

## Термическая стабильность и коррозионная стойкость ультрамелкозернистого высокоэнтропийного сплава $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}$

© 2022

*Нестеров Константин Михайлович*\*<sup>1</sup>, кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник НИИ физики перспективных материалов

*Фаррахов Рузиль Галиевич*<sup>2</sup>, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры электронной инженерии

*Аубакирова Вета Робертовна*<sup>3</sup>, кандидат технических наук,  
старший преподаватель кафедры электронной инженерии

*Исламгалиев Ринат Кадыханович*<sup>4</sup>, доктор физико-математических наук, профессор,  
профессор кафедры материаловедения и физики металлов

*Сиразеева Арина Ренадовна*<sup>5</sup>, студент

*Абуайяш Адхам*<sup>6</sup>, аспирант

Уфимский университет науки и технологий, Уфа (Россия)

\*E-mail: kmnesterov@mail.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7053-3131>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-1537>

<sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8483-6408>

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3841-2169>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0319-0992>

Поступила в редакцию 04.05.2022

Принята к публикации 24.11.2022

**Аннотация:** Одним из перспективных научных направлений, активно развивающихся в последнее время в материаловедении, является разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов, содержащих несколько металлических элементов с концентрацией, близкой к эквимолярной. Интерес к ним вызван тем, что они способны демонстрировать повышенные механические и функциональные свойства. Вместе с тем другим перспективным направлением повышения прочностных свойств металлических материалов является измельчение их зеренной структуры методами интенсивной пластической деформации. В настоящей работе оба этих подхода были использованы для формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в высокоэнтропийном сплаве  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}$ . Представлены результаты исследования структуры, прочности, термической стабильности и коррозионной стойкости высокоэнтропийного сплава, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Исследования структуры, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что применение ИПДК ведет к формированию УМЗ структуры со средним размером зерен менее 200 нм в зависимости от температуры обработки. В результате измерений микротвердости и механических испытаний на растяжение при комнатной температуре обнаружено, что после сильного измельчения зеренной структуры в высокоэнтропийном сплаве происходит повышение микротвердости и предела прочности более чем в 3 раза по сравнению с исходным крупнозернистым состоянием. При этом УМЗ образцы высокоэнтропийного сплава проявили термическую стабильность микротвердости после отжига до температуры 500 °С. Электрохимические испытания, проведенные в водном растворе 3,5 % NaCl при температуре 37 °С, продемонстрировали высокую коррозионную стойкость УМЗ образцов высокоэнтропийного сплава.

**Ключевые слова:** термостабильность; термообработка; коррозионная стойкость; высокоэнтропийный сплав; интенсивная пластическая деформация кручением; коррозионные испытания; поляризационная кривая.

**Благодарности:** Р.К. Исламгалиев и К.М. Нестеров благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку в рамках проекта № 22-23-00714.

**Для цитирования:** 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  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}$  // Frontier Materials & Technologies. 2022. № 4. С. 81–89. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-4-81-89.

### ВВЕДЕНИЕ

Традиционный подход к созданию новых конструкционных материалов заключается в выборе одного основного элемента в качестве матрицы, которая легируется для получения желаемой комбинации механических и/или технологических свойств. В последние годы был предложен новый подход к созданию многокомпонентных сплавов, содержащих несколько элементов с концентрацией, близкой к эквимолярной [1–3]. Для

таких сплавов характерны повышенные по сравнению с традиционными сплавами значения энтропии смешения, в связи с чем они получили название высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Повышенное значение энтропии в ВЭС объясняется тем, что энтропия смешения между растворенными компонентами максимальна, когда эти компоненты находятся в эквимолярной концентрации. Вследствие этого в ряде ВЭС формируются однофазные твердые растворы, которые имеют простую ОЦК или ГЦК решетку. В зависимости от химического

состава ВЭС способны демонстрировать повышенные функциональные свойства, такие как твердость, износостойкость, высокотемпературная прочность, коррозионная стойкость и сверхпластичность [4–6].

Вместе с тем новые возможности в направлении регулирования функциональных свойств металлов и сплавов открывает формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [7–9], в основе которых лежит применение больших деформаций сдвигом в условиях высоких давлений и относительно низких гомологических температур. Известно, что методами ИПД можно измельчить зерно до размеров менее 300 нм в различных металлах и сплавах [9; 10]. При этом, используя дополнительную термообработку УМЗ образцов, можно существенно повысить прочность и предел выносливости металлических материалов.

Следует отметить, что применение ИПД обработки к высокоэнтропийным сплавам для формирования УМЗ структуры пока не изучено, и, соответственно, в литературе не представлена информация о структуре и свойствах ультрамелкозернистых ВЭС.

Известны работы, в которых приведены результаты исследований структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов [11–14], однако в них представлены экспериментальные данные в основном для образцов в крупнозернистом и литом состоянии. В [15] использованы большие пластические деформации применительно к высокоэнтропийному сплаву AlCrFeCoNiCu, но рассмотрены только вопросы структурно-фазовых превращений в процессе деформационной обработки.

Вместе с тем многие ВЭС содержат Co в значительных концентрациях, что нежелательно для их применения в ядерных реакторах с точки зрения нейтронной активации и управления радиационными отходами. Поэтому недавно был разработан новый однофазный сплав системы FeMnNiCr с заменой Co на Mn, который показал значительную стойкость к радиационным повреждениям [16]. Вследствие этого в настоящем исследовании в качестве исходного материала использован высокоэнтропийный сплав FeNiMnCr, который способен демонстрировать повышенную радиационную стойкость [17].

Чтобы повысить прочностные и функциональные свойства металлических материалов, часто используются различные методы деформационной и термомеханической обработки для формирования необходимых микроструктур. В частности, для повышения прочностных свойств металлических материалов применяются различные научно-технические подходы, которые базируются на принципах твердорастворного, дисперсионного и зернограничного упрочнения. Среди них особый интерес вызывает формирование УМЗ структуры методами ИПД, в основе которых лежит применение больших пластических деформаций в условиях повышенных давлений и относительно низких гомологических температур [9].

Как показано в работах [7; 8], применение ИПД способствует не только измельчению зеренной структуры в феррит-мартенситных и аустенитных сталях, но и повышению доли специальных границ и, соответственно, деформационному двойникованию. С другой стороны, известно, что двойники обладают способностью накап-

ливать и удерживать движущиеся в процессе пластической деформации дислокации. Поэтому в материалах с большим количеством двойников часто наблюдается значительное повышение прочностных свойств. Известно также, что двойниковые границы являются частью специальных границ, объемную долю которых можно зафиксировать с помощью исследований методом дифракции обратно рассеянных электронов. При этом на примере феррит-мартенситной стали недавно было продемонстрировано, что повышение доли специальных границ в УМЗ образцах до 7 % позволяет дополнительно увеличить предел прочности более чем на 30 % [8]. Вместе с тем доля специальных границ сильно зависит от температуры и энергии дефекта упаковки, которая, в свою очередь, практически не исследована в высокоэнтропийных сплавах.

Экспериментальные исследования свидетельствуют, что УМЗ металлы и сплавы, полученные методами интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), демонстрируют невысокую термическую стабильность зеренной структуры вследствие наличия большого количества границ зерен [9]. В частности, в УМЗ Cu и Ni значительный рост зерен наблюдается начиная с температуры  $0,4T_{пл}$ , а в алюминиевых сплавах – с температуры  $0,5T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  – температура плавления.

УМЗ структура в металлических материалах может быть стабилизирована несколькими путями. Во-первых, за счет уменьшения подвижности границ зерен путем введения дополнительных препятствий на пути миграции границ, таких как частицы выделений [23]. Очевидно, что в этом случае в структуре материала должно быть большое количество ультрадисперсных частиц, термически стабильных при повышенных температурах.

Во-вторых, УМЗ структуры могут быть стабилизированы за счет снижения энергии границ зерен [23]. Это может быть достигнуто путем сегрегации легирующих элементов на границах зерен, которые снижают энергию упругих напряжений. При этом для повышения термической стабильности границ зерен атомный радиус легирующих элементов должен быть намного больше или намного меньше атомного радиуса основного элемента матрицы, а повышенное содержание легирующих элементов будет способствовать снижению энергии границ зерен до минимума.

В случае высокоэнтропийных сплавов наблюдается фазовая стабильность материала при нагреве, которая достигается тем, что для формирования сплава подбираются химические элементы, имеющие близкий атомный радиус. Вместе с тем в них содержится близкая к эквивалентной концентрация входящих в сплав элементов. При этом термическая стабильность УМЗ структуры в ВЭС еще не исследована.

После применения методов ИПД для формирования УМЗ структуры в материале образуется большое количество дефектов кристаллической структуры в виде границ зерен и повышенной плотности дислокаций, которые являются центрами коррозионного растворения материала. На скорость коррозии металлических материалов может повлиять также наличие дисперсных частиц, которые играют роль катода в гальванической паре с матрицей. Но вместе с тем считается, что высокоэнтропийные сплавы обладают высокой фазовой стабильностью и дисперсные частицы могут появиться

только в случае заметного отклонения химического состава от эквивалентного содержания химических элементов, формирующих сплав.

Цель работы – исследование влияния ультрамелкозернистой структуры на повышение прочности, термическую стабильность и коррозионную стойкость высокоэнтропийного сплава FeMnNiCr.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала для исследования был выбран высокоэнтропийный сплав Fe<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>. Диски диаметром 20 мм и толщиной 2 мм отрезали от исходных литых прутков, которые затем подвергали кручению под высоким давлением (6 ГПа) при 20 и 300 °С с числом оборотов, равным 10.

Исследования микроструктуры проводили в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. Тонкие фольги готовили методом двухсторонней струйной электрополировки на установке TenuPol-5 с использованием электролита следующего состава: 10 % хлорной кислоты и 90 % бутанола. Полировку проводили при температуре –25 °С и напряжении 45 В.

Для исследования термической стабильности образцов измеряли микротвердость после отжига в муфельной печи Nabertherm в диапазоне температур 200–700 °С с выдержкой по 30 мин. Микротвердость (HV) определяли методом Виккерса на приборе MicroMet 5101 с нагрузкой 1 Н и временем выдержки 10 с.

Механические испытания на одноосное растяжение проводили на испытательной машине Instron 5982 при комнатной температуре. Плоские образцы с размерами рабочей части 4×1×0,5 мм<sup>3</sup> были деформированы со скоростью нагружения 10<sup>–3</sup> с<sup>–1</sup>. На каждое состояние было испытано по 3 образца.

Электрохимические испытания проводили в водном растворе 3,5 % NaCl при 37 °С на электрохимической станции Р-5Х («Элинс», Россия). Измерение электродного потенциала проводилось в течение 2 ч для достижения установившегося значения. Потенциодинамическую поляризацию (ПДП) проводили в диапазоне от –600 до +400 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи со скоростью сканирования 0,25 мВ/с. В качестве эталона использовали хлорсеребряный электрод, заполненный 3,5 М раствором KCl. Противозлектрод представлял собой графитовый стержень. Результаты ПДП рассчитывали по методу Тафеля [18]. Поляризационное сопротивление  $R_p$  рассчитывали по наклону поляризационной кривой ±10 мВ относительно потенциала свободной коррозии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Типичные ПЭМ изображения структуры образца, подвергнутого ИПДК при температуре 20 °С и дополнительной термической обработке (ТО) при температуре 450 °С (в дальнейшем это состояние будет обозначено как ИПДК20+ТО450, для других состояний будет использовано обозначение ИПДКх+ТОу, где х и у – температура), свидетельствовали об измельчении зеренной структуры до среднего размера зерен ~100 нм (рис. 1 а). При этом в структуре были видны многочисленные

двойники деформации (рис. 1 а, 1 б). Обработка ИПДК при температуре 300 °С и дополнительный отжиг при температуре 450 °С (в дальнейшем ИПДК300+ТО450) привели к формированию среднего размера зерна 200 нм (рис. 1 с). Наиболее крупные зерна достигали размера 500 нм, что свидетельствовало о начале процессов рекристаллизации при данной температуре обработки. Двойники в структуре сохранились, но их плотность немного уменьшилась (рис. 1 d).

Исследования термической стабильности показали, что максимальная микротвердость 6009 МПа достигнута на образце, подвергнутом обработке ИПДК300+ТО450 (рис. 2), что выше прочности образца в исходном состоянии более чем в 3 раза (1915 МПа). Максимальная микротвердость образца, подвергнутого обработке ИПДК20+ТО450, достигла 4208 МПа.

Механические испытания на растяжение также подтверждают достижение максимальной прочности на образце, подвергнутом ИПДК300+ТО450 (таблица 1). Прочность (временное сопротивление разрыву) у образца ИПДК300+ТО450 составила 1331 МПа, а у исходного образца, подвергнутого отжигу при температуре 450 °С, – 462 МПа.

Относительное удлинение до разрушения у исходного образца составило 63 %, в то время как у образца ИПДК300+ТО450 оно было равно 0,7 %.

На рис. 3 и рис. 4 показаны результаты электрохимических испытаний в виде зависимостей электродных потенциалов от времени и поляризационных кривых. В таблице 2 представлены результаты расчета коррозионных параметров образцов по поляризационным кривым.

Электродные потенциалы всех образцов стабилизируются примерно за 2 ч и находятся в диапазоне от –0,39 до –0,33 В. Для всех образцов наблюдаются колебания электродного потенциала в начальный момент времени и заметна тенденция к снижению, прежде чем он стабилизируется. Колебания могут быть связаны с локальным растворением оксидной пленки и накоплением продуктов коррозии, что в итоге приводит к пассивации поверхности и стабилизации электродного потенциала.

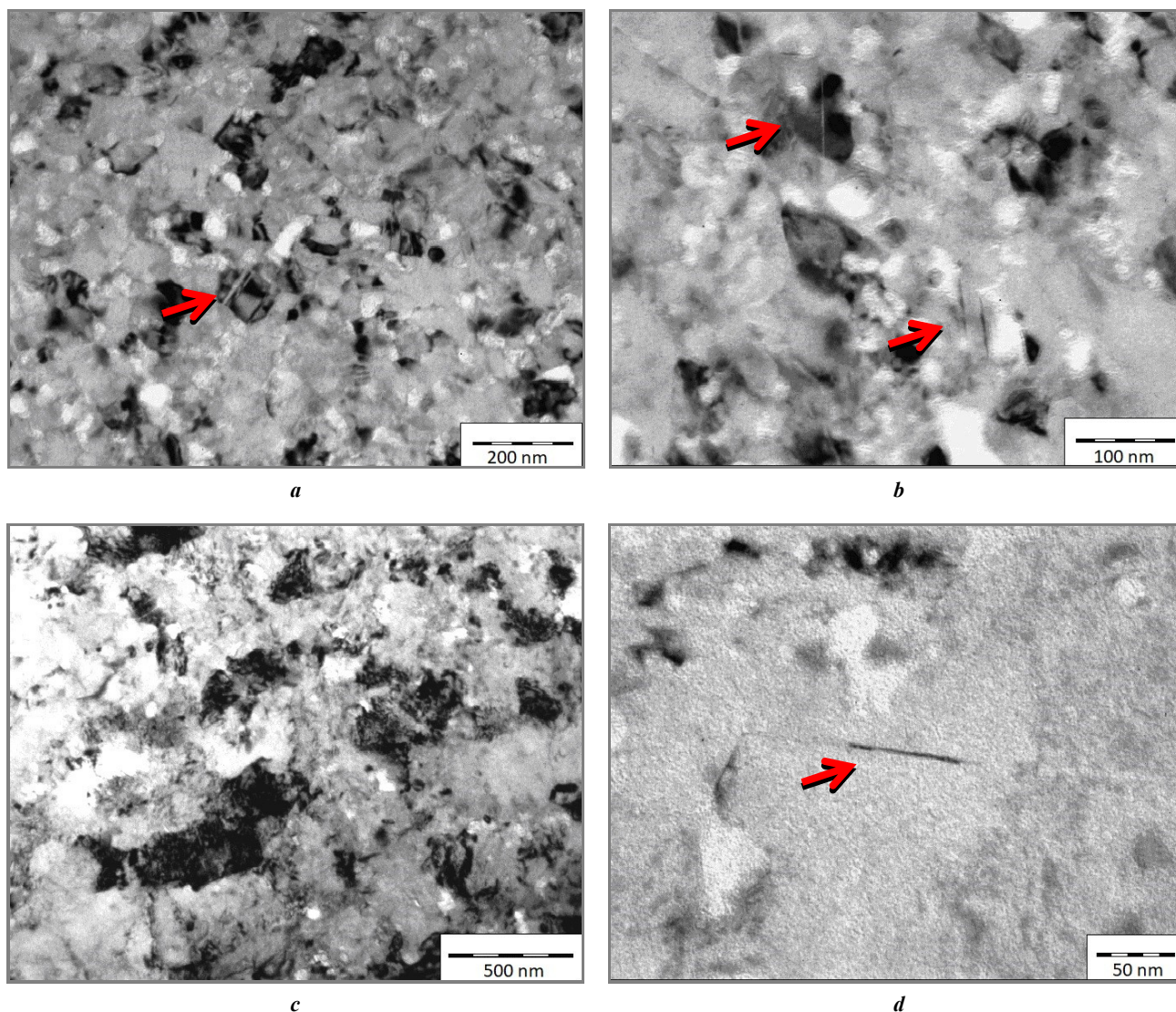
Как видно из таблицы 2, условия обработки значительно влияют на ЭДС свободной коррозии  $E_{corr}$ . Больше значение  $E_{corr}$  свидетельствует о пассивации поверхности, а меньшее, напротив, об активации.

Наилучшую коррозионную стойкость (наименьшее значение  $i_{corr}$ ) имел образец в исходном состоянии после дополнительного отжига 450 °С (таблица 2).

После обработки ИПДК20 и ИПДК300 наблюдалось увеличение тока коррозии и снижение поляризационного сопротивления  $R_p$  по сравнению с исходным образцом, свидетельствующее об активации поверхности в связи с большим количеством дефектов кристаллической решетки в ИПДК-образцах.

Применение обработки ИПДК20+ТО450 и ИПДК300+ТО450 позволило сохранить ток коррозии и ЭДС свободной энергии на уровне коррозионной стойкости исходного образца, но при этом снизилось поляризационное сопротивление  $R_p$ .

Термическая обработка исходного образца при более высокой температуре 700 °С привела к снижению коррозионной стойкости: наблюдалось минимальное



**Рис. 1.** ПЭМ изображения микроструктуры высокоэнтروпийного сплава после ИПДК при температуре 20 °С и дополнительного отжига при температуре 450 °С (а, б); после ИПДК при температуре 300 °С и дополнительного отжига при температуре 450 °С (с, д)

**Fig. 1.** TEM-images of the high-entropy alloy structure after HPT at temperature of 20 °C and additional annealing at temperature of 450 °C (a, b); after HPT at temperature of 300 °C and additional annealing at temperature of 450 °C (c, d)

значение  $E_{corr}$ , высокое значение тока коррозии  $i_{corr}$  и минимальное значение поляризационного сопротивления  $R_p$ .

Вместе с тем образцы ИПДК20+ТО700 и ИПДК300+ТО700 проявили лучшую коррозионную стойкость по всем параметрам (меньшие значения  $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$  и большее значение  $R_p$ ) по сравнению с исходным образцом, подвергнутым термической обработке при той же температуре 700 °С.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования методом ПЭМ показали, что в результате обработок ИПДК20+ТО450 и ИПДК300+ТО450 в сплаве  $Fe_{30}Ni_{30}Mn_{30}Cr_{10}$  существенно измельчилась зеренная структура до размера зерен 100–200 нм, в структуре появились двойники деформации. Измель-

чение зеренной структуры после обработки методом ИПДК типично для металлических материалов. При этом минимальный средний размер зерна зависит от типа кристаллической решетки, твердости материала и температуры плавления.

Появление двойников деформации в высокоэнтропийном сплаве после обработки методом ИПДК может свидетельствовать о невысоких значениях энергии дефекта упаковки, поскольку материалы с низкой энергией дефекта упаковки проявляют склонность к двойникованию [19].

После измельчения зеренной структуры методом ИПДК и дополнительного отжига образцы проявили повышенные значения микротвердости и предела прочности. При этом они имели малую пластичность.

Возможными механизмами упрочнения в образце ИПДК300+ТО450 очевидно являются зернограничное

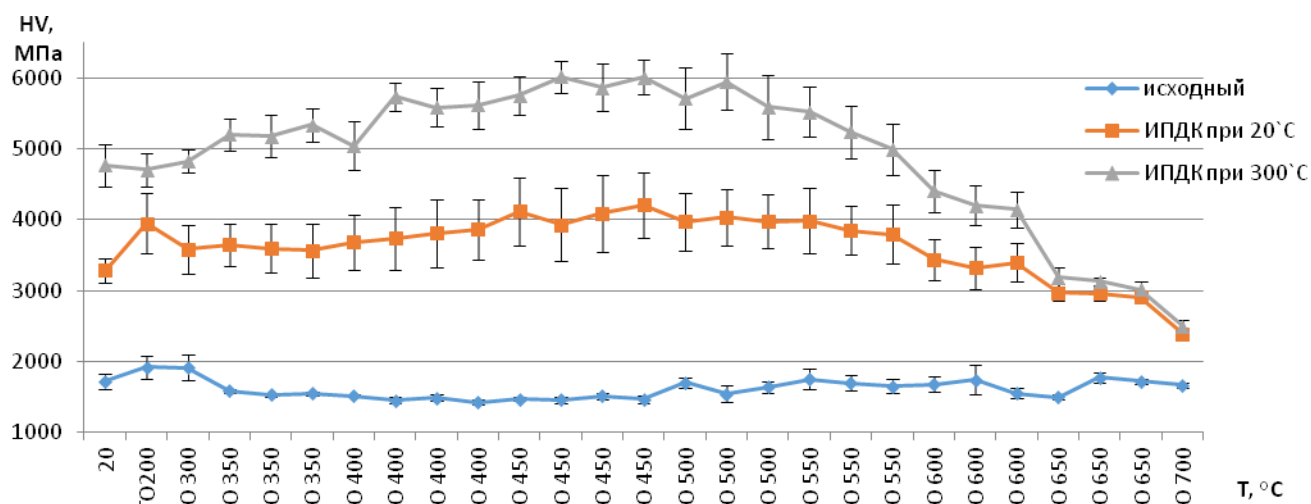


Рис. 2. Зависимость микротвердости от температуры отжига высокоэнтропийного сплава  $Fe_{30}Ni_{30}Mn_{30}Cr_{10}$  после различных обработок

Fig. 2. The dependence of microhardness on the annealing temperature of the  $Fe_{30}Ni_{30}Mn_{30}Cr_{10}$  high-entropy alloy after various treatments

Таблица 1. Результаты механических испытаний на растяжение  
Table 1. The results of tensile tests

Состояние	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\delta$ , %
Исходное+ТО450	462	160	63,2
ИПДК300+ТО450	1331	1300	0,7

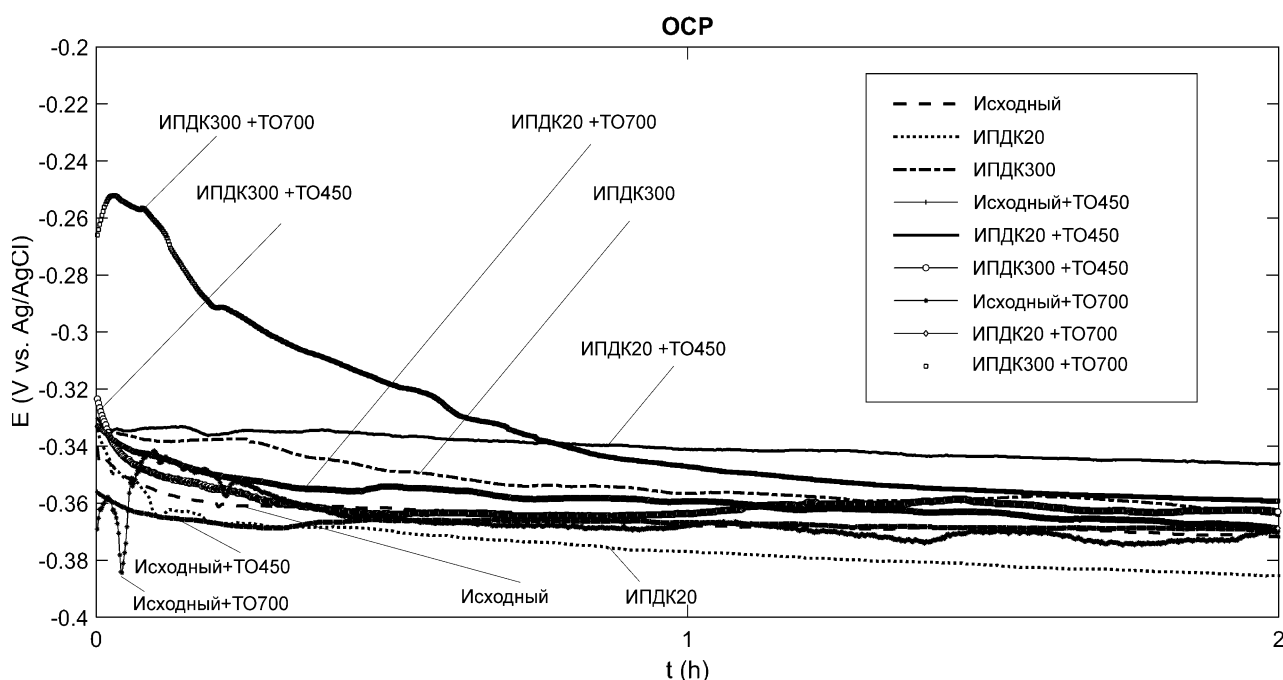


Рис. 3. Электродные потенциалы, полученные в результате электрохимических испытаний  
Fig. 3. Corrosion potentials obtained as a result of electrochemical tests

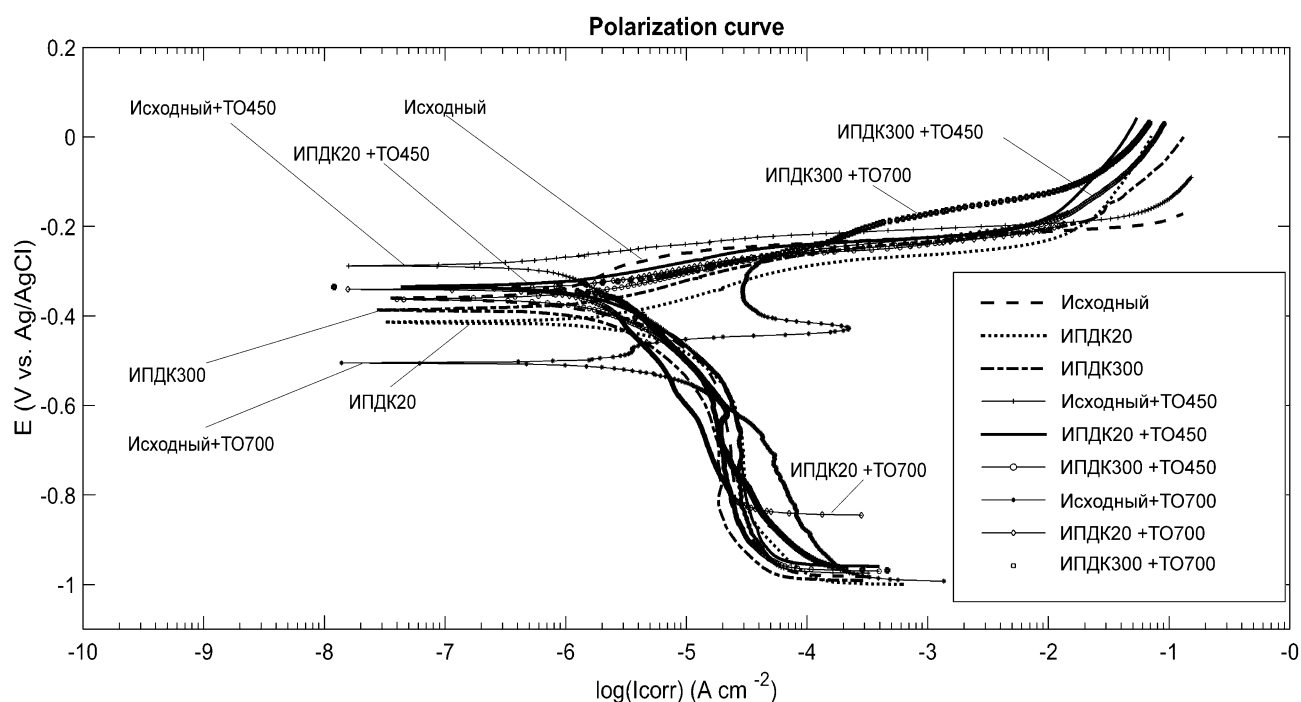


Рис. 4. Поляризационные кривые, полученные в результате электрохимических испытаний  
 Fig. 4. Polarization curves obtained as a result of electrochemical tests

Таблица 2. Результаты расчета коррозионных параметров  
 Table 2. The results of corrosion parameters calculation

Код образца	$E_{corr}$ В	$i_{corr}$ А/см <sup>2</sup>	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>
Исходный	-0,361±0,12	$1,91 \cdot 10^{-6} \pm 1,12 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^4 \pm 0,23 \cdot 10^4$
ИПДК20	-0,414±0,10	$5,68 \cdot 10^{-6} \pm 3,42 \cdot 10^{-7}$	$6,90 \cdot 10^3 \pm 0,29 \cdot 10^3$
ИПДК300	-0,387±0,03	$2,50 \cdot 10^{-6} \pm 1,87 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^4 \pm 0,11 \cdot 10^4$
Исходный+ТО450	-0,288±0,05	$0,96 \cdot 10^{-6} \pm 0,59 \cdot 10^{-7}$	$1,99 \cdot 10^4 \pm 0,41 \cdot 10^4$
ИПДК20+ТО450	-0,335±0,06	$1,86 \cdot 10^{-6} \pm 3,54 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^4 \pm 6,28 \cdot 10^3$
ИПДК300+ТО450	-0,362±0,08	$2,23 \cdot 10^{-6} \pm 1,44 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^4 \pm 5,40 \cdot 10^3$
Исходный+ТО700	-0,505±0,04	$6,10 \cdot 10^{-6} \pm 3,84 \cdot 10^{-7}$	$5,08 \cdot 10^3 \pm 0,49 \cdot 10^3$
ИПДК20+ТО700	-0,341±0,11	$1,64 \cdot 10^{-6} \pm 7,84 \cdot 10^{-7}$	$5,34 \cdot 10^3 \pm 0,67 \cdot 10^3$
ИПДК300+ТО700	-0,335±0,10	$2,79 \cdot 10^{-6} \pm 5,28 \cdot 10^{-7}$	$5,49 \cdot 10^3 \pm 0,46 \cdot 10^3$

упрочнение в соответствии с соотношением Холла – Петча [20], а также упрочнение за счет двойникования, поскольку в структуре образца были обнаружены двойники деформации, которые отсутствовали в исходном состоянии (рис. 1).

Уменьшение пластичности может быть связано с уменьшением среднего размера зерна в нанометрическую область, которое ведет к ограничению механизма дислокационного скольжения, часто наблюдаемого в УМЗ материалах [9]. Вместе с тем известно, что на пластич-

ность сплавов, содержащих двойники, дополнительное влияние могут оказывать также процессы двойникования [21]. Но в образце ИПДК300+ТО450 количества двойников видимо недостаточно для развития пластичности, которое наблюдается в TWIP-материалах [19].

В результате коррозионных испытаний было установлено, что образцы ИПДК20+ТО450, ИПДК300+ТО450 имеют достаточно высокую коррозионную стойкость, сравнимую с коррозионной стойкостью исходных образцов.

В целом следует отметить, что в высокоэнтропийных сплавах наблюдается высокая коррозионная стойкость, сопоставимая с коррозионной стойкостью нержавеющей стали 304L [22]. При этом измельчение зеренной структуры до размера зерна 100–200 нм в исследуемом высокоэнтропийном сплаве  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}$  способствует повышению прочности образцов при сохранении их коррозионной стойкости.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Формирование ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерна 100–200 нм в высокоэнтропийном сплаве  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}$  путем применения интенсивной пластической деформации кручением и последующей термообработки позволило достигнуть значений прочности 1331 МПа и микротвердости 6009 МПа, что выше соответствующих значений образца в исходном состоянии более чем в 3 раза.

Ультрамелкозернистые образцы сплава  $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}$  сохраняют термическую стабильность микротвердости до температуры 450 °С и обладают высокой коррозионной стойкостью, сопоставимой с коррозионной стойкостью исходных образцов высокоэнтропийного сплава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Перегудов О.А. Применение высокоэнтропийных сплавов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 10. С. 747–754. DOI: [10.17073/0368-0797-2021-10-747-754](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754).
- Anaman S.Y., Ansah S., Cho H.-H., Jo M.-G., Suh J.-Y., Kang M., Lee J.-S., Hong S.-T., Han H.N. An investigation of the microstructural effects on the mechanical and electrochemical properties of a friction stir processed equiatomic CrMnFeCoNi high entropy alloy // Journal of Materials Science and Technology. 2021. Vol. 87. P. 60–73. DOI: [10.1016/j.jmst.2021.01.043](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.043).
- Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review // Materials Research Letters. 2014. Vol. 2. № 3. P. 107–123. DOI: [10.1080/21663831.2014.912690](https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690).
- Chen S.-T., Tang W.-Y., Kuo Y.-F., Chen S.-Y., Tsau C.-H., Shun T.-T., Yeh J.-W. Microstructure and properties of age-hardenable  $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$  alloys // Materials Science and Engineering A. 2010. Vol. 527. № 21–22. P. 5818–5825. DOI: [10.1016/j.msea.2010.05.052](https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.052).
- Tong C.-J., Chen M.-R., Chen S.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Lin S.-J., Chang S.-Y. Mechanical performance of the  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  high-entropy alloy system with multiprincipal elements // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2005. Vol. 36. № 5. P. 1263–1271. DOI: [10.1007/s11661-005-0218-9](https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9).
- Mary S.J., Nagalakshmi R., Eshiba R. High entropy alloys properties and its applications – an overview // European Chemical Bulletin. 2015. Vol. 4. № 6. P. 279–284. DOI: [10.17628/ecb.2015.4.279-284](https://doi.org/10.17628/ecb.2015.4.279-284).
- Sitdikov V.D., Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Sitdikova G.F. Comprehensive use of X-ray techniques to study the structure of ultrafine-grained ferritic/martensitic steel // Journal of Materials Engineering and Performance. 2019. Vol. 28. № 11. P. 7109–7118. DOI: [10.1007/s11665-019-04440-1](https://doi.org/10.1007/s11665-019-04440-1).
- Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Ganeev A.V., Sitdikov V.D. Strengthening mechanisms in ultrafine-grained martensitic steel // Materials Science and Engineering A. 2019. Vol. 744. P. 163–170. DOI: [10.1016/j.msea.2018.11.141](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.141).
- Валиев Р.З., Жилиев А.П., Лэнгдон Т.Дж. Объемные наноструктурные материалы: фундаментальные основы и применения. СПб.: Эко-Вектор, 2017. 480 с.
- Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 4. С. 249–258. DOI: [10.17073/0368-0797-2021-4-249-258](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258).
- Sathiyamoorthi P., Kim H.S. High-entropy alloys with heterogeneous microstructure: Processing and mechanical properties // Progress in Materials Science. 2022. Т. 123. Article number 100709. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100709](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100709).
- 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).
- 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. № 1–2 SPEC ISS. P. 213–218. DOI: [10.1016/j.msea.2003.10.257](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257).
- Klimova M., Shaysultanov D., Semenyuk A., Zhrebetsov S., Stepanov N. Effect of carbon on recrystallised microstructures and properties of CoCrFeMnNi-type high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Vol. 851. Article number 156839. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156839](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156839).
- Kourov N.I., Pushin V.G., Korolev A.V., Knyazev Y.V., Ivchenko M.V., Ustyugov Y.M. Peculiar features of physical properties of the rapid quenched AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 636. P. 304–309. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.012).
- Kumar N.A.P.K., Li C., Leonard K.J., Bei H., Zinkle S.J. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation // Acta Materialia. 2016. Vol. 113. P. 230–244. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.05.007](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.007).
- Hoffman A., He L., Luebbe M., Pommerenke H., Duan J., Cao P., Sridharan K., Lu Z., Wen H. Effects of Al and Ti additions on irradiation behavior of FeMnNiCr multiprincipal-element alloy // JOM. 2020. Vol. 72. № 1. P. 150–159. DOI: [10.1007/s11837-019-03871-4](https://doi.org/10.1007/s11837-019-03871-4).
- Scully J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates // Corrosion. 2000. Vol. 56. № 2. P. 199–217. DOI: [10.5006/1.3280536](https://doi.org/10.5006/1.3280536).
- De Cooman B.C., Estrin Y., Kim S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels // Acta Materialia. 2018. Vol. 142. P. 283–362. DOI: [10.1016/j.actamat.2017.06.046](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046).
- Gigax J.G., El-Atwani O., McCulloch Q., Aytuna B., Efe M., Fensin S., Maloy S.A., Li N. Micro-

- and mesoscale mechanical properties of an ultra-fine grained CrFeMnNi high entropy alloy produced by large strain machining // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 178. P. 508–512. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.11.042](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.042).
21. Huang S., Huang H., Li W., Kim D., Lu S., Li X., Holmström E., Kwon S.K., Vitos L. Twinning in metastable high-entropy alloys // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9. № 1. Article number 2381. DOI: [10.1038/s41467-018-04780-x](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04780-x).
  22. Hsu Y.J., Chiang W.C., Wu J.K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCux high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. Vol. 92. № 1. P. 112–117. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2005.01.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.001).
  23. Koch C.C., Scattergood R.O., Darling K.A., Semones J.E. Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions // *Journal of Materials Science*. 2008. Vol. 43. № 23-24. P. 7264–7272. DOI: [10.1007/s10853-008-2870-0](https://doi.org/10.1007/s10853-008-2870-0).
- ### REFERENCES
1. Gromov V.E., Shlyarova Y.A., Vorob'ev S.V., Kononov S.V., Peregudov O.A. Application of high-entropy alloys. *Steel in Translation*, 2021, vol. 51, no. 10, pp. 700–704. DOI: [10.17073/0368-0797-2021-10-747-754](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754).
  2. Anaman S.Y., Ansah S., Cho H.-H., Jo M.-G., Suh J.-Y., Kang M., Lee J.-S., Hong S.-T., Han H.N. An investigation of the microstructural effects on the mechanical and electrochemical properties of a friction stir processed equiatomic CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, vol. 87, pp. 60–73. DOI: [10.1016/j.jmst.2021.01.043](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.043).
  3. Tsai M.-H., Yeh J.-W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*, 2014, vol. 2, no. 3, pp. 107–123. DOI: [10.1080/21663831.2014.912690](https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690).
  4. Chen S.-T., Tang W.-Y., Kuo Y.-F., Chen S.-Y., Tsau C.-H., Shun T.-T., Yeh J.-W. Microstructure and properties of age-hardenable Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2010, vol. 527, no. 21-22, pp. 5818–5825. DOI: [10.1016/j.msea.2010.05.052](https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.052).
  5. Tong C.-J., Chen M.-R., Chen S.-K., Yeh J.-W., Shun T.-T., Lin S.-J., Chang S.-Y. Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 2005, vol. 36, no. 5, pp. 1263–1271. DOI: [10.1007/s11661-005-0218-9](https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9).
  6. Mary S.J., Nagalakshmi R., Eshiba R. High entropy alloys properties and its applications – an overview. *European Chemical Bulletin*, 2015, vol. 4, no. 6, pp. 279–284. DOI: [10.17628/ecb.2015.4.279-284](https://doi.org/10.17628/ecb.2015.4.279-284).
  7. Sitdikov V.D., Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Sitdikova G.F. Comprehensive use of X-ray techniques to study the structure of ultrafine-grained ferritic/martensitic steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, vol. 28, no. 11, pp. 7109–7118. DOI: [10.1007/s11665-019-04440-1](https://doi.org/10.1007/s11665-019-04440-1).
  8. Islamgaliev R.K., Nikitina M.A., Ganeev A.V., Sitdikov V.D. Strengthening mechanisms in ultrafine-grained martensitic steel. *Materials Science and Engineering A*, 2019, vol. 744, pp. 163–170. DOI: [10.1016/j.msea.2018.11.141](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.141).
  9. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Lengdon T.Dzh. *Obemnyye nanostrukturnye materialy: fundamentalnye osnovy i primeneniya* [Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications]. Sankt Petersburg, Eko-Vektor Publ., 2017. 480 p.
  10. Osintsev K.A., Gromov V.E., Kononov S.V., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A. High-entropy alloys: structure, mechanical properties, deformation mechanisms and application. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*, 2021, vol. 64, no. 4, pp. 249–258. DOI: [10.17073/0368-0797-2021-4-249-258](https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258).
  11. Sathiyamoorthi P., Kim H.S. High-entropy alloys with heterogeneous microstructure: Processing and mechanical properties. *Progress in Materials Science*, 2022, vol. 123, article number 100709. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2020.100709](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100709).
  12. 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).
  13. 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, no. 1-2 SPEC ISS, pp. 213–218. DOI: [10.1016/j.msea.2003.10.257](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257).
  14. Klimova M., Shaysultanov D., Semenyuk A., Zherebtsov S., Stepanov N. Effect of carbon on recrystallised microstructures and properties of CoCrFeMnNi-type high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, vol. 851, article number 156839. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156839](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156839).
  15. Kourov N.I., Pushin V.G., Korolev A.V., Knyazev Y.V., Ivchenko M.V., Ustyugov Y.M. Peculiar features of physical properties of the rapid quenched AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, pp. 304–309. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.012).
  16. Kumar N.A.P.K., Li C., Leonard K.J., Bei H., Zinkle S.J. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation. *Acta Materialia*, 2016, vol. 113, pp. 230–244. DOI: [10.1016/j.actamat.2016.05.007](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.007).
  17. Hoffman A., He L., Luebbe M., Pommerenke H., Duan J., Cao P., Sridharan K., Lu Z., Wen H. Effects of Al and Ti additions on irradiation behavior of FeMnNiCr multi-principal-element alloy. *JOM*, 2020, vol. 72, no. 1, pp. 150–159. DOI: [10.1007/s11837-019-03871-4](https://doi.org/10.1007/s11837-019-03871-4).
  18. Scully J.R. Polarization resistance method for determination of instantaneous corrosion rates. *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–217. DOI: [10.5006/1.3280536](https://doi.org/10.5006/1.3280536).
  19. De Cooman B.C., Estrin Y., Kim S.K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Materialia*, 2018, vol. 142, pp. 283–362. DOI: [10.1016/j.actamat.2017.06.046](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046).
  20. Gigax J.G., El-Atwani O., McCulloch Q., Aytuna B., Efe M., Fensin S., Maloy S.A., Li N. Micro- and mesoscale mechanical properties of an ultra-fine grained CrFeMnNi high entropy alloy produced by



- large strain machining. *Scripta Materialia*, 2020, vol. 178, pp. 508–512. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.11.042](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.042).
21. Huang S., Huang H., Li W., Kim D., Lu S., Li X., Holmström E., Kwon S.K., Vitos L. Twinning in metastable high-entropy alloys. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, no. 1, article number 2381. DOI: [10.1038/s41467-018-04780-x](https://doi.org/10.1038/s41467-018-04780-x).
22. Hsu Y.J., Chiang W.C., Wu J.K. Corrosion behavior of FeCoNiCrCux high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 92, no. 1, pp. 112–117. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2005.01.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.001).
23. Koch C.C., Scattergood R.O., Darling K.A., Semones J.E. Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions. *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, no. 23–24, pp. 7264–7272. DOI: [10.1007/s10853-008-2870-0](https://doi.org/10.1007/s10853-008-2870-0).

## Thermal stability and corrosion resistance of ultrafine-grained high-entropy Fe<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub> alloy

© 2022

**Konstantin M. Nesterov**<sup>1</sup>, PhD (Physics and Mathematics),

researcher of the Research Institute of Physics of Advanced Materials

**Ruzil G. Farrakhov**<sup>2</sup>, PhD (Engineering), Associate Professor, assistant professor of Chair of Electronic Engineering

**Veta R. Aubakirova**<sup>3</sup>, PhD (Engineering), senior lecturer of Chair of Electronic Engineering

**Rinat K. Islamgaliev**<sup>4</sup>, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,

professor of Chair of Materials Science and Physics of Metals

**Arina R. Sirazeeva**<sup>5</sup>, student

**Adkham Abuayyash**<sup>6</sup>, postgraduate student

Ufa University of Science and Technology, Ufa (Russia)

\*E-mail: kmnesterov@mail.ru

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7053-3131><sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6670-1537><sup>3</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8483-6408><sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6234-7363><sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3841-2169><sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0319-0992>

Received 04.05.2022

Accepted 24.11.2022

**Abstract:** One of the promising research areas developing in recent times in the materials science is the development and research of high-entropy alloys containing several metal elements with the concentration close to equiatomic. The interest to them is generated by the fact that such alloys demonstrate the improved mechanical and functional properties. Another promising area improving strength of metallic materials is grain refinement using the severe plastic deformation methods. This work uses both approaches to form an ultrafine-grained (UFG) structure in the high-entropy Fe<sub>30</sub>Ni<sub>30</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub> alloy. The paper presents the structure, strength, thermal stability, and corrosion resistance of a high-entropy alloy subjected to the high pressure torsion (HPT). The study of the structure carried out by scanning electron microscopy showed that the application of the HPT deformation leads to the formation of an UFG structure with an average grain diameter less than 200 nm depending on temperature of HPT processing. Microhardness measuring and tensile tests at room temperature showed that after grain refinement, an increase in microhardness and ultimate tensile strength occurs in a high-entropy alloy, which is more than three times higher compared to the initial coarse-grained sample. At the same time, the UFG samples of a high-entropy alloy manifested thermal stability of microhardness after annealing up to temperature of 500 °C. The electrochemical tests carried out in an aqueous solution of 3.5 % NaCl at the temperature of 37 °C demonstrated a high corrosion resistance of the UFG high-entropy alloy.

**Keywords:** thermal stability; heat treatment; corrosion resistance; high-entropy alloy; high pressure torsion deformation (HPT); corrosion tests; polarization curve.

**Acknowledgments:** R.K. Islamgaliev and K.M. Nesterov express their gratitude to the Russian Science Foundation for its financial support within the project No. 22-23-00714.

**For citation:** Nesterov K.M., Farrakhov R.G., Aubakirova V.R., Islamgaliev R.K., Sirazeeva A.R., Abuayyash A. Thermal stability and corrosion resistance of ultrafine-grained 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: 10.18323/2782-4039-2022-4-81-89.