

PACS numbers: 43.35.Zc, 61.72.Ff, 61.72.S-, 62.40.+i, 64.70.kd, 68.70.+w, 81.40.Ef

## Температурная зависимость акустических и механических свойств литого и отожжённого высокоэнтروпийного сплава $\text{Al}_{0,5}\text{CoCuCrNiFe}$

Ю. А. Семеренко, Е. Д. Табачникова, Т. М. Тихоновская\*,  
И. В. Колодий\*, А. С. Тортика\*, С. Э. Шумилин, М. А. Лактионова

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина  
НАН Украины,  
просп. Ленина, 47,  
61103 Харьков, Украина*  
*\*ННЦ «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины,  
ул. Академическая, 1,  
61108 Харьков, Украина*

В интервале температур 0,5–300 К впервые изучены акустические и механические свойства высокоэнтропийного сплава  $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$  в литом и отожжённом состояниях. Методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа исследована структура литого и отожжённого высокоэнтропийного сплава  $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ . Установлено, что в литом состоянии формируется дендритная структура. Отжиг приводит к изменению структуры и химического состава структурных областей, что вызывает существенное изменение акустических и механических свойств во всем исследованном интервале температур.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав  $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ , прочность,

---

Correspondence author: Yuriy Oleksandrovych Semerenko  
E-mail: semerenko@ilt.kharkov.ua

*B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, N.A.S. of Ukraine,  
47 Nauky Prospekt, 61103 Kharkiv, Ukraine*  
*\*National Scientific Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', N.A.S.U.,  
1 Akademichna Ave., 61108 Kharkiv, Ukraine*

Yu. O. Semerenko, O. D. Tabachnikova, T. M. Tikhonovska, I. V. Kolodiy,  
O. S. Tortika, S. E. Shumilin, and M. O. Laktionova  
Temperature Dependence of the Acoustic and Mechanical Properties of Cast and  
Annealed High-Entropy  $\text{Al}_{0,5}\text{CoCuCrNiFe}$  Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**,  
No. 11: 1527–1538 (2015) (in Russian).

пластичность, акустическое поглощение, динамический модуль упругости.

В інтервалі температур 0,5–300 К вперше вивчено акустичні та механічні властивості високоентропійного стопу  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$  в литому та відпаленому станах. Методами оптичної мікроскопії, рентгеноструктурної аналізи, сканувальної електронної мікроскопії та рентгенівської мікροаналізи досліджено структуру литого та відпаленого стопу  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ . Встановлено, що в литому стані формується дендритна структура. Відпал приводить до зміни структури та хемічного складу структурних областей, що спричиняє істотну зміну акустичних і механічних властивостей у всьому дослідженому інтервалі температур.

**Ключові слова:** високоентропійний стоп  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ , міцність, пластичність, акустичне поглинання, динамічний модуль пружності.

For the first time, the acoustic and mechanical properties of the high-entropy  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$  alloy in the cast and annealed states are studied in the temperature range of 0.5–300 K. The structure of the cast and annealed high-entropy  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$  alloy is studied by means of optical microscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray microanalysis. As found in the as-cast alloy, dendritic structure is formed. Annealing leads to a change in the structure and chemical composition of structural areas that causes a significant change in the acoustic and mechanical properties in the studied temperature range.

**Key words:** high-entropy  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$  alloy, strength, plasticity, acoustic absorption, dynamic modulus of elasticity.

*(Получено 26 августа 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Новым перспективным направлением создания высокопрочных, термически стабильных металлических материалов является разработка многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов). Микроструктура таких сплавов часто состоит из одного или нескольких многокомпонентных твёрдых растворов замещения, что обеспечивает формирование привлекательного комплекса механических свойств, а замедленная диффузия обеспечивает высокую термическую стабильность. Особенности механических свойств ВЭСов, и их связь с микроструктурой, в частности в сплаве  $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$  (концентрации элементов заданы в молярном отношении) активно изучалась в интервале температур от комнатной до 1200°C. В то же время экспериментальных данных о свойствах ВЭСов при температурах ниже комнатной явно недостаточно.

Целью данной работы было изучение акустических, механических и структурных свойств высокоэнтропийного сплава

$Al_{0,5}CoCrCuFeNi$  в литом и отожжённом состояниях при понижении температуры от 300 до 0,5 К.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходные литые образцы сплава размером  $6 \times 8 \times 30$  мм<sup>3</sup> получали сплавлением компонентов (чистота не хуже 99,9%) в дуговой печи в атмосфере очищенного аргона с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода. Металлографические исследования шлифов показали отсутствие макроскопической ликвации в слитках.

Фактический состав изученного образца (% вес.): Al — 4,46%, Co — 19,48%, Cu — 21,01%, Cr — 17,18%, Ni — 19,4%, Fe — 18,46%; плотность — 7,979 г/см<sup>3</sup>.

Изучены образцы в исходном литом состоянии, а также после серии отжигов: 1 — при 1248 К в течение 12 часов, 2 — после отжига при 1248 К в течение 12 часов с последующим отжигом при 923 К в течение 12 часов. Отжиг образцов проводился в вакууме, образцы после отжига охлаждались вместе с печью (скорость охлаждения до 770 К составляла 5 К/мин).

Структурные исследования выполнены методами оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии с использованием рентгеновского микроанализатора. Литой сплав имел типичную дендритную микроструктуру (см. рис. 1 и 3).

Рентгеновские исследования выполнены методом съёмки поверхности протравленного шлифа на дифрактометре ДРОН-2 в  $CuK_{\alpha}$ - и  $FeK_{\alpha}$ -излучениях с применением селективно-поглощаю-

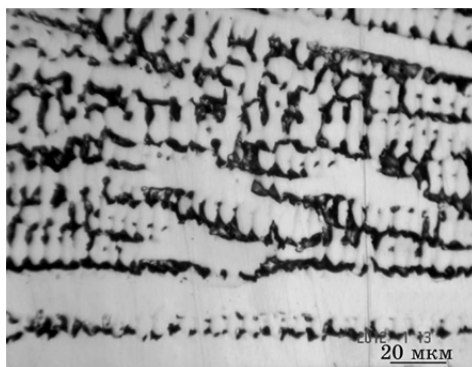
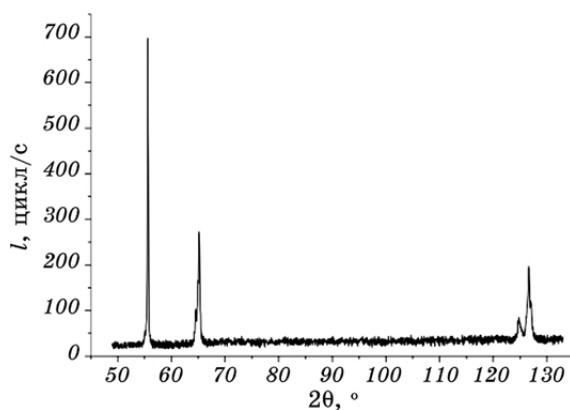


Рис. 1. Микроструктура литого высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$ .

Fig. 1. The microstructure of the cast high-entropy  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  alloy.

ших фильтров. Типичная дифрактограмма образца литого сплава представлена на рис. 2, а результаты обработки дифрактограмм всех изученных образцов приведены в табл. 1.

Сплав имеет ГЦК-решётку, при этом отражения от всех плоскостей расщепляются, что свидетельствует о различии параметров ГЦК-решётки тела дендритов и междендритных промежутков. Следует отметить малое количество отражений (некоторые образцы имели только одно отражение), что, по-видимому, связано с большими размерами зёрен и согласуется с металлографическими исследованиями. Совокупная обработка отражений от всех исследованных образцов дала следующие усреднённые параметры решётки: ГЦК<sub>1</sub> —  $a = 3,596 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ , ГЦК<sub>2</sub> —  $a = 3,625 \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ .



**Рис. 2.** Типичная дифрактограмма образца литого высокоэнтропийного сплава  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCuCrNiFe}$  ( $\text{FeK}_\alpha$ -излучение).

**Fig. 2.** A typical diffraction pattern ( $\text{FeK}_\alpha$ -radiation) of the sample of cast high-entropy  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCuCrNiFe}$  alloy.

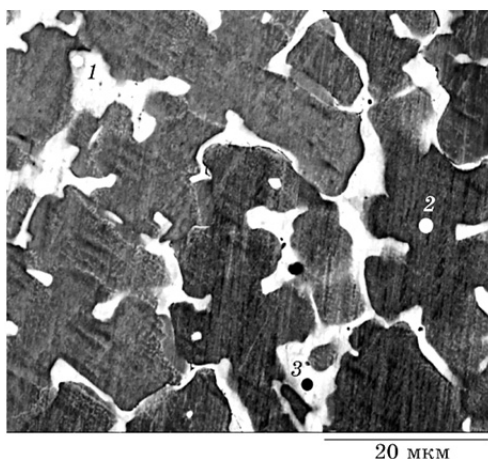
**ТАБЛИЦА 1.** Результаты обработки дифрактограмм изученных образцов высокоэнтропийного сплава  $\text{Al}_{0.5}\text{CrCuNiFeCo}$ .

**TABLE 1.** Results of processing the diffraction patterns of the studied samples of high-entropy  $\text{Al}_{0.5}\text{CrCuNiFeCo}$  alloy.

Фаза	Индексы $hkl$	$2\theta, ^\circ$	Параметр решётки, $\text{ \AA}$
ГЦК <sub>1</sub>	111	55,593	3,594
	200	65,110	
	311	126,561	
ГЦК <sub>2</sub>	111	55,097	3,624
	200	64,511	
	311	124,757	

Исходя из значений для интенсивностей отражений и наблюдаемого на рис. 1 соотношения площадей дендритов и междендритных промежутков, можно предположить, что ГЦК<sub>1</sub> соответствует дендритам, а ГЦК<sub>2</sub> — междендритным промежуткам. Это согласуется с данными [1] по составу дендритов (точка 2 на рис. 3, табл. 2), обогащённых железом, хромом и кобальтом (более 20 ат.% каждого), и обеднённых медью (менее 10%) и междендритных промежутков (точка 1 на рис. 3, табл. 2), обогащённых медью ( $\cong 65\%$ ) и практически не содержащих железа, хром и кобальт (менее 4%).

В междендритных промежутках содержание алюминия повышено до  $\cong 15\%$ , что, согласно [2] приводит к увеличению параметра



**Рис. 3.** Микроструктура и элементный анализ литого высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  (элементный состав областей приведён в табл. 2) [1].

**Fig. 3.** Microstructure and elemental analysis of the cast high-entropy alloy  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  (elemental composition of the areas is shown in Table 2) [1].

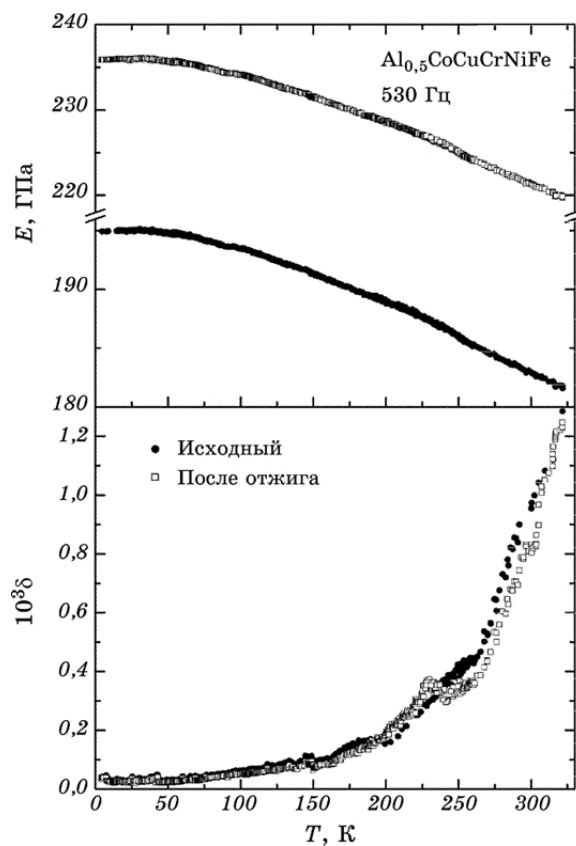
**ТАБЛИЦА 2.** Элементный анализ [1] литого высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$  (нумерация областей соответствует показанной на рис. 3).

**TABLE 2.** The elemental analysis of the cast high-entropy  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$  alloy (numbering of areas correspond to Fig. 3) [1].

№ п/п	Содержание химического элемента, ат. %					
	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	14,5	3,1	3,7	3,9	10,0	64,8
2	8,2	22,3	21,8	21,2	17,2	9,3
3	15,8	7,1	7,3	7,4	15,2	47,2

ГЦК-решётки. Также на границе между дендритными и междендритными областями можно обнаружить отдельные области (точка 3 на рис. 3, табл. 2), близкие по составу к междендритным прослойкам, но содержащие меньше меди ( $\cong 47\%$ ) и значительно более высокое количество никеля, железа, хрома и кобальта.

Акустические измерения выполнены методом механической резонансной спектроскопии на частоте изгибных колебаний 530 Гц в амплитудно-независимой области деформации  $\varepsilon_0 \cong 10^{-7}$  в области температур 4,2–320 К, измерены температурные зависимости логарифмического декремента колебаний  $\delta$  и динамического модуля Юнга  $E$ . В процессе измерений температура измерялась с точностью 50 мК. Скорость изменения температуры составляла  $\cong 1$  К/мин.



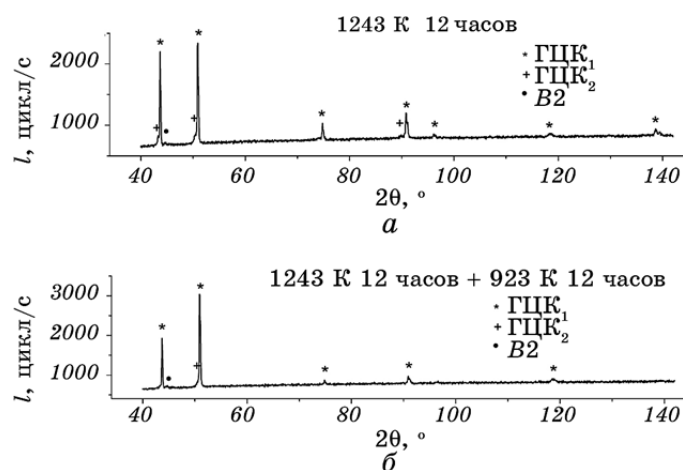
**Рис. 4.** Температурные зависимости акустических свойств литого и отожжённого при 1248 К в течение 12 часов высокоэнтропийных сплавов  $\text{Al}_{0,5}\text{CoCuCrNiFe}$ .

**Fig. 4.** Temperature dependences of the acoustic properties of the cast and annealed (at 1248 K during 12 hours) high-entropy  $\text{Al}_{0,5}\text{CoCuCrNiFe}$  alloys.

Установлено, что при повышении температуры от 4,2 К до 320 К динамический модуль Юнга сплава монотонно понижается от 194 ГПа до 182 ГПа, а поглощение возрастает (рис. 4). Общий ход температурной зависимости динамического модуля Юнга исчерпывающе описывается в предположении аддитивного вклада фононной и электронной составляющих [3]. Полученные значения  $E$  согласуются с литературными данными для сплавов подобного состава [4], а на температурных зависимостях декремента колебаний и динамического модуля Юнга не наблюдаются какие-либо существенные особенности релаксационной природы. Отсутствие на полученных температурных зависимостях акустических свойств особенностей, характерных для структурно-фазовых превращений, свидетельствует о стабильности структуры изученного литого многокомпонентного высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  в исследованном интервале температур.

Отжиг при 1248 К в течение 12 часов с последующим медленным охлаждением образца приводит к существенному ( $\cong 20\%$ ) увеличению динамического модуля Юнга, а также к появлению при температуре  $\cong 230$  К пика акустического поглощения.

Отжиг приводит к изменению структурно-фазового состава сплава. Дифрактограмма образца после отжига при 1248 К в течение 12



**Рис. 5.** Типичные дифрактограммы образцов отожжённого высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  ( $CuK_{\alpha}$ -излучение): после отжига при 1248 К в течение 12 часов (а), отжиг при 1248 К в течение 12 часов с последующим отжигом при 923 К в течение 12 часов (б).

**Fig. 5.** The typical diffraction patterns of samples of annealed high-entropy  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  alloy ( $CuK_{\alpha}$ -radiation): after annealing at 1248 K during 12 hours (a), annealing at 1248 K during 12 hours with followed annealing at 923 K during 12 hours (b).

**ТАБЛИЦА 3.** Результаты обработки дифрактограмм отожжённых образцов высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$ .**TABLE 3.** Processing of diffraction patterns of samples of annealed high-entropy  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$  alloy.

Фаза	Индексы $hkl$	$2\theta, ^\circ$	Параметр решётки, $\text{Å}$
После отжига при 1248 К в течение 12 часов			
ГЦК <sub>1</sub>	111	43,672	$3,5882 \pm 6 \cdot 10^{-4}$
	200	50,873	
	220	74,789	
	311	90,814	
	222	96,113	
	400	118,334	
	331	138,696	
ГЦК <sub>2</sub>	111	43,250	$3,620 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
	220	50,390	
	311	89,784	
ОЦК	110	44,610	$2,870 \pm 3 \cdot 10^{-3}$
После отжига при 1248 К в течение 12 часов с последующим отжигом при 923 К в течение 12 часов			
ГЦК <sub>1</sub>	111	43,696	$3,584 \pm 1 \cdot 10^{-3}$
	200	50,920	
	220	74,859	
	311	90,901	
	400	118,565	
ГЦК <sub>2</sub>	111	43,264	$3,617 \pm 3 \cdot 10^{-3}$
	200	50,420	
ОЦК	110	44,691	$2,865 \pm 3 \cdot 10^{-3}$

часов (рис. 5, а, табл. 3) показала наличие двух ГЦК-фаз, также выявлен след ОЦК-фазы (тип В2). Совокупная обработка отражений от всех исследованных образцов дала следующие усреднённые параметры решёток: ГЦК<sub>1</sub> —  $a = 3,5882 \pm 6 \cdot 10^{-4} \text{Å}$ , ГЦК<sub>2</sub> —  $a = 3,620 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ , ОЦК —  $a = 2,870 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ .

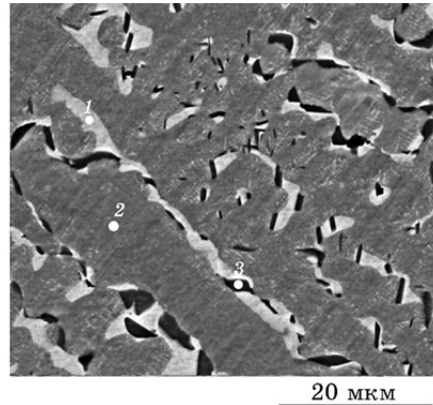
После дополнительного отжига при 923 К в течение 12 часов образец (рис. 5, б, табл. 3) также трёхфазный: ГЦК<sub>1</sub> —  $a = 3,584 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ , ГЦК<sub>2</sub> —  $a = 3,617 \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ , ОЦК —  $a = 2,865 \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{Å}$ .

Установлено [1], что состав дендритных областей (точка 2 на рис. 6, табл. 4) остаётся практически неизменным, тогда как в междендритных областях (точка 1 на рис. 6, табл. 4) происходит снижение содержания меди и алюминия и повышение содержания остальных элементов. Также, преимущественно на границах между дендритными и междендритными областями, происходит образование частиц (точка 3 на рис. 6, табл. 4), обогащённых никелем ( $\cong 30\%$ ),



алюминием (> 20%) и медью (> 20%). Согласно [5], эта фаза может иметь упорядоченную кристаллическую решётку типа *B2*. Эти результаты согласуются с имеющимися в литературе данными о существенном высокотемпературном упрочнении сплава после выдержки при температурах от 570 К до 870 К [6].

Измерения механических свойств при деформации сжатием на жёсткой деформационной машине (жёсткость машины  $\cong 7 \cdot 10^6$  Н/м) с постоянной скоростью  $4 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> проводили на образцах размерами  $2 \times 2 \times 4$  мм<sup>3</sup> в температурном интервале 0,5–300 К. При деформациях



**Рис. 6.** Микроструктура и элементный анализ отожжённого при 1248 К в течение 12 часов высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  (элементный состав областей приведён в табл. 4) [1].

**Fig. 6.** The microstructure and elemental analysis of annealed (at 1248 K during 12 hours) high-entropy  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$  alloy (elemental composition of the areas is shown in Table 4) [1].

**ТАБЛИЦА 4.** Данные элементного анализа [1] отожжённого при 1248 К в течение 12 часов высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$  (нумерация областей соответствует показанной на рис. 6).

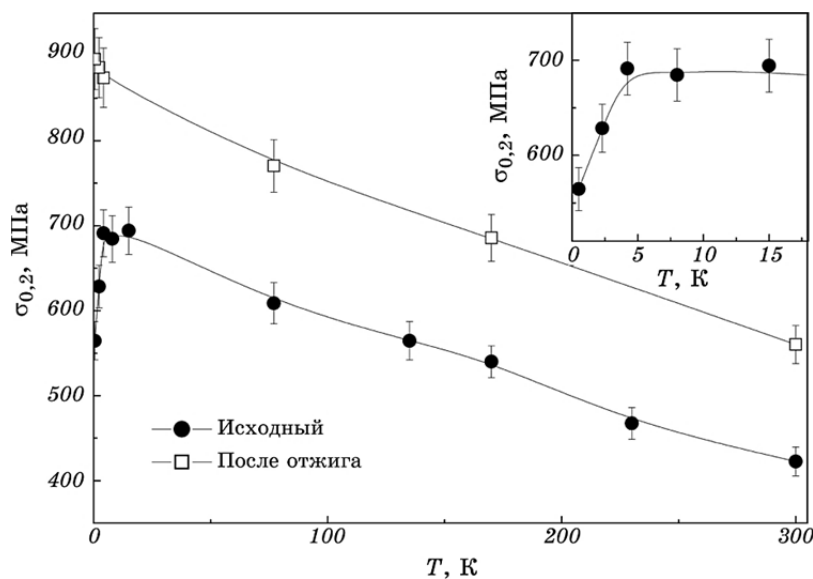
**TABLE 4.** The elemental analysis [1] of annealed (at 1248 K during 12 hours) high-entropy  $Al_{0,5}CrCuNiFeCo$  alloy (numbering of areas correspond to Fig. 6).

№ п/п	Содержание химического элемента, ат. %					
	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
1	7,5	6,2	5,9	5,8	12,5	62,0
2	6,0	22,1	21,3	20,6	18,5	11,2
3	21,1	6,3	9,0	11,3	30,0	22,7

$\cong 2\%$  измерялась скоростная чувствительность деформирующего напряжения  $\Delta\sigma = \Delta \ln(\dot{\epsilon})$ , для чего скорость деформации  $\dot{\epsilon}$  увеличивалась в 4,4 раза.

Установлено, что во всем температурном интервале в сплаве наблюдаются высокие значения прочности и пластичности. Величина условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  при повышении температуры от 4,2 до 300 К изменяется значительно сильнее (от 700 до 430 МПа, т.е. на 38,5%), чем величина модуля Юнга (на 6%). При температурах ниже 15 К обнаружено изменение характера пластического течения от плавного к скачкообразному. В предположении термоактивированного характера пластической деформации для образцов в литом состоянии вычислены величины активационного объема для термоактивированного движения дислокаций, значения которого уменьшается с понижением температуры от  $122b^3$  при 300 К до  $35b^3$  при 30 К.

Наблюдаемые в исследуемом сплаве особенности, такие как температурная зависимость предела текучести, уменьшение скоростной чувствительности деформирующего напряжения с уменьшением температуры, указывают на термоактивированный характер пластической деформации.



**Рис. 7.** Температурные зависимости условного предела текучести  $\sigma_{0,2}$  литого и отожжённого при 1248 К в течение 12 часов высокоэнтропийных сплавов  $\text{Al}_{0,5}\text{CrCuNiFeCo}$ .

**Fig. 7.** Temperature dependence of the yield strength  $\sigma_{0,2}$  of the cast and annealed (at 1248 K during 12 hours) high-entropy  $\text{Al}_{0,5}\text{CrCuNiFeCo}$  alloys.

В интервале температур 4,2–0,5 К в литых образцах обнаружена аномальная температурная зависимость условного предела текучести:  $\sigma_{02}$  уменьшается от 700 МПа при 4,2 К до 570 МПа при 0,5 К (см. вставку на рис. 7). В отожжённом состоянии эта аномалия не наблюдается. Отмеченные различия в свойствах и поведении литых и отожжённых образцов связаны со структурно-фазовыми превращениями, происходящими при отжиге, в частности с образованием выделений ОЦК-фазы в ГЦК-матрице [7].

### 3. ВЫВОДЫ

1. В литом сплаве  $Al_{0,5}CoCuCrNiFe$  формируется дендритная структура. Несмотря на заметную разницу химического состава и дендриты и междендритные области обладают ГЦК-решёткой со схожими параметрами.
2. Динамический модуль Юнга и предел текучести литых образцов монотонно уменьшаются при повышении температуры от 4,2 до 320 К. При этом изменение динамического модуля Юнга значительно слабее, чем изменение предела текучести.
3. В интервале температур 4,2–0,5 К в литых образцах обнаружено аномальное явление — уменьшение предела текучести при понижении температуры, а в отожжённых образцах указанная аномалия не наблюдается.
4. Отжиг образцов приводит к изменению структуры и химического состава структурных областей, что вызывает существенный рост динамического модуля Юнга и предела текучести во всем исследованном интервале температур.
5. Полученные данные свидетельствуют о термоактивированном характере пластической деформации сплава.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Yu. Semerenko, E. Tabachnikova, M. Laktionova, S. Shumilin, M. Tichonovskiy, I. Kolodiy, T. Tichonovskaya, A. Tortika, G. Salishchev, N. Stepanov, and D. Shaysultanov, *Proc. of III Int. Conf. 'Basic Research and Innovative Technologies in Mechanical Engineering' (May 13–15, 2014, Moscow, Russia)*, p. 285.
2. Ch.-J. Tong, Yu.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-Ts. Shun, Ch.-H. Tsau, and Sh.-Y. Chang, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**, Iss. 4: 881 (2005).
3. G. Leibfried, *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle [Lattice Theory of Mechanical and Thermal Properties of Crystals]* (Berlin–Heidelberg: Springer: 1963), vol. 7/1, p. 104 (in German).
4. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, H. Wang, Y. C. Wang, Q. J. Zhang, and J. Shi, *Materials Science and Engineering A*, **508**, Iss. 1–2:

- 214 (2009).
5. D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, A. V. Kuznetsov, G. A. Salishchev, and O. N. Senkov, *J. of Metals*, **65**, No. 12: 1815 (2013).
  6. Ch.-W. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, and Ch.-Ch. Yang., *J. Alloys Compd.*, **490**: 160 (2010).
  7. Ch. Ng, Sh. Guo, J. Luan, S. Shi, and C. T. Liu., *Intermetallics*, **31**: 165 (2012).