВЭС и CoCrFeNiMn ВЭС, такие как максимальный уровень напряжений до разрушения σ_{max} и пластичность, оказываются близкими.

Металлографические исследования поверхности деформированных до 10 % [001]-кристаллов обоих ВЭС при $T=296$ К свидетельствуют о развитии деформации скольжением в нескольких системах (рис. 4). При этом в [001]-кристаллах CoCrFeNiMo ВЭС одна система выражена более сильно, чем в кристаллах этой ориентации CoCrFeNiMn ВЭС, что свидетельствует о локализации скольжения в этой системе из-за ближнего порядка в расположении атомов Мо. Локализация скольжения преимущественно в одной системе и формирование

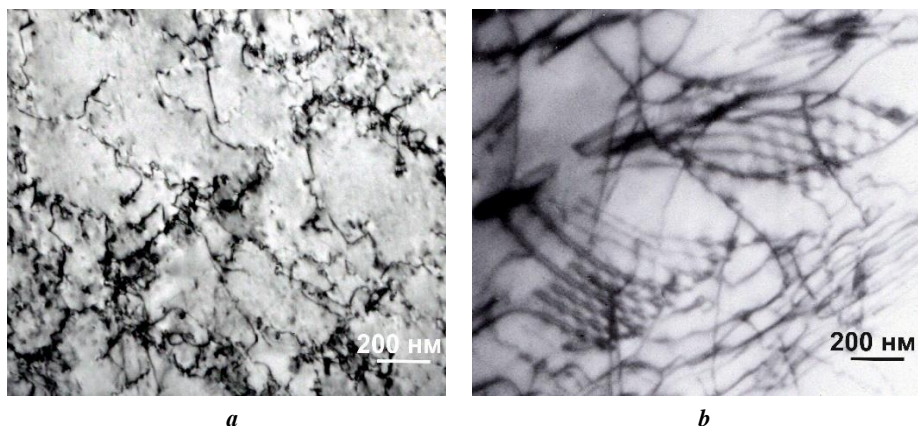


Рис. 2. Дислокационная структура в [001]-монокристаллах высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMn (а) и CoCrFeNiMo (b) при деформации растяжением 5 % при 296 К

Fig. 2. Dislocation structure in [001]-single crystals of CoCrFeNiMn (a) and CoCrFeNiMo (b) high-entropy alloys at tensile strain of 5 % at 296 K

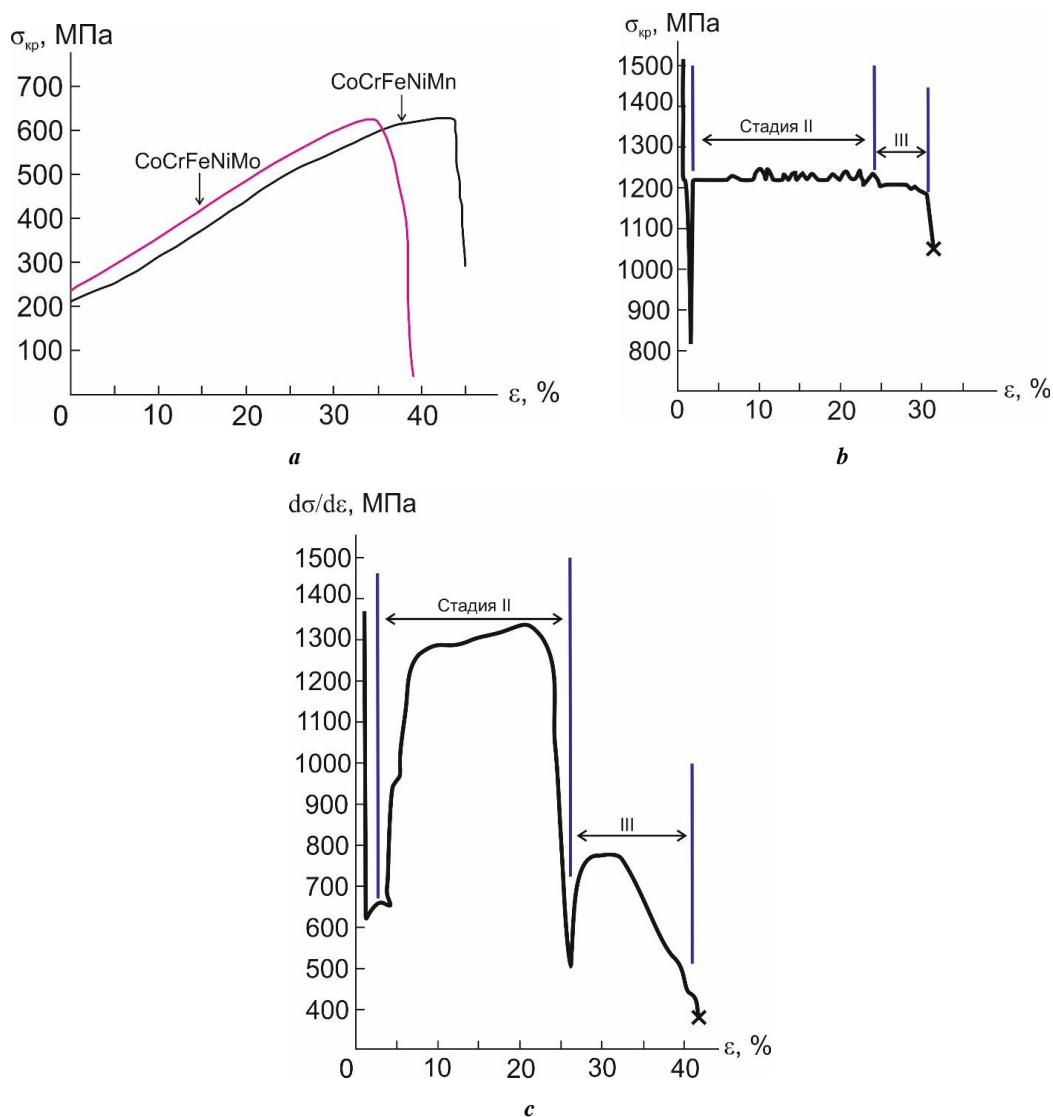


Рис. 3. Кривые «напряжение – деформация» (a) и изменение коэффициента деформационного упрочнения с деформацией (b), (c) в [001]-монокристаллах высокоэнтропийных сплавов при деформации растяжением при 296 K: **b** – CoCrFeNiMo; **c** – CoCrFeNiMn
Fig. 3. “Strain – stress” curves (a) and changes in the strain-hardening coefficient (b), (c) in [001]-single crystals of high-entropy alloys at tensile strain at 296 K: **b** – CoCrFeNiMo; **c** – CoCrFeNiMn

Таблица 2. Механические свойства [001]-кристаллов высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMo и CoCrFeNiMn при растяжении при T=296 K
Table 2. Mechanical properties of [001]-crystals of CoCrFeNiMo and CoCrFeNiMn high-entropy alloys during tension at T=296 K

Сплав	$\sigma_{0,1}$, МПа	$\theta_{II}=d\sigma/d\epsilon$, МПа	σ_{max} , МПа	δ , %
CoCrFeNiMn	210±5	1273	610±5	43
CoCrFeNiMo	235±5	1253	620±5	39

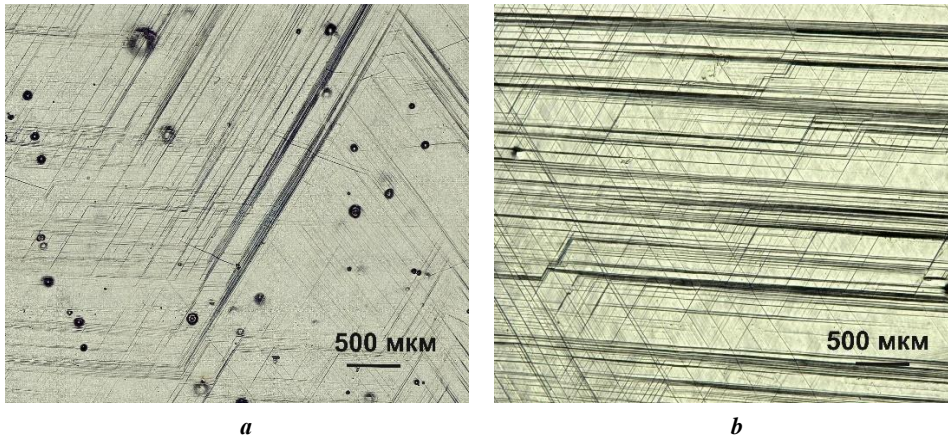


Рис. 4. Металлографическая поверхность деформированных [001]-кристаллов высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMn (a) и CoCrFeNiMo (b) при $T=296\text{ K}$ и $\delta=10\%$
Fig. 4. Metallographic surface of the strained [001]-crystals of CoCrFeNiMn (a) and CoCrFeNiMo (b) high-entropy alloys at $T=296\text{ K}$ and $\delta=10\%$

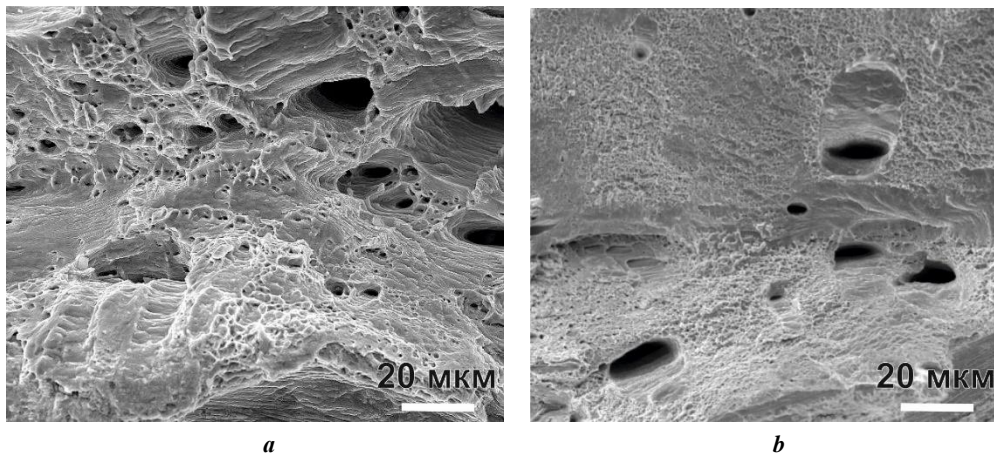


Рис. 5. Фрактографическая картина поверхности разрушения [001]-кристаллов высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMn (a) и CoCrFeNiMo (b) при $T=296\text{ K}$
Fig. 5. Fractographic pattern of fracture surface of [001]-crystals of CoCrFeNiMn (a) and CoCrFeNiMo (b) high-entropy alloys at $T=296\text{ K}$

ближнего порядка коррелирует с развитием планарной дислокационной структуры в [001]-кристаллах CoCrFeNiMo ВЭС (рис. 2 б).

На рис. 5 представлены фрактографические картины поверхности разрушенных образцов при комнатной температуре испытаний.

При развитии скольжения одновременно в нескольких системах [001]-кристаллы CoCrFeNiMo ВЭС и CoCrFeNiMn ВЭС при 296 К разрушаются вязко при близком уровне напряжений. Фрактографические картины поверхности разрушенных образцов демонстрируют типичный для вязкого разрушения чашечный узор.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На монокристаллах CoCrFeNiMn ВЭС и CoCrFeNiMo ВЭС, ориентированных вдоль [001] направления, установлено, что легирование атомами Mo до 4 ат. % за счет уменьшения каждого элемента системы CoCrFeNi

в равных атомных долях приводит к увеличению критических скалывающих напряжений $\tau_{кр}$ на 25 и 11 МПа соответственно при 77 и 296 К по сравнению с кристаллами данной ориентации эквиатомного CoCrFeNiMn ВЭС. В [001]-кристаллах ВЭС величины θ_{II} , пластичность и максимальные напряжения перед разрушением σ_{max} оказываются близкими и определяются деформацией скольжением, которое развивается в нескольких системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 61. P. 1–93. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001).
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia.

2017. Vol. 122. P. 448–511. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.08.081](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081).
3. Li Z.Z., Zhao S.T., Ritchie R.D., Meyers M.A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys // *Progress in Materials Science*. 2019. Vol. 102. P. 296–345. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.003).
 4. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nature Reviews Materials*. 2019. Vol. 4. № 8. P. 515–534. DOI: [10.1038/s41578-019-0121-4](https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4).
 5. 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. № 6201. P. 1153–1158. DOI: [10.1126/science.1254581](https://doi.org/10.1126/science.1254581).
 6. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects // *Materials Today*. 2016. Vol. 19. № 6. P. 349–362. DOI: [10.1016/j.mattod.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026).
 7. Otto F., Dlouhy A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2013. Vol. 61. № 15. P. 5743–5755. DOI: [10.1016/j.actamat.2013.06.018](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018).
 8. Laplanche G., Kostka A., Horst O.M., Eggeler G., George E.P. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2016. Vol. 118. P. 152–163. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.038).
 9. Joo S.-H., Kato H., Jang M.J., Moon J., Tsai C.W., Yeh J.W., Kim H.S. Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*. 2017. Vol. 689. P. 122–133. DOI: [10.1016/j.msea.2017.02.043](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.043).
 10. Yasuda H.Y., Shigeno K., Nagase T. Dynamic strain aging of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy single crystals // *Scripta Materialia*. 2015. Vol. 108. P. 80–83. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.06.022](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.022).
 11. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 147. P. 184–194. DOI: [10.1016/j.actamat.2018.01.049](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.049).
 12. Yasuda H.Y., Miyamoto H., Cho K., Nagase T. Formation of ultrafine-grained microstructure in Al_{0.3}CoCrFeNi // *Materials Letters*. 2017. Vol. 199. P. 120–123. DOI: [10.1016/j.matlet.2017.04.072](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.072).
 13. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. DOI: [10.1016/j.msea.2003.10.257](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257).
 14. Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged AlxCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures // *Intermetallics*. 2016. Vol. 70. P. 24–28. DOI: [10.1016/j.intermet.2015.11.002](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002).
 15. Wu Z., Gao Y.F., Bei H. Single crystal plastic behavior of a single-phase, face-center-cubic-structured, equiatomic FeNiCrCo alloy // *Scripta Materialia*. 2015. Vol. 109. P. 108–112. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.07.031](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.031).
 16. Ma S.C., Zhang S.F., Qiao J.W., Wang Z.H., Gao M.C., Jiao Z.M., Yang H.J., Zhang Y. Superior high tensile elongation of a single-crystals CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy by Bridgman solidification // *Intermetallics*. 2014. Vol. 54. P. 104–109. DOI: [10.1016/j.intermet.2014.05.018](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.018).
 17. Cai B., Liu B., Kabra S., Wang Y.Q., Yan K., Lee P.D., Liu Y. Deformation mechanisms of Mo alloyed FeCoCrNi high entropy alloy: In situ neutron diffraction // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 127. P. 471–480. DOI: [10.1016/j.actamat.2017.01.034](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.034).
 18. Tawancy H.M. On the tensile strength of medium entropy Fe₃₀Ni₃₀Cr₂₀Co₁₇Mo₂W₁ alloy with high microstructural stability // *Materials science and engineering a-structural materials properties microstructure and processing*. 2020. Vol. 781. Article number 139239. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139239](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139239).
 19. Byrnes M.L.G., Gruyicic M., Owen W.S. Nitrogen strengthening of a stable austenitic stainless steel // *Acta Metallurgica*. 1987. Vol. 35. № 7. P. 1853–1862. DOI: [10.1016/0001-6160\(87\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90131-3).
 20. Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V., Karaman I. Twinning in [001]-oriented single crystals of CoCrFeMnNi high-entropy alloy at tensile deformation // *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*. 2018. Vol. 713. P. 253–259. DOI: [10.1016/j.msea.2017.12.059](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.059).

REFERENCES

1. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 61, pp. 1–93. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001).
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, vol. 122, pp. 448–511. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.08.081](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081).
3. Li Z.Z., Zhao S.T., Ritchie R.D., Meyers M.A. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Progress in Materials Science*, 2019, vol. 102, pp. 296–345. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2018.12.003](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.12.003).
4. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, no. 8, pp. 515–534. DOI: [10.1038/s41578-019-0121-4](https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4).
5. 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, no. 6201, pp. 1153–1158. DOI: [10.1126/science.1254581](https://doi.org/10.1126/science.1254581).
6. Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, 2016, vol. 19, no. 6, pp. 349–362. DOI: [10.1016/j.mattod.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026).
7. Otto F., Dlouhy A., Somsen C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influence of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61,

- no. 15, pp. 5743–5755. DOI: [10.1016/j.actamat.2013.06.018](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018).
8. Laplanche G., Kostka A., Horst O.M., Eggeler G., George E.P. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2016, vol. 118, pp. 152–163. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.07.038](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.038).
 9. Joo S.-H., Kato H., Jang M.J., Moon J., Tsai C.W., Yeh J.W., Kim H.S. Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, 2017, vol. 689, pp. 122–133. DOI: [10.1016/j.msea.2017.02.043](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.043).
 10. Yasuda H.Y., Shigeno K., Nagase T. Dynamic strain aging of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy single crystals. *Scripta Materialia*, 2015, vol. 108, pp. 80–83. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.06.022](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.06.022).
 11. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 2018, vol. 147, pp. 184–194. DOI: [10.1016/j.actamat.2018.01.049](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.049).
 12. Yasuda H.Y., Miyamoto H., Cho K., Nagase T. Formation of ultrafine-grained microstructure in Al_{0.3}CoCrFeNi. *Materials Letters*, 2017, vol. 199, pp. 120–123. DOI: [10.1016/j.matlet.2017.04.072](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.072).
 13. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, 2004, vol. 375–377, pp. 213–218. DOI: [10.1016/j.msea.2003.10.257](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257).
 14. Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures. *Intermetallics*, 2016, vol. 70, pp. 24–28. DOI: [10.1016/j.intermet.2015.11.002](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002).
 15. Wu Z., Gao Y.F., Bei H. Single crystal plastic behavior of a single-phase, face-center-cubic-structured, equiatomic FeNiCrCo alloy. *Scripta Materialia*, 2015, vol. 109, pp. 108–112. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2015.07.031](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.031).
 16. Ma S.C., Zhang S.F., Qiao J.W., Wang Z.H., Gao M.C., Jiao Z.M., Yang H.J., Zhang Y. Superior high tensile elongation of a single-crystals CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy by Bridgman solidification. *Intermetallics*, 2014, vol. 54, pp. 104–109. DOI: [10.1016/j.intermet.2014.05.018](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.05.018).
 17. Cai B., Liu B., Kabra S., Wang Y.Q., Yan K., Lee P.D., Liu Y. Deformation mechanisms of Mo alloyed FeCoCrNi high entropy alloy: In situ neutron diffraction. *Acta Materialia*, 2017, vol. 127, pp. 471–480. DOI: [10.1016/j.actamat.2017.01.034](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.01.034).
 18. Tawancy H.M. On the tensile strength of medium entropy Fe₃₀Ni₃₀Cr₂₀Co₁₇Mo₂W₁ alloy with high microstructural stability. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, 2020, vol. 781, article number 139239. DOI: [10.1016/j.msea.2020.139239](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139239).
 19. Byrnes M.L.G., Gruyicic M., Owen W.S. Nitrogen strengthening of a stable austenitic stainless steel. *Acta Metallurgica*, 1987, vol. 35, no. 7, pp. 1853–1862. DOI: [10.1016/0001-6160\(87\)90131-3](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90131-3).
 20. Kireeva I.V., Chumlyakov Yu.I., Pobedennaya Z.V., Vyrodova A.V., Karaman I. Twinning in [001]-oriented single crystals of CoCrFeMnNi high-entropy alloy at tensile deformation. *Materials science and engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, 2018, vol. 713, pp. 253–259. DOI: [10.1016/j.msea.2017.12.059](https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.059).

The influence of chemical composition on solid solution and strain hardening of single crystals of FCC high-entropy alloys

© 2022

Anna V. Vyrodova, postgraduate student, junior researcher
National Research Tomsk State University, Tomsk (Russia)

E-mail: wirodowa@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8326-3575>

Received 15.07.2021

Accepted 26.11.2021

Abstract: A characteristic feature of high-entropy alloys is high strength at maintaining plasticity, wear and corrosion resistance, and fracture toughness at cryogenic temperatures. Currently, CoCrFeNiMn is the best-investigated high-entropy compound. However, its application is limited in the high-temperature region due to the low values of the deforming stress level at the plasticity breaking point at $T > 296$ K. One of the common ways to improve the material durability is the addition of substitution atoms of larger atomic radius, and Al, Ti, and Mo are some of these atoms. The paper presents the analysis of the mechanical behavior of single crystals of CoCrFeNiMn and CoCrFeNiMo FCC high-entropy alloys (at. %) oriented along the [001] direction: the author studied the temperature dependence of critical shear stresses $\tau_{cr}(T)$ within the temperature range of $T = 77–973$ K, the type of dislocation structure, strain hardening coefficient θ_{II} , plasticity and fracture at $T = 296$ K under tension. The study shows that the alloying with Mo atoms 4 at. % of the CoCrFeNi system (at. %) causes the solid solution hardening, and critical shear stresses τ_{cr} increase within the entire studied temperature range. The onset of plastic deformation is associated with slip at all temperature tests. At $T = 296$ K, the author identified a planar dislocation structure with flat dislocation pile-ups and dislocation networks in CoCrFeNiMo while in equiatomic CoCrFeNiMn, at such test temperature, a uniform distribution of dislocations was observed in several systems without flat pile-ups. Work hardening coefficient, plasticity, and the level of stresses before fracture turn out to be similar in [001]-crystals of CoCrFeNiMo and CoCrFeNiMn high-entropy alloys, which are determined by the development of slip deformation simultaneously in several systems. Crystals are destroyed viscously at 296 K at the same level of stress.

Keywords: high-entropy alloys; solid solution hardening; slip; twinning; short-range order; CoCrFeNiMo; CoCrFeNiMn.

Acknowledgments: The work was financially supported by the grant of the Russian Science Foundation No.19-19-00217.

The author expresses gratitude to scientific supervisors – Chief Researcher I.V. Kireeva and Professor Yu.I. Chumlyakov for their help in the discussion of findings.

The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Vyrodova A.V. The influence of chemical composition on solid solution and strain hardening of single crystals of FCC high-entropy alloys. *Frontier Materials and Technologies*, 2022, no. 1, pp. 15–23. 10.18323/2782-4039-2022-1-15-23.