

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.05.cp, 61.46.Hk, 64.30.Ef, 65.40.gd, 81.20.Ev

### Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава CuNiAlFeCr методом механического легирования

А. И. Юркова, В. В. Чернявский, А. И. Кравченко

*Национальный технический университет Украины «КПИ»,  
просп. Победы, 37,  
03056 Киев, Украина*

В процессе механического легирования пятикомпонентной порошковой смеси эквиатомного состава синтезирован высокоэнтропийный сплав CuNiAlFeCr в наноструктурном состоянии. Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии получены экспериментальные данные об особенностях формирования высокоэнтропийного сплава CuNiAlFeCr на разных этапах механического легирования в планетарной мельнице. На основании результатов структурных исследований установлено формирование однофазного ОЦК-твёрдого раствора с периодом кристаллической решётки  $a = 0,2892$  нм и размером кристаллитов меньше 20 нм.

В процесі механічного легування п'ятикомпонентної порошкової суміші еквіатомного складу синтезовано високоентропійний стоп CuNiAlFeCr у наноструктурному стані. Методами рентгеноструктурного аналізу та сканівної електронної мікроскопії одержано експериментальні дані про особливості формування високоентропійного стопу CuNiAlFeCr на різних етапах механічного легування в планетарному млині. За результатами структурних досліджень встановлено формування однофазного ОЦК-твердого розчину з періодом кристалічної ґратниці  $a = 0,2892$  нм та розміром кристалітів, меншим за 20 нм.

The synthesis of high-entropy nanocrystalline equiatomic CuNiAlFeCr alloy by mechanical alloying in a planetary ball mill is described. Alloying behaviour, phase formation and structure of five-component alloy are investigated by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The effects of milling duration on the structure and morphology evolution are investigated. The formation of high-entropy CuNiAlFeCr alloy in the form of body-centred cubic solid solution with lattice parameter  $a = 0.2892$  nm and crystal-

lite size less than 20 nm is determined.

**Ключевые слова:** фазовый состав, структура, твёрдый раствор, высокоэнтروпийные сплавы, механическое легирование.

*(Получено 18 ноября 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Традиционные металлические сплавы обычно состоят из одного основного элемента с небольшим количеством нескольких легирующих добавок для повышения их эксплуатационных характеристик. Такие сплавы являются термодинамически нестабильными и при повышенных температурах или термической обработке в них могут происходить структурные фазовые превращения, что недопустимо, так как может привести к ухудшению эксплуатационных свойств. Избыточное количество легирующих элементов приводит к образованию множества интерметаллидных соединений, ухудшая свойства и усложняя анализ структуры сплавов.

В последнее десятилетие предложена и экспериментально подтверждена новая концепция создания металлических сплавов, основанная на достижении высокой энтропии смешения компонентов сплава [1–5]. В соответствии с этой концепцией, высокая энтропия смешения разных металлических элементов с концентрацией, близкой к эквимолярной, может значительно уменьшить свободную энергию Гиббса и стабилизировать твердые растворы с относительно простой кристаллической структурой и хорошей комбинацией свойств. На основе этой концепции разрабатывается по существу новый класс конструкционных и функциональных материалов [6, 7] — высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы). Основоположником создания и изучения ВЭСов является тайванский ученый Jien-Wei Yeh [1, 2], предложивший назвать эти материалы высокоэнтропийными сплавами.

Высокоэнтропийные сплавы относятся к классу металлических материалов. Эти многокомпонентные сплавы содержат 5 и более металлических элементов, при этом концентрация каждого может изменяться от 5 до 35 ат.% в зависимости от количества компонентов в сплаве [8]. На сегодняшний день особое значение уделяется исследованию высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов.

Высокоэнтропийные сплавы, при наличии в своем составе пяти и более компонентов, согласно теории регулярных растворов, имеют высокую энтропию смешения, которая определяется согласно уравнению Больцмана:  $\Delta S_{\text{mix}} = R \ln n$ , где  $R$  — газовая постоянная,  $n$  — число химических элементов в сплаве [1, 8]. Например, энтропия

смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$  для эквимольных сплавов из 3, 5, 7 и 9 элементов составляет 1,1R, 1,61R, 1,95R и 2,2R Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> соответственно.

Вместо многочисленных интерметаллидов или других сложных соединений ВЭСы имеют тенденцию образовывать простые твердые растворы замещения преимущественно с кубической кристаллической структурой: ОЦК, ГЦК или ГЦК + ОЦК [9]. Такая тенденция объясняется влиянием высокой энтропии и основана на простой зависимости:  $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$  ( $G$  — энергия Гиббса,  $H$  — энтальпия,  $T$  — абсолютная температура,  $S$  — энтропия) и вторым законом термодинамики [10]. При этом количество фаз в ВЭСах меньше разрешенного равновесного числа, что следует из правила фаз Гиббса [8].

Как показано в работах [5, 11], для формирования стабильных твердых растворов в многокомпонентных сплавах кроме высокой энтропии смешения ( $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,61R$  или  $> 12$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>), которая является доминирующим фактором, контролирующим их формирование, необходимо, чтобы атомные радиусы составляющих элементов отличались незначительно ( $\delta < 8,5\text{--}12\%$ ). Тогда как энтальпия смешения (энергия связи)  $\Delta H_{\text{mix}}$  может изменяться от  $-15$  до  $5$  кДж/моль.

Образование простых твердых растворов с повышенной энтропией и большим количеством химических элементов эквивалентного состава в значительной степени влияет на свойства сплава и предопределяет комбинацию высокой прочности, пластичности, термостабильности, сопротивления износу и коррозии как при комнатной, так и при высокой температурах [1, 2, 7, 8]. Такие материалы можно использовать для изготовления инструмента, пресс-форм, штампов, деталей машин, механизмов, печей, покрытий и т.д. [1, 12, 13]. Формирование простой структуры твердых растворов облегчает выполнение структурных исследований и способствует устранению хрупкости, присущей упорядоченным соединениям.

Высокоэнтропийные сплавы могут быть получены теми же методами, что и традиционные сплавы. Для их получения применяют литейные технологии, закалку расплава, механическое легирование (МЛ), осаждение пленок и покрытий [1, 14]. Каждый метод обладает своими преимуществами и недостатками. Механическое легирование обеспечивает формирование стабильной микроструктуры с однородным химическим составом, по сравнению с другими способами получения этих сплавов. Увеличение однородности твердых растворов в условиях обработки при комнатной температуре является основным преимуществом МЛ над литьем, особенно многокомпонентных сплавов с большими различиями в температурах плавления исходных компонентов. Кроме того, механическое легирование обеспечивает формирование нанокристаллической структуры, что способствует улучшению механических свойств

этих сплавов.

Главная особенность высокоэнтропийных сплавов состоит в том, что в них нет основного элемента или элемента «хозяина». Все элементы композиции, взятые в равной молярной доле, являются главными. В них резко возрастает энтропия, но при этом такие системы остаются стабильными. Перед научным миром открываются завидные перспективы — возможность создания сплавов с уникальной комбинацией свойств и высокими эксплуатационными характеристиками на принципиально иной основе по сравнению с традиционно применяемыми. Из них могут быть изготовлены как объемные материалы, так и покрытия, плёнки для различных отраслей промышленности.

Цель работы — исследование этапов формирования фазового состава и структурного состояния эквиатомного CuNiAlFeCr сплава в процессе механического легирования порошковой смеси компонентов.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В процессе исследований в качестве исходных материалов использовали порошки Cu, Ni, Al, Fe, Cr высокой чистоты (99,8%) с размером частиц  $\leq 45$  мкм в равных мольных долях.

Механическое легирование порошковой смеси выполняли в планетарной мельнице, скорость вращения размольных стаканов составляла 580 об/мин. Навеску смеси порошков определяли по соотношению массы порошка к массе размольных тел как 1:10, соответственно. В эксперименте использовали размольные стаканы и шары  $\varnothing 10$  мм из закаленной стали марки ШХ6. Для предотвращения окисления, холодного сваривания и чрезмерного агломерирования порошка размол выполняли в среде очищенного бензина.

Форму и размер частиц порошков многокомпонентного сплава, а так же их микроструктуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) РЕММА-101А. Химический состав сплава определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа в СЭМ.

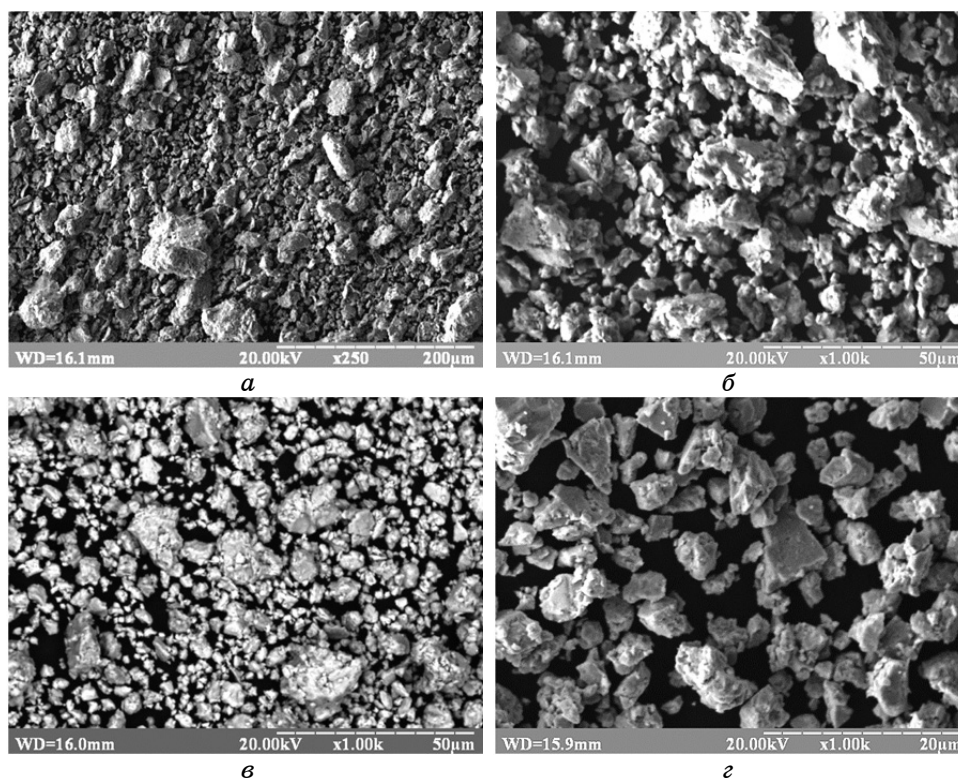
Формирование фазового состава и структуры порошковой смеси на различных этапах (0,5, 1, 2, 5 ч) МЛ изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония) в монохроматическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Размер кристаллитов и величину микронапряжений в порошковом сплаве определяли по расширению дифракционных профилей согласно общепринятой методике [15], исключая влияние инструментального расширения. Для определения периодов решетки твердого раствора в качестве стандарта использовали порошок кремния, нанесенный на поверхность порошковых прессовок.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная пятикомпонентная смесь порошков представляет собой частички (гранулы) размером до 45 мкм. Изображение общего вида порошка исследуемого сплава после разного времени размолла в планетарной мельнице, полученное в сканирующем электронном микроскопе, показано на рис. 1.

На начальных стадиях размолла в процессе МЛ происходит дробление частиц порошка под действием размольных тел с одновременным межчастичным холодным свариванием из-за значительной пластичности исходных материалов, что приводит к формированию крупных частиц (рис. 1, *а, б*). Измельчение порошковых агломератов на более мелкие равноосные частицы происходит в ходе дальнейшего процесса МЛ в связи с повышением твердости частиц при их наклепывании под действием пластической деформации.

Многочисленное повторение процессов дробления и холодного сваривания при размолле в планетарной мельнице вызывает постепен-

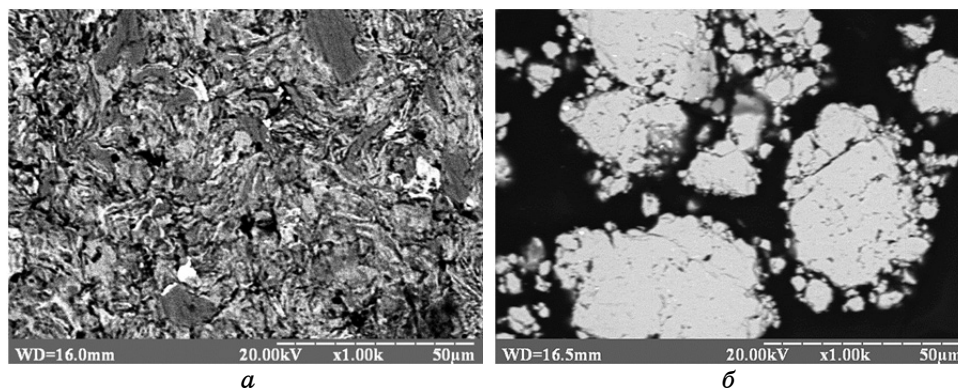


**Рис. 1.** СЭМ-изображения общего вида порошка CuNiAlFeCr сплава на разных этапах механического легирования: 0,5 ч (*а*), 2 ч (*б*), 5 ч (*в*), 6 ч (*г*).

ное измельчение порошковых композитов на более мелкие частицы. Это, в свою очередь, должно способствовать ускорению взаимной диффузии металлических элементов и облегчению протекания процесса легирования между разными компонентами порошковой смеси. Результаты количественных измерений показали, что через 5 ч МЛ средний размер порошковых частиц составил 5 мкм, но имеются и агрегированные частицы больших размеров (рис. 1, *е*). При увеличении времени МЛ до 6 ч частицы становятся более однородными по размеру, который не превышает 5 мкм, как показано на рис. 1, *з*, и дальнейшего измельчения не происходит, т.е. устанавливается равновесие между дроблением и фрагментацией.

Для сравнения на рисунке 2 приведены СЭМ-изображения микроструктуры поперечного сечения порошков CuNiAlFeCr сплава на начальном и конечном этапе МЛ. Для начальной стадии обработки пятикомпонентной порошковой смеси в планетарной мельнице наблюдается типичная пластинчатая (чешуйчатая) структура (рис. 2, *а*), тогда как для порошка сплава после МЛ в течение 5 ч характерна однородная структура частиц без четко выраженных особенностей (рис. 2, *б*).

Однородность химического состава полученного сплава контролировали методом микрорентгеноспектрального (EDX) анализа, результаты которого приведены в табл. 1. Номинальное содержание каждого элемента в исходной порошковой смеси составляло 20 ат.%. Концентрационные отклонения каждого элемента сплава от номинального содержания составляют меньше 2,5 ат.%. Хотя точность количественного EDX-микроанализа не очень высокая, полученные результаты дают основание считать сплав достаточно однородным по элементному составу.



**Рис. 2.** СЭМ-изображения микроструктуры поперечного сечения частиц порошка CuNiAlFeCr сплава после механического легирования в течение 0,5 ч (*а*) и 5 ч (*б*).

ТАБЛИЦА 1. Количественный химический состав CuNiAlFeCr сплава, ат. %.

Элемент	Cu	Ni	Al	Fe	Cr
Номинальный	20	20	20	20	20
EDX	18,74	21,37	18,85	20,43	20,61

Серии преобразований эквиатомной порошковой смеси Al–Cu–Ni–Fe–Cr в процессе механического легирования на разных этапах размол в планетарной мельнице характеризуются спектрами рентгеновской дифракции (рис. 3). Дифракционная картина исходного состояния пятикомпонентной смеси порошков представляет собой суперпозицию дифракционных максимумов чистых компонентов.

На начальной стадии размол исходной смеси порошков наблюдается значительное уменьшение интенсивности дифракционных максимумов от всех присутствующих компонентов. Как видно из приведенных данных, дифракционные максимумы, принадлежащие Al, исчезают значительно быстрее, по сравнению с максимумами от других элементов порошковой смеси. Уже на начальной стадии МЛ, через 0,5 ч обработки, в спектре рентгеновской ди-

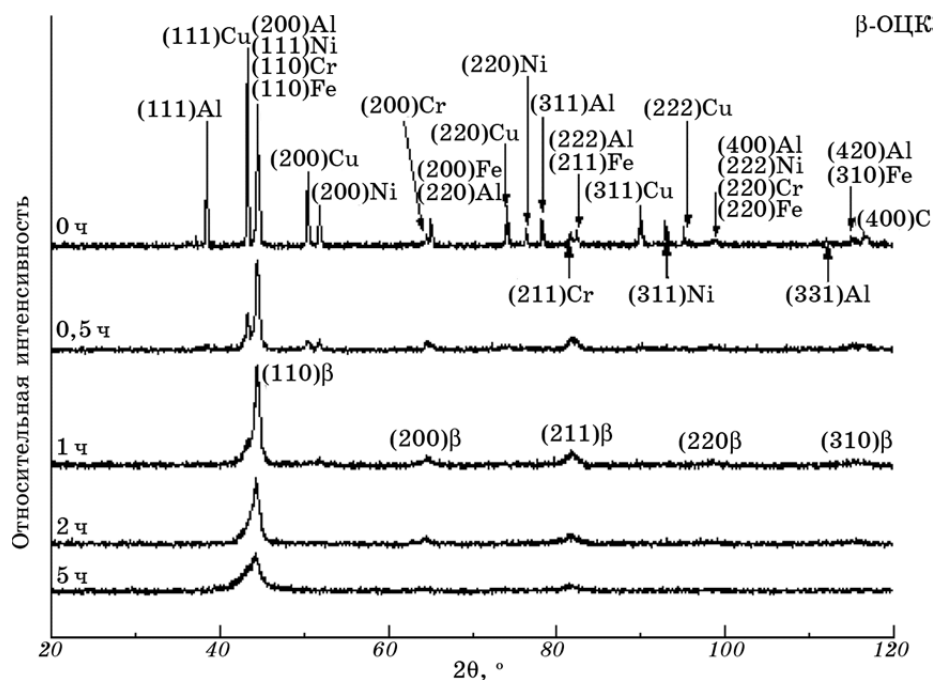


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции CuNiAlFeCr сплава на разных этапах механического легирования.

фракции порошковой смеси Cu–Ni–Al–Fe–Cr отсутствуют все дифракционные максимумы, соответствующие Al. Очевидно, это связано с тем, что Al, имея более низкую температуру плавления, по сравнению с другими компонентами порошковой смеси (табл. 2), более легко растворяется в них. Одновременно с этим линии Cu, Ni, Fe и Cr имеют столь сильное размытие и малую интенсивность, что на больших углах дифракции их очень сложно обнаружить. Так, дифракционные максимумы Cu и Ni на брэгговских углах  $2\theta$  больше  $60^\circ$  не различаются. Кроме того, наблюдается перекрытие соседних рефлексов от разных компонентов. Через 1 ч МЛ дифракционные линии, принадлежащие Cu и Ni, с индексами (200) под углом  $2\theta = 51,88^\circ$  взаимно перекрываются и сливаются в один, едва различимый, максимум. Тогда как максимумы, соответствующие Fe и Cr, еще присутствуют в спектре. С точки зрения кинетики процесса Cu и Ni, так же как Al, являются элементами с более низкой температурой плавления в исследованном сплаве (табл. 2) и поэтому легче растворяются на ранней стадии размола. Более медленное исчезновение линий Fe и особенно Cr связано с более высокой энергией связи (наивысшей температурой плавления), по сравнению с остальными элементами пятикомпонентного сплава, и поэтому более низкой скоростью диффузии в процессе МЛ.

Исчезновение дифракционных максимумов компонентов порошковой смеси можно рассматривать как начало формирования твердого раствора. После 1 ч размола происходит практически полное растворение всех компонентов смеси в Fe и/или Cr (рис. 3) с одновременным формированием твердого раствора с ОЦК-кристаллической решеткой на основе Fe и/или Cr. Тип кристаллической решетки определяли по ряду соотношений  $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$ , где  $\theta_1$  — угол дифракции первой линии,  $\theta_i$  — данной линии, и полученные результаты сравнивали с теоретическими данными (табл. 3). Результаты расчетов свидетельствуют о хорошем совпадении расчетных и теоретических значений ряда соотношений  $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$ , который соответствует ОЦК-структуре твердого раствора.

**ТАБЛИЦА 2.** Структура, температура и энтропия плавления элементов [16–18] сплава CuNiAlFeCr.

Элемент	Структура	Атомный радиус, нм	Температура плавления, °С	Энтропия плавления, Дж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Cu	ГЦК	0,1278	1083	9,8
Ni	ГЦК	0,1246	1453	10,1
Al	ГЦК	0,1432	660	11,5
Fe	ОЦК	0,1241	1539	7,63
Cr	ОЦК	0,1249	1857	9,63



**ТАБЛИЦА 3.** Определение кристаллической структуры сплава CuNiAlFeCr.

№ линии	2θ	θ	sinθ	sin <sup>2</sup> θ	sin <sup>2</sup> θ <sub>i</sub> /sin <sup>2</sup> θ <sub>1</sub> , расчетное	sin <sup>2</sup> θ <sub>i</sub> /sin <sup>2</sup> θ <sub>1</sub> , теоретическое	Кристаллическая решетка
1	44,48	22,24	0,3785	0,1433	1	1	ОЦК
2	64,658	32,329	0,5348	0,286	1,996	2	
3	81,786	40,893	0,6546	0,4286	2,991	3	
4	98,482	49,241	0,7575	0,5737	4,0035	4	

Только наиболее интенсивные дифракционные максимумы обнаруживаются в спектре после 2 часов размола порошка в планетарной мельнице, что указывает на завершение формирования структуры твердого раствора. С увеличением времени размола до 5 ч существенных изменений в дифракционной картине не наблюдается. Фазовый состав сплава остается неизменным. Изменения в дифракционной картине касаются лишь дальнейшего уменьшения высоты и еще большего уширения максимумов. Уменьшение интенсивности и значительное уширение дифракционных максимумов является неотъемлемым признаком формирования твердого раствора с нанокристаллической структурой и высоким уровнем микронапряжений (искажений кристаллической решетки) вследствие интенсивной пластической деформации в процессе МЛ [19].

Результаты оценочных расчетов размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния — ОКР) и величины микронапряжений многокомпонентного эквиатного сплава AlCuNiFeCr на разных этапах его формирования, выполненных исходя из уширения линий отражения, представлены в табл. 4. С увеличением времени размола средний размер кристаллитов уменьшается и после 5 ч размола составляет 17 нм. После 6 ч МЛ размер кристаллитов практически не изменяется и остается прежним. Это соответствует дости-

**ТАБЛИЦА 4.** Размер кристаллитов, величина микронапряжений и параметр решетки высокоэнтропийного сплава AlCuNiFeCr на разных этапах механического легирования.

Время размола, ч	Размер кристаллитов, нм	Микронапряжения, %	Параметр решетки, нм
0,5	57	0,29	—
1	38	0,38	0,2889
2	24	0,52	0,2894
5	17	0,63	0,2892

жению равновесия процессов измельчения и холодного сваривания, и дальнейшего уменьшения размера кристаллитов с увеличением продолжительности МЛ не происходит [20]. Величина микронапряжений в порошковом сплаве возрастает с увеличением продолжительности МЛ. После 5 ч размол в шаровой мельнице уровень микронапряжений составил 0,63%. В общем случае, увеличение уровня микронапряжений происходит вследствие: эффекта несоответствия размеров взаимодействующих элементов (табл. 2), увеличения объемной доли границ зерен и механической деформации. С увеличением времени размол объемная доля границ зерен, и накопленная деформация непрерывно возрастают вследствие уменьшения размеров кристаллитов. Увеличение деформации кристаллической решетки (микронапряжений) может также происходить в результате увеличения плотности дислокаций, генерируемых в процессе интенсивной пластической деформации при МЛ [21].

В процессе МЛ частицы порошка подвергаются интенсивной пластической деформации, вызывающей значительное увеличение плотности дислокаций. При этом происходит фрагментация, формируются дислокационные ячейки и субзерна, разделенные малоугловыми границами, для уменьшения напряжений в кристаллической решетке. На последующих этапах деформации происходит превращение малоугловых границ в высокоугловые границы зерен по типичному ротационному механизму [21], что приводит к формированию наноструктурного состояния.

Значения периода кристаллической решетки ОЦК-твердого раствора, рассчитанные по положению центра тяжести максимума (211), для разного времени МЛ приведены в табл. 4. После 2 ч МЛ параметр  $a$  кристаллической решетки составил 0,2894 нм.

В таблице 5 приведены значения энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  разных возможных атомных пар металлов, входящих в состав высокоэнтропийного CuNiAlFeCr сплава. В основном, атомные пары имеют как положительную, так и отрицательную энтальпию, значительно отличающуюся от нуля. Как известно, только атомные пары

**ТАБЛИЦА 5.** Энергии связи различных возможных атомных пар сплава CuNiAlFeCr, кДж/моль.

Элемент	Cu	Ni	Al	Fe	Cr
Cu	–	4	–1	13	12
Ni	4	–	–22	–2	–7
Al	–1	–22	–	–11	–10
Fe	13	–2	–11	–	–1
Cr	12	–7	–10	–1	–

с энтальпией смешения близкой к нулю могут обладать высокой растворимостью в твердом состоянии [24]. Другими словами, в равновесных условиях большинство компонентов высокоэнтропийного CuNiAlFeCr сплава обладает ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии. Однако в условиях механического легирования смеси порошков уже после 1 ч размола формируется структура простого ОЦК-твердого раствора, являющегося пересыщенным твердым раствором. Увеличение растворимости в твердом состоянии вызвано эффектом высокой энтропии смешения и неравновесным состоянием процесса МЛ. С увеличением количества компонентов, содержащихся в сплаве, случайная диффузия между различными элементами усиливается вследствие высокой энтропии смешения, и приводит к росту растворимости в твердом состоянии. Дополнительно, высокая энтропия смешения способствует уменьшению тенденции к упорядочению и сегрегации, облегчает формирование твердого раствора и увеличивает его стабильность, по сравнению с интерметаллидами и другими упорядоченными фазами [6]. Процесс МЛ также может расширить предел растворимости в твердом состоянии. Легирование происходит, когда размер кристаллитов уменьшается до нанометрового уровня и, таким образом, благодаря большой объемной доле границ зерен в нанокристаллических сплавах, накапливается значительное количество энтальпии. Энергия, накопленная в границах зерен, служит движущей силой формирования твердого раствора [25, 26] и, в конечном счете, ее увеличение приводит к расширению растворимости в твердом состоянии. С увеличением времени размола усиливается взаимодиффузия компонентов и повышается их растворимость в твердом состоянии до достижения пересыщения, сверх которого дальнейшего увеличения растворимости не происходит [12, 21].

Для традиционных сплавов в системе Cu–Ni–Al–Fe–Cr характерно формирование множества интерметаллидов, например, таких как Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Fe, Al<sub>3</sub>Fe, Cr<sub>2</sub>Al. Тогда как в полученном многокомпонентном сплаве CuNiAlFeCr они не образуются, и он полностью состоит из простого ОЦК-твердого раствора, а общее число фаз значительно ниже максимального равновесного количества, разрешенного правилом фаз Гиббса. Преимущественное формирование простых твердых растворов над интерметаллидами в многокомпонентных эквиатомных сплавах главным образом обеспечивается влиянием высокой энтропии смешения [1, 10, 27]. Согласно термодинамике предпочтительно формирование фаз с низкой энергией Гиббса  $G$ , которая определяется как  $G = H - TS$ , где  $H$  — энтальпия,  $S$  — энтропия,  $T$  — абсолютная температура. Если энтальпия постоянна, фазы с более высокой энтропией будут иметь более низкую свободную энергию Гиббса. Это влияние энтропии в значительной степени увеличивается для ВЭСов. Сплав CuNiAlFeCr содержит пять

компонентов и его энтропия смешивания  $> 1,61R$ , что очень высоко для металлических сплавов, поскольку энтропия плавления традиционных металлических сплавов составляет  $1R$ . Кроме того, энтропия твердого раствора намного выше, чем энтропия интерметаллидов. Твердые растворы более хаотичны, а интерметаллиды более упорядочены. В результате, свободная энергия Гиббса твердого раствора ниже, чем энергия Гиббса интерметаллидов, поэтому преимущественно формируется твердый раствор. При этом энтропия плавления отдельных элементов, присутствующих в сплаве (табл. 2), ниже по сравнению с энтропией смешения пятикомпонентной системы, которая составляет  $13,38 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ , что вызывает формирование простой кристаллической структуры твердого раствора.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом механического легирования (МЛ) в планетарной мельнице смеси порошков эквиатомного состава синтезирован пятикомпонентный однофазный высокоэнтропийный  $\text{CuNiAlFeCr}$  сплав в наноструктурном состоянии.

После МЛ в течение 5 ч средний размер частиц порошкового сплава составил 5 мкм, а размер кристаллитов — около 17 нм. Сплав имеет хорошую однородность химического состава.

Установлено, что высокоэнтропийный сплав представляет собой пересыщенный ОЦК-твердый раствор замещения на основе Fe и/или Cr с периодом кристаллической решетки 0,2892 нм. В процессе механического легирования все остальные элементы (Al, Cu, Ni) порошковой эквиатомной смеси растворяются в Fe и/или Cr.

Высокая энтропия смешения уменьшает свободную энергию Гиббса эквиатомного пятикомпонентного  $\text{CuNiAlFeCr}$  сплава, способствует уменьшению тенденции к упорядочению и сегрегации, облегчает формирование твердого раствора и увеличивает его стабильность, по сравнению с интерметаллидами и другими упорядоченными фазами.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S.-Y. Chang, *J. Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans. A*, **35**: 2533 (2004).
3. P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun, and S. K. Chen, *J. Adv. Eng. Mater.*, **6**: 74 (2004).
4. J. W. Yeh, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **31**: 633 (2006).
5. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *J. Adv. Eng. Mater.*,

- 10, No. 6: 534 (2008).
6. J.-W. Yeh, *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, **31**: 633 (2006).
  7. J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, and S.-K. Chen, *Mater. Sci. Forum*, **560**: 1 (2007).
  8. X. Yang, Y. Zhang, and P. K. Liaw, *J. Procedia Engineering*, **36**: 292 (2012).
  9. A. Greer, *J. Thermodynamics of Solids*, **336**: 303 (1993).
  10. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **213**: 375 (2004).
  11. S. Guo and C. T. Liu, *Progr. Mater. Sci.: Materials International*, **21**: 433 (2011).
  12. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, and J. Y. Zhang, *J. Mater. Sci. Eng.*, **1**: 1 (2011).
  13. S. Varalakshmi, G. A. Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Mater. Sci.*, **19**: 5158 (2010).
  14. S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Metall. Mater. Trans. A*, **10**: 2703 (2010).
  15. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев, *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия* (Москва: Металлургия: 1982).
  16. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley and Sons: 1996).
  17. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys* (London: CRC Press: 1992).
  18. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Oxford: Elsevier: 1997).
  19. J.-W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong et al., *J. Mater. Chem. Phys.*, **103**: 41 (2007).
  20. L. Shultz, *Philos. Mag. B*, **61**: 453 (1990).
  21. C. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.*, **46**: 1 (2001).
  22. F. R. de Boer, *Cohesion in Metals* (Amsterdam: North-Holland: 1988).
  23. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **41**: 1372 (2000).
  24. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A*, **304**: 446 (2001).
  25. H. X. Sui, M. Zhu, M. Qi et al., *J. Appl. Phys.*, **71**: 2945 (1990).
  26. B. I. Huang, K. J. Perez, E. J. Lavemia, and M. J. Lutton, *J. Nanostructured Mater.*, **7**: 67 (1996).
  27. R. E. Reed-Hill and R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles* (Boston: PWS Publishing: 1994).

## REFERENCES

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S.-Y. Chang, *J. Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
2. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Metall. Mater. Trans. A*, **35**: 2533 (2004).
3. P. K. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun, and S. K. Chen, *J. Adv. Eng. Mater.*, **6**: 74 (2004).
4. J. W. Yeh, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, **31**: 633 (2006).
5. Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, *J. Adv. Eng. Mater.*, **10**, No. 6: 534 (2008).
6. J.-W. Yeh, *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, **31**: 633 (2006).

7. J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, and S.-K. Chen, *Mater. Sci. Forum*, **560**: 1 (2007).
8. X. Yang, Y. Zhang, and P. K. Liaw, *J. Procedia Engineering*, **36**: 292 (2012).
9. A. Greer, *J. Thermodynamics of Solids*, **336**: 303 (1993).
10. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **213**: 375 (2004).
11. S. Guo and C. T. Liu, *Progr. Mater. Sci.: Materials International*, **21**: 433 (2011).
12. K. B. Zhang, Z. Y. Fu, and J. Y. Zhang, *J. Mater. Sci. Eng.*, **1**: 1 (2011).
13. S. Varalakshmi, G. A. Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Mater. Sci.*, **19**: 5158 (2010).
14. S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, *J. Metall. Mater. Trans. A*, **10**: 2703 (2010).
15. Ya. S. Umanskiy, Yu. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. N. Rastorguev, *Kristallografiya, Rentgenografiya i Ehlektronnaya Mikroskopiya* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
16. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley and Sons: 1996).
17. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys* (London: CRC Press: 1992).
18. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Oxford: Elsevier: 1997).
19. J.-W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong and et al., *J. Mater. Chem. Phys.*, **103**: 41 (2007).
20. L. Shultz, *Philos. Mag. B*, **61**: 453 (1990).
21. C. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.*, **46**: 1 (2001).
22. F. R. de Boer, *Cohesion in Metals* (Amsterdam: North-Holland: 1988).
23. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **41**: 1372 (2000).
24. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A*, **304**: 446 (2001).
25. H. X. Sui, M. Zhu, M. Qi et al., *J. Appl. Phys.*, **71**: 2945 (1993).
26. B. I. Huang, K. J. Perez, E. J. Lavemia, and M. J. Lutton, *J. Nanostructured Mater.*, **7**: 67 (1996).
27. R. E. Reed-Hill and R. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles* (Boston: PWS Publishing: 1994).