

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ И ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Cr-Nb-Ti-V**

Выпускная квалификационная работа

обучающегося по направлению подготовки
28.03.03 Наноматериалы

очной формы обучения,
группы 12001517
Кондратьева Артёма Дмитриевича

Научный руководитель
д.т.н., профессор Жеребцов С.В.

БЕЛГОРОД 2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	4
1 Обзор Литературы	4
1.1 Высокоэнтропийные сплавы и роль конфигурационной энтропии.....	4
1.2 Неэквивалентный твёрдый раствор высокоэнтропийного сплава.....	9
1.3 Эффект сильного искажения кристаллической решётки	11
1.4 Медленная диффузионная кинетика	14
1.5 Эффект от алюминия	18
1.6 Интерметаллиды.....	24
1.7 Фаза B2.....	24
1.8 Фаза L1 ₂	25
1.9 Сигма фаза	25
1.10 Фаза Лавеса	26
2 Цель и задачи исследования	27
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	28
2 Материалы и методики исследования	28
2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов.....	28
2.2 Методика проведения гомогенизационного отжига.....	28
2.3 Методика проведения осадки.	29
2.4 Методика пробподготовки образцов к металлографическим исследованиям....	29
2.5 Растровая электронная микроскопия	30
2.6 Рентгеноструктурный анализ.....	30
2.7 Методика проведения измерений микротвёрдости по Виккерсу.....	31
2.8 Построение фазовых диаграмм.....	31
3 Результаты и их обсуждение	32
3.1 Термодинамическое моделирование сплавов Ti _{41,25} Nb _{21,25} Cr _{21,25} V _{11,25} Al ₅ и Ti _{38,75} Nb _{18,75} Cr _{18,75} V _{8,75} Al ₁₅	32
3.3 Исследование структуры сплавов Ti _{41,25} Nb _{21,25} Cr _{21,25} V _{11,25} Al ₅ и Ti _{38,75} Nb _{18,75} Cr _{18,75} V _{8,75} Al ₁₅ после гомогенизационного отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов и после осадки при температуре 800°C.....	34
3.5 Исследование механических свойств после осадки при температурах 22°C, 600°C и 800°C.	40
3.6 Исследование микротвёрдости в исходном состоянии и после осадки.....	43
4 Экономическое обоснование внедрения разработки, перспективы и способы достижения вывода ВЭСов на промышленный уровень	44
Выводы	49
Список использованной литературы	50

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) – это новый перспективный класс металлических сплавов, которые рассматриваются как потенциально возможные перспективные конструкционные материалы для использования при высоких температурах из-за их привлекательных особенностей. В целях полной реализации потенциала ВЭСов в качестве высокотемпературных материалов были введены ВЭСы на основе тугоплавких металлов. Ряд ВЭСов, основанных на тугоплавких элементах, показал превосходную высокотемпературную прочность, превышающую используемые в настоящее время суперсплавы на основе никеля. Однако многие ВЭСы имеют большую плотность и вес, поэтому это накладывает ограничения использования таких материалов на практике. Данную проблему пытаются решить заменой тяжёлых элементов на более лёгкие, с высокими температурами плавления.

В качестве элемента, который может заменить более тяжёлые элементы является алюминий. Он намного дешевле и помимо очевидного снижения плотности, в ряде исследований отмечается благотворное влияние Al на механические свойства ВЭСов, в частности, увеличение высокотемпературной прочности и прочности при комнатной температуре.

В данной работе были исследованы сплавы $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ и $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$, проанализировано влияние осадки при высоких температурах на механические свойства и структуру сплавов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 Высокоэнтропийные сплавы и роль конфигурационной энтропии

Согласно одному из определений, высокоэнтропийными сплавами (ВЭСами) называют сплавы, состоящие, по меньшей мере, из пяти и более легирующих элементов. При таких критериях конфигурационные энтропии сплавов будут достаточно высокими, чтобы преодолеть энтальпии образования интерметаллических фаз. В результате чего образуются стабильные твердые растворы. Для n компонентов, каждый из которых содержит мольные доли X_i , конфигурационная энтропия, ΔS_{config} , выглядит следующим образом:

$$\Delta S_{config} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (1)$$

$$G = H + RT \sum_i X_i \ln C_i \quad (2)$$

$$\Delta S_{config} = R \ln n \quad (3)$$

Альтернативное определение, которое опирается на тот же принцип максимизации конфигурационной энтропии, состоит в том, что ВЭС имеет конфигурационную энтропию смешения

$$\Delta S_{config} > 1.5R \quad (4)$$

Эти два определения вполне подходят для большинства рассмотренных на сегодняшний день высокоэнтропийных сплавов.

На рис. 1.1 приведен пример, иллюстрирующий формирование пятикомпонентного эквиатомного сплава из пяти элементов. Из приведенного выше уравнения (3) получаем $R \ln 5 = 1,61K$, так как у нас пять компонентов. Для неэквиатомного ВЭС энтропия смешения будет ниже, чем для эквиатомного сплава (данным случаем будет рассмотрен более подробно в пункте 1.2).

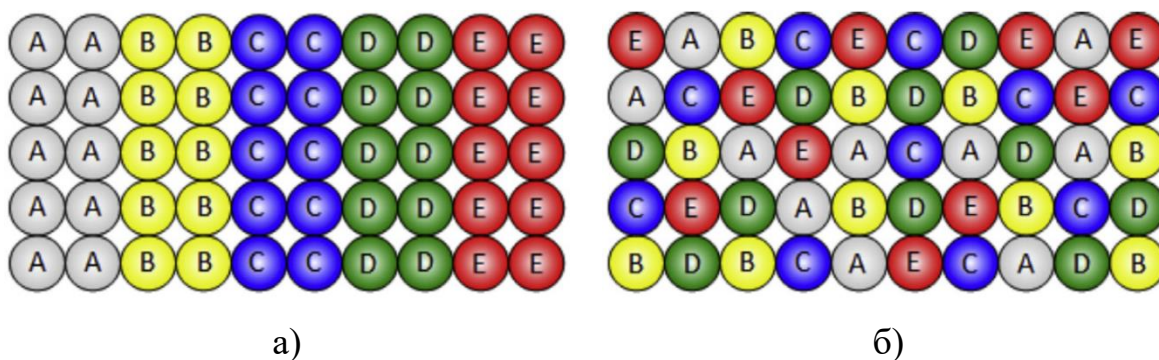


Рис. 1.1 Схема расположения компонентов эквиатомного ВЭС а) до смешения б) после смешения. Атомные радиусы всех компонентов одинаковые

Для наглядности, как количество компонентов влияет на конфигурационную энтропию, дана таблица 1.1

Таблица 1.1

Конфигурационная энтропия эквиатомных сплавов с увеличением элементов с 1 до 10

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔS_{conf}	0	0,69R	1,1 R	1,39 R	1,61 R	1,79 R	1,95 R	2,08 R	2,2 R	2,3 R

В общем случае энтропия смешения имеет четыре компоненты, такие как, конфигурационная энтропия, колебательная энтропия, магнитный диполь и электронная случайность. Но тем не менее, конфигурационная энтропия доминирует над другими тремя компонентами [4]. Отрицательный вклад избыточной колебательной энтропии в общую энтропию смешения имеет место быть, если взаимодействие происходит между атомными парами, разница радиусов которых достаточно велика. В таблице 1.1 приведены конфигурационные энтропии эквиатомных сплавов с увеличением числа компонентов. Как видно, с увеличением количества элементов увеличивается и конфигурационная энтропия. Согласно правилу Ричардса,

$$\frac{\Delta H_f}{T_m} = \Delta S_f \sim R \quad (5)$$

изменение конфигурационной энтропии ΔS_f от твердого состояния тела к жидкости во время плавления равно газовой постоянной R , а изменение энтальпии ΔH_f , можно оценить как RT_m , где T_m это точка плавления. Поскольку ΔH_f можно рассматривать как энергию, необходимую для разрушения примерно одной двенадцатой всех связей в твёрдом теле, то энтропия смешения отнесённая к одному молю в твердом растворе достаточно велика, чтобы снизить его свободную энергию смешения

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (6)$$

на величину RT . Следовательно, такое снижение свободной энергии приводит к тому, что фазы твердых растворов обладают большей способностью подавлять интерметаллические соединения, которые обычно имеют гораздо более низкий ΔS_{conf} из-за их упорядоченной структуры.

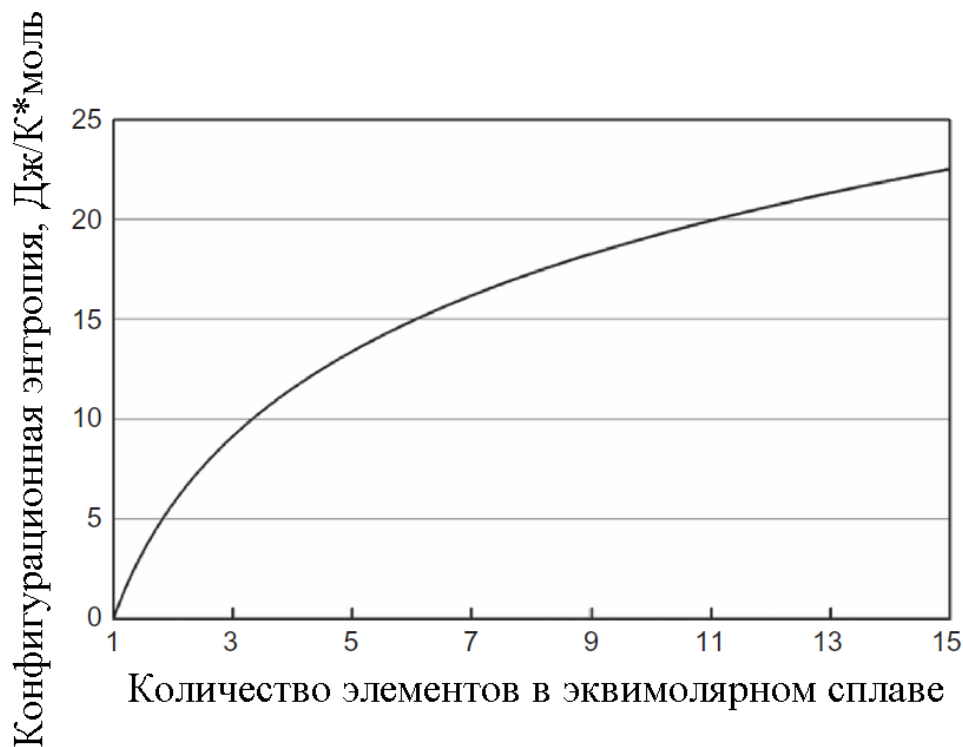


Рис. 1.2 Зависимость конфигурационной энтропии от количества элементов в эквимольном сплаве

Из таблицы 1.1 и рис. 1.2 видно, что конфигурационная энтропия тройного эквиатомного сплава уже несколько выше, чем $1R$, а именно $1,1R$. Кроме того, энтальпии образования двух часто встречающихся интерметаллических соединений, $NiAl$ и $TiAl$, равняются $1,38R$ и $2,06R$ соответственно [4]. Таким образом, разумно полагать, что конфигурационная энтропия равная $1,5R$ (даже без учета трех упомянутых выше компонент энтропии смешения) достаточно велика, чтобы подавлять сильное упорядочение таких атомных пар с сильными энергиями связи при высоких температурах.

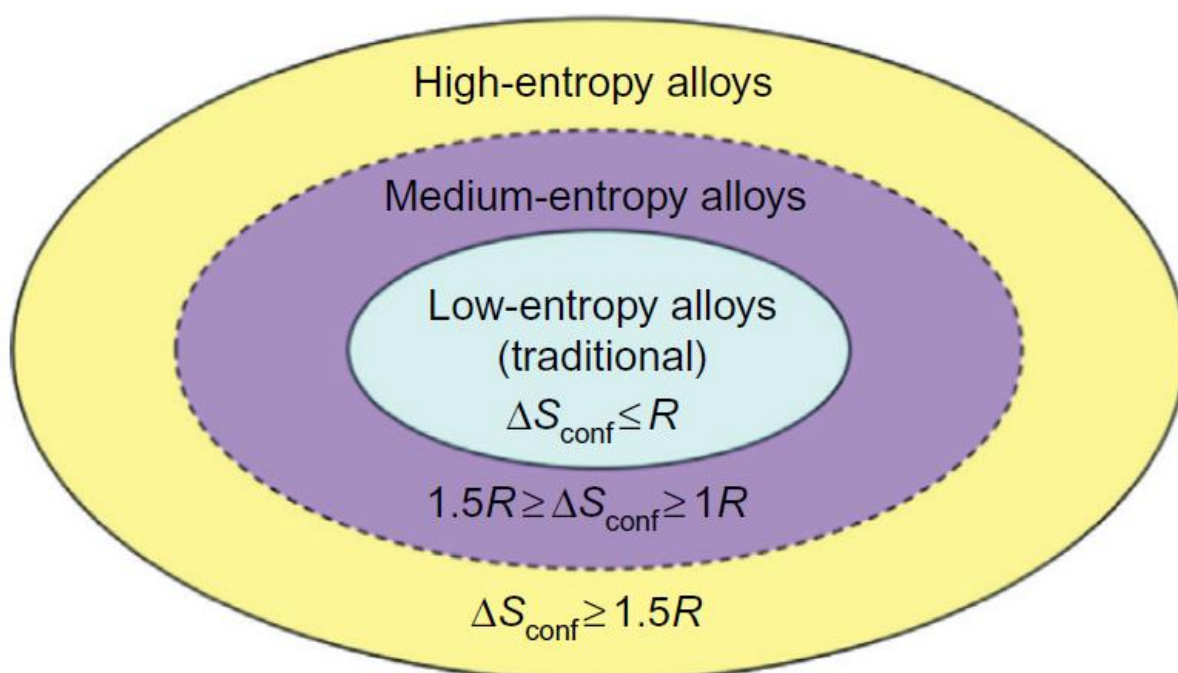


Рис. 1.3 Схема классификации энтропии сплавов на основании конфигурационной энтропии

Из рис. 1.3 видно, что при $\Delta S_{\text{conf}}=1,5R$ сплавы находятся на границе между среднеэнтропийными и высокоэнтропийными сплавами, то есть это минимальное значения при котором сплавы могут считаться высокоэнтропийными при $\Delta S_{\text{conf}}=1R$ ситуация принципиально не отличается, только теперь это является границей между низко- и среднеэнтропийными сплавами. Любопытно заметить, что подобный эффект энтропии смешения можно ожидать в керамике и полимерах. Ожидается, что

большее количество компонентов в керамике и полимерах даст более высокий энтропийный эффект смешения.

Из определения ВЭС возникает вопрос: какова верхняя граница числа компонентов в сплаве? Для 5-, 10-, 12-, 13-, 14-, 15-, 20- и 40-компонентных эквиатомных сплавов суммарные конфигурационные энтропии составляют $1,61R$, $2,3R$, $2,49R$, $2,57R$, $2,64R$, $2,71R$, $3,0R$ и $3,69R$ соответственно. За пределами 13-компонентной системы сплавов увеличение конфигурационной энтропии составляет только $0,07R$ для каждого нового внесённого элемента, что является малым показателем. Поэтому, было предложено рассматривать ВЭСы с числом элементов от 5 до 13 [5]. Если же добавлять в сплав количество элементов, в сумме которых получится число больше 13, то это не даст значительного прироста к конфигурационной энтропии, но зато может усложнить процессы обработки сплавов, что является отрицательной стороной вопроса.

В действительности, иногда трудно дать чёткое определение состава для ВЭСов. Определение композиции – это просто руководство. Сплав с некоторым отклонением от этого определения, завязанного на количестве элементов в сплаве, все еще может рассматриваться как ВЭС. Например, сплав с 21-компонентным эквиатомным количеством элементов, безусловно, является ВЭС, даже если концентрация каждого элемента составляет менее 5 ат.%. Здесь наиболее важным уравнением является $S_{conf} > 1.5R$, поскольку это определение даёт больше информации о том, считать сплав высокоэнтропийным или нет, чем определения, основанные на зависимости состава и количества компонентов в сплаве.

Большинство высокоэнтропийных сплавов являются нестабильными термодинамическими системами, для которых, как известно, не приемлемы законы термодинамики, так как они базируются на равновесных системах. Однако, мы можем рассчитать энтропию, энергию Гиббса, химический потенциал и так далее. Связано это с тем, что у большинства высокоэнтропийных сплавов большое время релаксации, которое при малом

приближении даёт рассматривать данный тип сплавов как термодинамически равновесные.

Энтропийная стабилизация твердых растворов в высокоэнтропийных сплавах, выступает в качестве постулата во многих исследованиях, что не раз подтверждалось, особенно на ранних этапах изучения. Однако в последнее время представление об энтропийной стабилизации столкнулось с рядом проблем, а именно, влияет ли она настолько сильно на фазовую стабильность? Важно отметить, что эти проблемы подтверждены и обоснованы экспериментальными данными – обнаружено небольшое количество высокоэнтропийных сплавов, которые имеют структуру неупорядоченного твердого раствора вплоть до температуры плавления. Однако, данная работа будет опираться именно на то положение, что конфигурационная энтропия сильно влияет на равновесное состояние сплава.

1.2 Неэквивалентный твёрдый раствор высокоэнтропийного сплава

Помимо большого количества эквивалентных ВЭСов, также в не меньшем количестве существуют ВЭСы с неэквивалентным составом. Если говорить о термодинамике, то неэквивалентные сплавы имеют более низкую конфигурационную энтропию, поскольку их состав отличается от эквивалентного. Однако вероятность образования твёрдого раствора у эквивалентных систем выше, чем неэквивалентных. Тем не менее, также есть смысл рассматривать и неэквивалентные системы и на это есть три причины. Во-первых, разница между конфигурационной энтропией эквивалентных и неэквивалентных ВЭСов не очень велика. Например, конфигурационная энтропия ΔS_{conf} шестикомпонентного сплава $AlCoCrCuFeNi$ равна $1,93R$, тогда как ΔS_{conf} для сплава $Al_{0,2}CoCrCuFeNi$ будет равна $1,78R$. Как видно, здесь разница всего лишь в $1,08$ раз, что является несущественной величиной. Во-вторых, во многих исследованиях было обнаружено, что многие неэквивалентные ВЭСы обладают более высокими механическими

свойствами, чем соответствующие эквИАтомные сплавы. В-третьих, возникает определённый интерес для понимания влияния различных элементов в различных концентрациях на структурную эволюцию и свойства ВЭСов. В работе [16] изучили влияние алюминия в литейных сплавах $Al_xCoCrCuFeNi$ и показали, что при концентрации алюминия меньше 0,5 данный сплав имеет структуру ГЦК, но при содержании алюминия больше 0,5 образуется ОЦК. Поэтому важно исследовать также неэквИАтомные составы, потому что это может помочь в модификации и изменении структуры и свойств в более благоприятную сторону.

Очевидно, что неравновесные ВЭСы могут иметь две или более фазы. Различные способы термической и механической обработки могут, как очевидно, по-разному влиять на состояние сплавов и их фазовый состав и это влияние аналогично как для эквИАтомных, так и для неэквИАтомных ВЭСов. Например, неравновесные способы обработки, например, высокоскоростная кристаллизация, с большой вероятностью приведут к появлению однофазных структур, в то время как процессы равновесной обработки, такие как литьё, в некоторых случаях могут приводить к образованию интерметаллических фаз. В качестве примера можно взять сплав $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$. При получении данного сплава методом магнетронного распыления формируется однофазная структура с ГЦК решёткой [5]. Если же этот сплав получить методом дуговой плавки, то уже наблюдается образование упорядоченной фазы L_{12} [4]. Также в качестве ещё одного примера можно привести работу, в которой было показано что сплав $AlCrFeMo_{0.5}NiSiTi$ имеет несколько фаз, а именно, одну фазу B_2 и две фазы с ГЦК решёткой. Такая структура была получена посредством дуговой плавки и литья, но если данный сплав получить с помощью плазменного распыления, то тогда наблюдается однофазная структура ОЦК решётки [7].

1.3 Эффект сильного искажения кристаллической решётки

Хорошо известно, что введение растворённых атомов замещения в матрицу растворителя ведёт к смещению соседних атомов из их идеального положения в решетке, создавая поля деформаций и изменение параметров объемной решетки. Локализованные искажения вокруг атома растворенного вещества будут упруго взаимодействовать с дислокациями, движущимися через материал, в результате происходит упрочнение твердого раствора. Созданы хорошо обоснованные модели упрочнения раствора как для разбавленных, так и для концентрированных сплавов, и их модификаций для ВЭСов. В ряде исследований было высказано предположение о том, что сильные искажения решетки существенно влияют на свойства ВЭСов и наиболее сильно это влияние идёт на повышение прочности сплава. Важно отметить, в некоторых случаях это может быть связано с упрочнением от выделившихся частиц.

Было предположено, что искажения возникают не только из-за несоответствия атомных размеров, но и также из-за разницы в кристаллической структуре, и более предпочтительных связей в легирующих элементах. Было высказано предположение о том, что уменьшение интенсивности пика на рентгенограмме в ВЭСах является свидетельством деформации решетки этого типа, поскольку это должно привести к увеличению диффузного рассеяния. Действительно, интенсивность дифракционного пика должна уменьшаться с увеличением деформации решетки вокруг атомов растворенного вещества и эти локализованные статические смещения имеют аналогичный эффект интенсивности в виде тепловых колебаний. Типичная деформация решётки, вызванная растворёнными атомами, не порождает значительных пиковых уровней рассеяния, как это наблюдается в сплавах с высокой плотностью дислокаций или малым размером кристаллитов. Однако следует отметить, что ряд эффектов может влиять на пиковую интенсивность и диффузионное

рассеяние, наблюдаемое в дифракционной картине, включая кристаллографическую текстуру, тепловые колебания и флуоресценцию.

Были предприняты попытки оценить эффект искажения решетки в ВЭСах с помощью анализа функции распределения пар (ФРП). Исследование ФРП $Al_{1.3}CrFeCoNiCu$ было проведено с использованием данных о рассеянии нейтронов, и было предложено, что таким методом можно доказать наличие искажённых решёток. Тем не менее, $Al_{1.3}CrFeCoNiCu$ содержит, по меньшей мере, три фазы при низких температурах, а сложный анализ как раз был необходим, чтобы учесть этот эффект в измерении ФРП. В одном из исследований использовались как нейтроны, так и рентгеновские лучи для получения данных ФРП тройного сплава $ZrNbHf$, у которого преимущественно одна фаза. Однако, $ZrNbHf$, по определению, не является ВЭСом, поэтому в измерения ФРП внесли данные исследования с помощью рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, которые в, свою очередь, сильно отличались друг от друга.

С помощью СПЭМ с высоким разрешением, можно доказать сильные искажения в решётке. В поперечном сечении атомные столбцы могут выглядеть размыто в сильно напряжённой решетке, в отличие от неискажённой решётки, но атомные плоскости могут также искажаться в плоскости изображения. Однако, подробное изучение фононных эффектов и других явлений было бы необходимым, чтобы получить такие результаты. Было выяснено, что при использовании ТЕМ (HRTEM) с высоким разрешением, изображения могут показать искажения решетки, из-за наличия дефектов, таких как дислокации.

В работе [17] относительно недавно предсказали деформации решетки в ВЭСах, используя теорию функционала плотности (DFT) и пружинную модель, основанную на квадратичных потенциалах [9]. В их статье представлены детали полезных моделей для прогнозирования параметров решетки и деформации решетки в ВЭСах. Однако их работа прогнозирует в ВЭС $VNbMoTaW$ локализованную деформацию в ближайших частицах с

ОЦК решёткой, не более чем $\pm 5\%$ параметра решётки. Эти степени деформации не превышают предсказанных и измерены для низкоконцентрированных и концентрированных бинарных сплавов. Действительно, смещения имеют аналогичный размер, ожидаемый от тепловых колебаний вблизи комнатной температуры

Помимо оценки экспериментальных данных и результатов прогнозирования, может быть дано объяснение, почему сильно искаженные решетки с малой вероятностью будут существовать. Как отметил Юм-Розери, твердые растворы, как правило, нестабильны, если несоответствие между размерами растворителя и растворенными атомами достаточно велико. Исследования, в которых оценили влияние несоответствия размеров атомов, например, включениями атомов Al в сплаве, выяснилось, что большее несоответствие размеров ведёт к малой вероятности образования твёрдых растворов в ВЭСах. Очевидно, что даже в ВЭСах, любые значения свободной энергии решетки, по крайней мере, частично компенсируют любую стабилизацию твердых растворов, обеспечиваемую увеличением конфигурационной энтропии. Можно утверждать, что это возможно в сильно искажённых решётках, которые нестабильны или в стабильных твердых растворах, которые не сильно искажены, но это несвойственно тому факту, что стабильное состояние и большие деформации могут быть достигнуты одновременно. Конечно, есть много причин, помимо деформаций, благодаря которым твердые растворы выделяются на несколько фаз, но ясно, что увеличение степени деформации будет приводить к снижению стабильности. На сегодняшний день нет убедительных доказательств, которые ясно показывали бы, что искажения решетки в ВЭСах существенно больше 5% от параметра решетки, хотя существует некоторая неопределенность в отношении того, как эти большие искажения проявляют себя в дифракционных параметрах. Этот вопрос требует дальнейшего изучения и, скорее всего, ответ на него даст глубокое понимание о концентрированных сплавах.

1.4 Медленная диффузионная кинетика

Эффект сильно искажённой решётки тесно связан с аномально медленной диффузионной кинетикой в ВЭСах. Этот факт был использован в работе [16] для объяснения некоторых экспериментальных наблюдений. Они предположили, что аномально медленная диффузия в ВЭСах возникает из-за флуктуаций потенциальной энергии узлов решетки (Рис. 1.4).

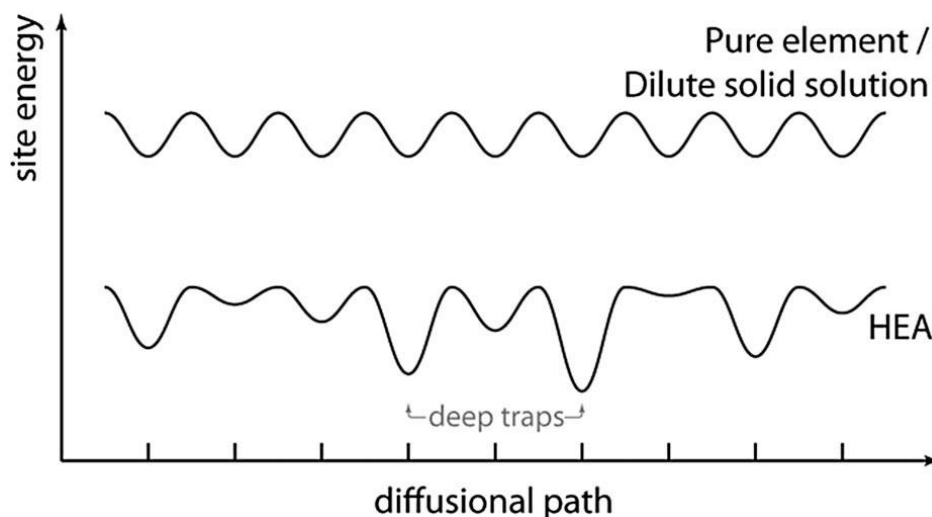


Рис. 1.4 Схематическое представление различных потенциальных энергий в решётке вдоль атомного пути диффузии в чистом элементе или разбавленном твердом растворе (сверху) и решеткой ВЭС (снизу). Расстояние между атомными участками постоянное

В чистом виде или разбавленном твердом растворе, потенциальная энергия, связанная со всеми узлами решетки, которые примерно равны между собой, тогда как в ВЭС будут участки, в которых конфигурационная энтропия будет более предпочтительна для диффузии, чем другие и они действуют как временные ловушки, замедляющие скорость диффузии. Другие учёные предположили, что искажения решетки также связаны с медленной диффузионной кинетикой в ВЭСах и это кажется разумным ожидать флуктуации потенциальных энергий в искажённой решётке.

На сегодняшний день опубликована только одна работа, в которой были измерены значения коэффициентов самодиффузии в ВЭСах, а именно

работа [16]. Они рассмотрели диффузию каждого составного элемента в эквивалентном ВЭС CrMnFeCoNi. Обнаружено, что значения для масштабированной энергии активации Q/T_m (где Q - энергия активации, а T_m – температура плавления сплава) были выше в ВЭС, чем в выбранных (отобранных) бинарных сплавах с ГЦК решёткой и аустенитных сталей. В самом деле, значения для Q/T_m также выше, чем у любого из представленных ВЭСов в работе [18] для бинарных сплавов с ГЦК решёткой. В работе [18] была получена величина 0,1975 кДж/(Моль* К) для Ni в CrMnFeCoNi (Рис. 1.5). Средняя величина составила $0,1500 \pm 0,0015$ кДж/(моль* К). Конечно, коэффициент диффузии (D) экспоненциально зависит от Q/T_m и поэтому даже небольшие изменения в Q/T_m могут приводить к изменениям порядка величины в D . Однако следует признать, что D также зависит от предэкспоненциального коэффициента (D_0) и это может значительно изменить отношение Q/T_m , нежели компенсировать его. Например, температура плавления D имеет смысл для диффузии Pt в Cu и диффузии W в Ni рассмотренная в работе [18], более того, температура плавления для них ниже минимального значения для D в CrMnFeCoNi, измеренного в работе [16].

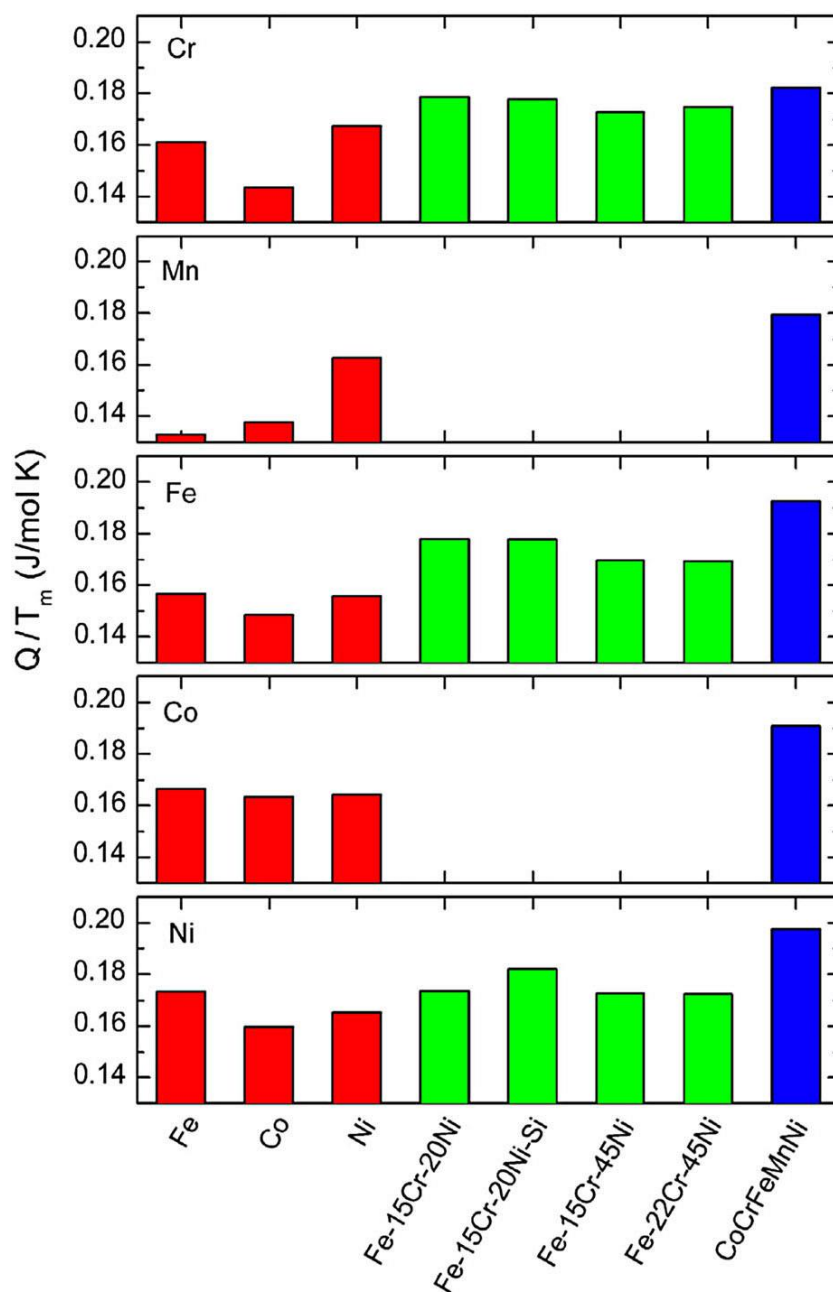


Рис. 1.5 Нормированные энергии активации диффузии для Cr, Mn, Fe, Co и Ni в разных матрицах (растворах)

Помимо прямых измерений диффузий, есть много экспериментальных данных, которые подразумевают, что движение атомов в ВЭСах достаточно быстрое. Особое внимание уделяется наблюдениям за осадками в литых ВЭСах, включая те, которые подвергаются очень быстрому охлаждению, и тех, которые закалены с помощью высокотемпературной термообработкой. Действительно, было обнаружено, что осадки Ni-Al базы B2 способны образовываться при воздушном охлаждении ВЭС $Al_{0.5}CrFeCoNiCu$. Эти

результаты противоречат тому, что диффузия в ВЭСах настолько медленна, что охлаждение печи может приравниваться к операциям быстрого охлаждения.

Необходимо соблюдать осторожность при оценке скорости осаждения для D , поскольку на поток атомов влияет не только D , но и градиент концентрации, а также химический потенциал. Тем не менее, именно атомные потоки являются основной проблемой для металлургов на практике, и быстрое выделение осадков позволяет предположить, что эти потоки являются достаточно быстрыми. Если рассмотреть случай когда значения D являются аномально низкими в ВЭСах, то при быстром охлаждении градиенты химических потенциалов чрезвычайно большие. Тогда, в данном случае мы получим подтверждение флуктуаций потенциальной энергии в кристаллической решётке, которое было предложено в работе [16], а именно, изменения (флуктуации) в энергии настолько велики, что упорядочение или кластеризация(группировка) неизбежна. Быстрое выделением осадков не может наблюдаться одновременно с энтропийной стабилизацией и медленной диффузионной кинетикой.

Было также высказано предположение, что рекристаллизационное сопротивление, наблюдаемое в некоторых ВЭСах, свидетельствует о их малой диффузионной кинетики. Известно, что медленная диффузия атомов препятствует рекристаллизации, но её скорость будет также зависеть и от других переменных, таких как концентрация и распределение дислокаций. Следовательно, необходимо более детально изучить связь между кинетикой рекристаллизации и диффузионной кинетикой. Таким образом, представленные здесь доказательства свидетельствуют о том, что атомная диффузия в ВЭСах вряд ли будет аномально медленной, что, конечно, не так в общем смысле для ВЭСов.

1.5 Эффект от алюминия

Считается, что алюминий придает сплаву прочность и хорошую стойкость к окислению ВЭСов. При пониженных концентрациях алюминия он стабилизирует ГЦК фазу, поскольку алюминий имеет ГЦК решётку. Картина меняется, в случае больших концентраций алюминия. В этом случае наблюдается тенденция стабилизации упорядоченной структуры ОЦК (B2) и это объясняется образованием стабильных бинарных соединений, в которых часто присутствует один и тот же элемент, например, AlNi, AlFe, AlCo и т.д. Это подтверждается рентгенодифракционным анализом сплавов $Al_xCoCrCuFeNi$ полученных методом дуговой плавки и литья [5]. Сплав с содержанием Al от 0 до 0,5 имеет структуру ГЦК, но фаза ОЦК появляется после $x=0,5$. Важно отметить, что ГЦК фаза начинает уменьшаться только после $x=2,8$, причём ОЦК фаза после $x=0,5$ постоянно увеличивается. При более высокой концентрации фаза FCC исчезла и наблюдалась однофазная структура B2. Схожие результаты были получены в работе [2] для сплавов $Al_xCoCrFeNi$ (Рисунок 1.6). Сплав имеет структуру ГЦК с x до 0,375. Для сплавов с $x=0,5 \pm 1,0$ сплав имеет структуру ГЦК+ОЦК. Когда содержание Al превышает $x=1,25$, сплав имеет структуру ОЦК. В работе [2] показано, что добавление Al не только способствует образованию структуры B2, но также препятствует развитию σ -фазы в сплаве $Al_xCoCrFeMo_{0,5}Ni$. Это может быть связано с тем фактом, что большинство элементов имеют отрицательную энергию взаимодействия с Al, и бинарные составляющие, такие как AlNi, могут легко эволюционировать, что в дальнейшем может привести к растворению других σ -фазаобразующих элементов, таких как Co, Cr и Fe.

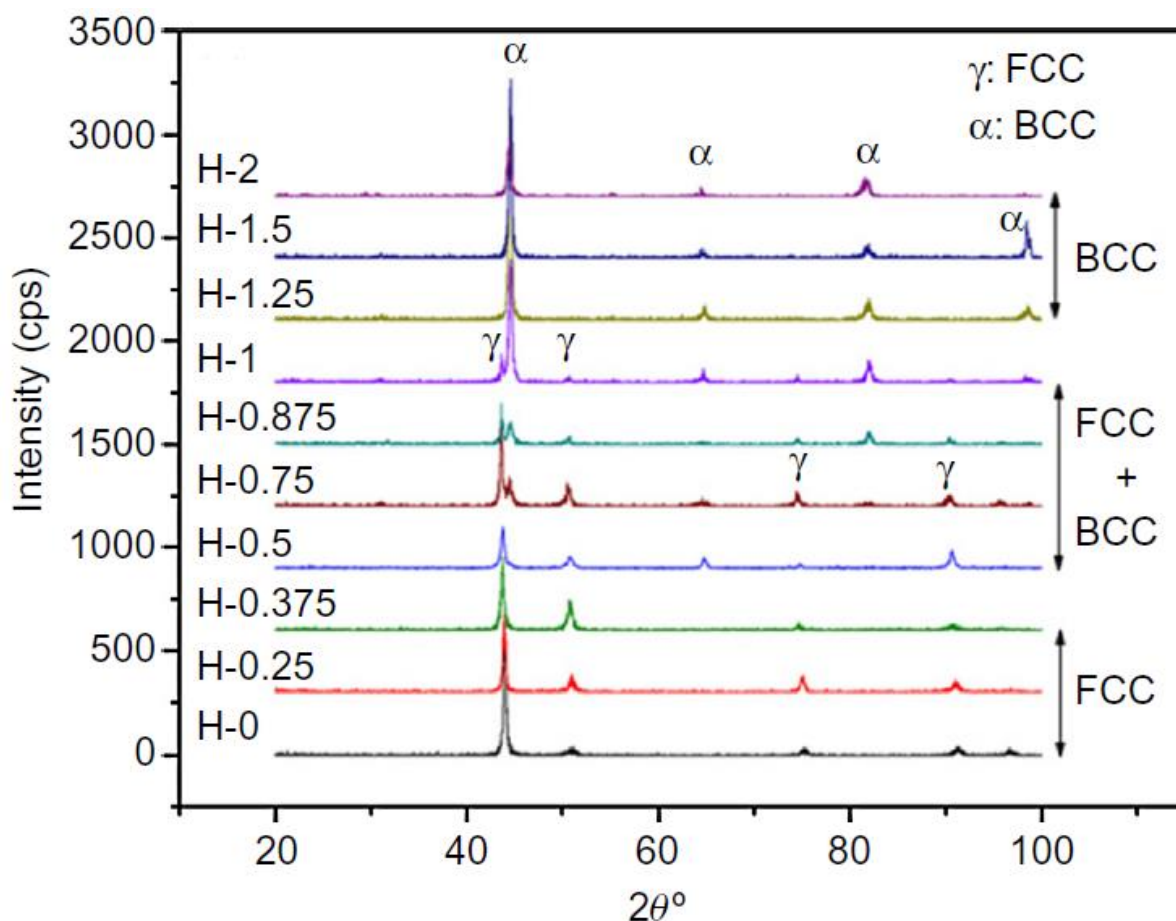
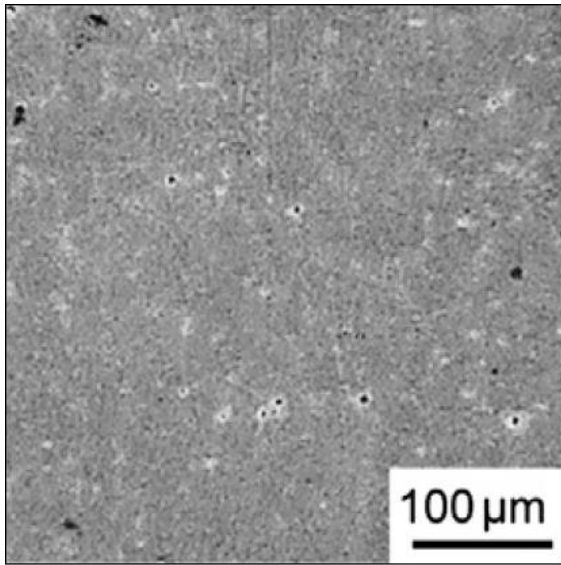
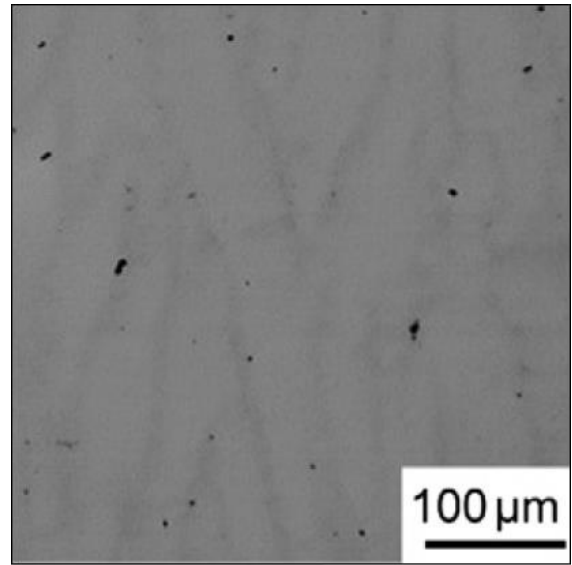


Рис 1.6 Рентгенограммы сплавов $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ для разных значений содержания алюминия x

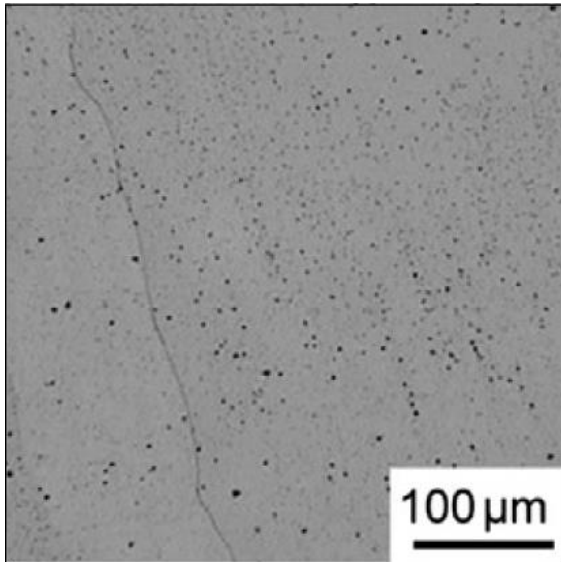
Морфология структуры литых ВЭСов также изменяется с добавлением алюминия. На рисунке 1.7 показаны различные микроструктуры, наблюдаемые при изменении содержания Al от 0 до 2 для сплавов $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ [6]. Структура литого сплава является ячеистой для $x=0-0,3$, волокнистой для $x=0,4-0,6$, равноосной междендритной для $x=0,7-0,8$, равноосной дендритной для $x=0,9-1,5$ и дендритной для $x=1,8-2$.



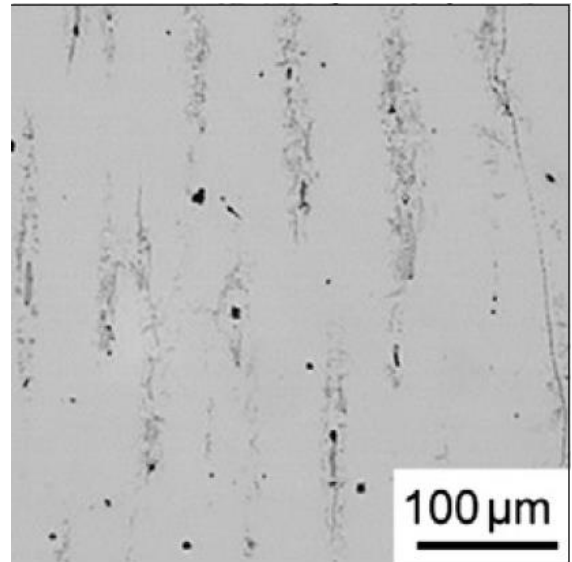
а)



б)

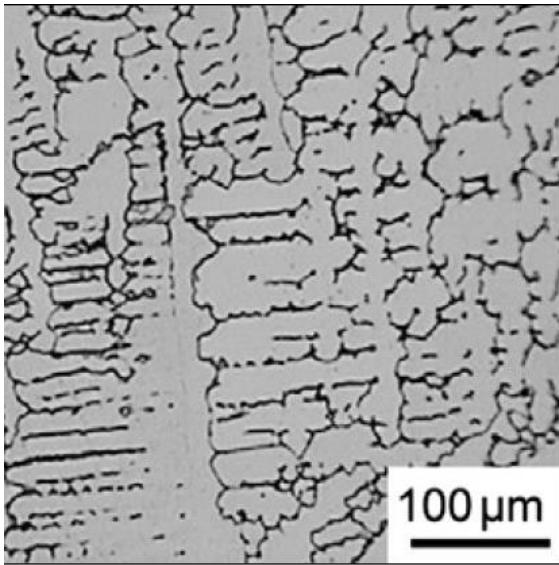


в)

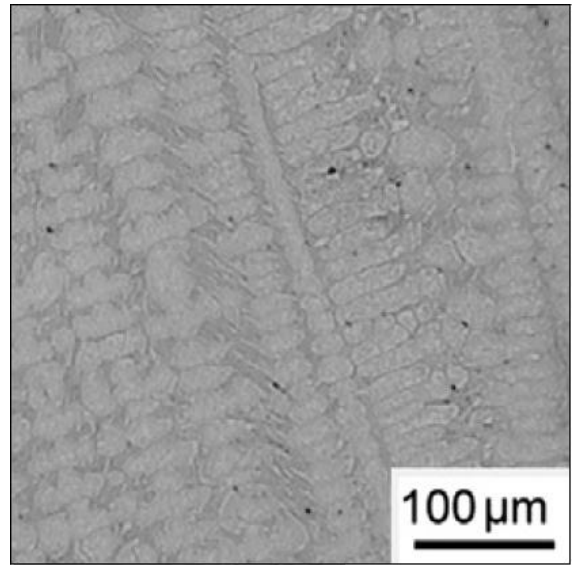


г)

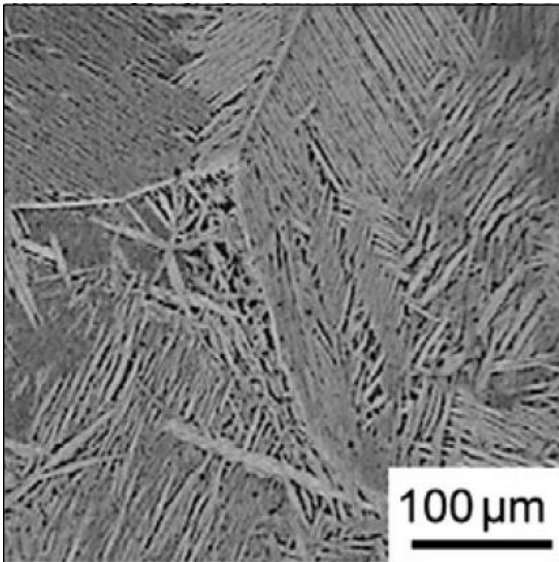
Рис. 1.7 (продолжение) Оптические микрофотографии сплавов $Al_xCoCrFeNi$ для различного содержания



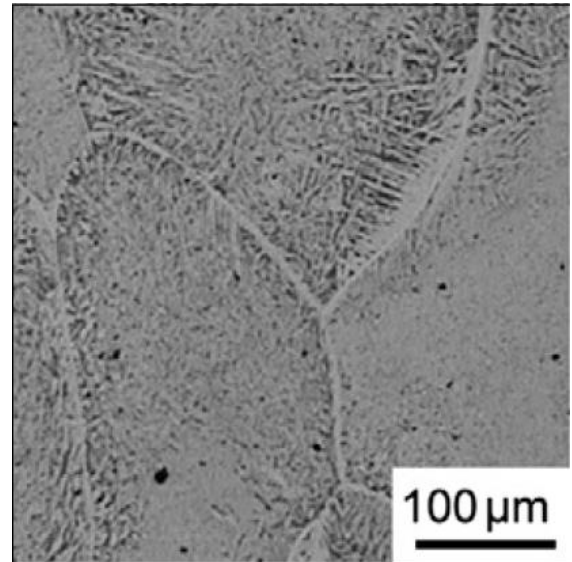
д)



и)

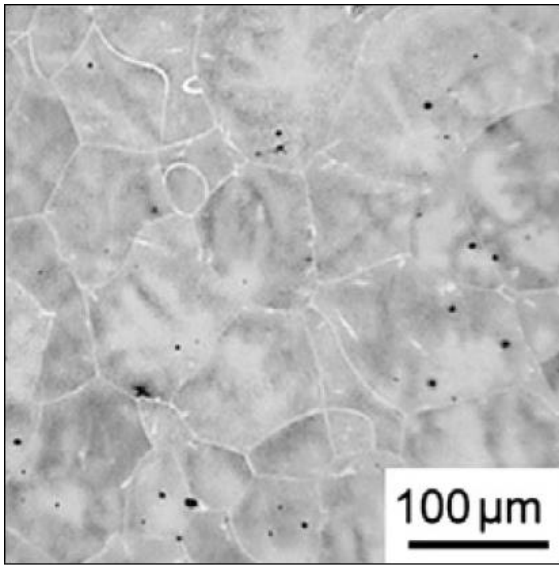


к)

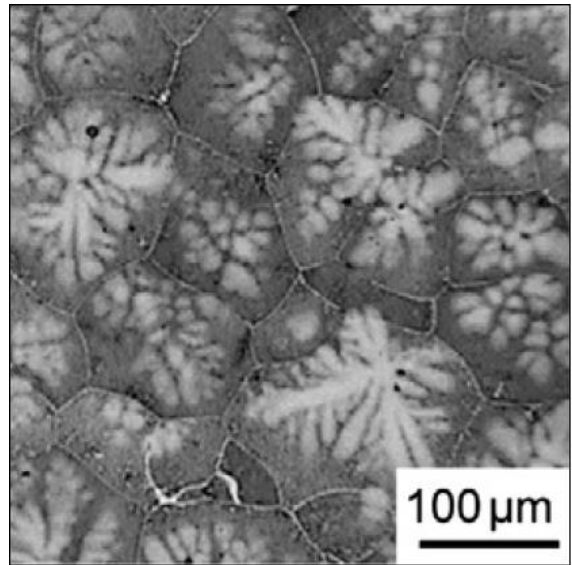


л)

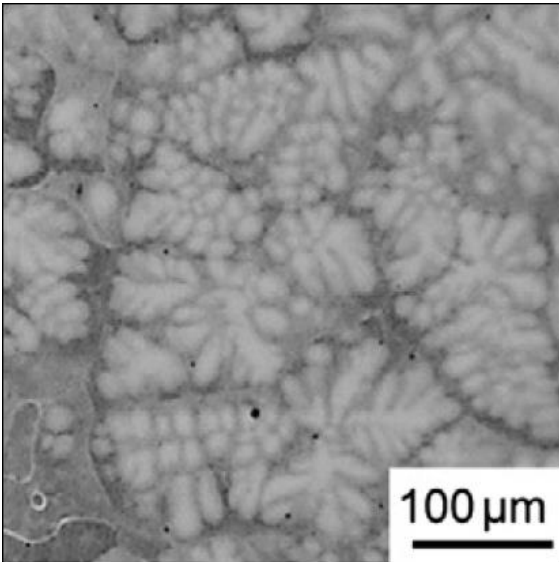
Рис. 1.7 (продолжение) Оптические микрофотографии сплавов $Al_xCoCrFeNi$ для различного содержания.



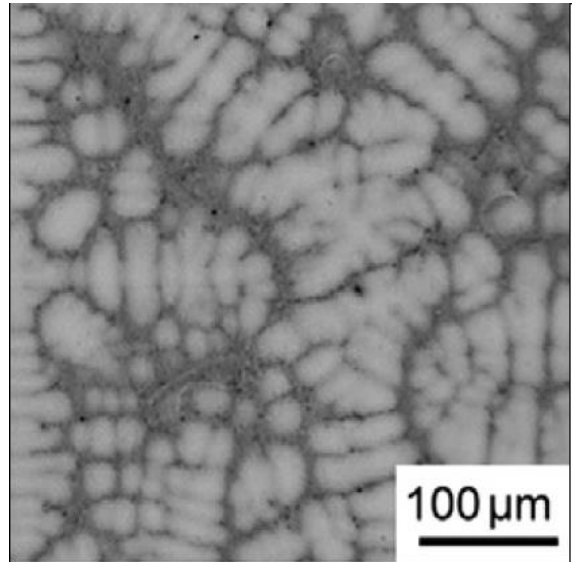
м)



н)

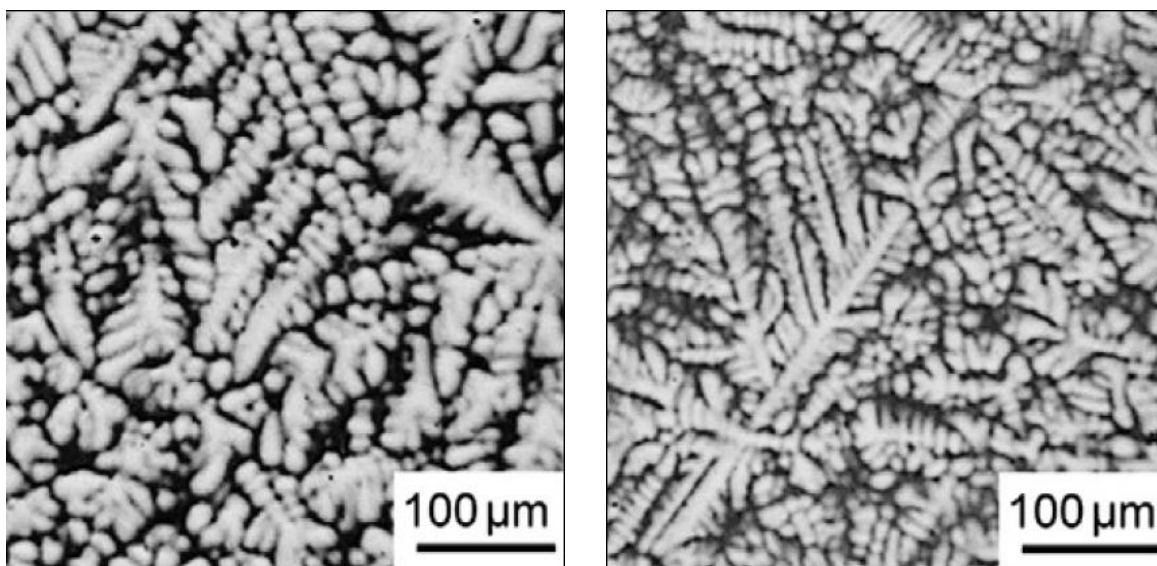


о)



п)

Рис. 1.7 (продолжение) Оптические микрофотографии сплавов $Al_xCoCrFeNi$ для различного содержания



p)

c)

Рис 1.7 Оптические микрофотографии сплавов $Al_xCoCrFeNi$ для различного содержания

В работе [10] обсуждался механизм взаимодействия Al с переходными металлами в ВЭСах. Алюминий имеет три электрона на внешней электронной оболочке, небольшую работу выхода и низкую энергию ионизации. Отсюда можно сделать вывод, что алюминий при взаимодействии с переходными металлами с большой вероятностью перенесёт свои электроны на свободные d-орбитали переходных элементов, таких как Fe, Co, Ni, Cr и Mn, с образованием сильных ковалентных связей и интерметаллических соединений. Кроме того, Al, будучи более крупным атомом, вызывает искажение решетки в кристалле, особенно в ВЭСах, которые состоят из переходных металлов. Эффект искажения кристаллической решётки проявляется более сильно, если мы имеем дело с не плотноупакованной структурой. Отсюда следует, что вероятность выделения ОЦК фазы выше при более высоких содержаниях Al.

1.6 Интерметаллиды

Исследования в области ВЭСов за последнее десятилетие показали, что одной только конфигурационной энтропии недостаточно для объяснения образования простых случайных твердых растворов в тех случаях, когда различия в атомных размерах между атомами велики или, когда существует сильное притяжение между некоторыми элементами в многокомпонентном сплаве. В таких случаях наблюдались различные интерметаллические фазы (или промежуточные фазы), а при некоторых условиях обработки даже аморфные фазы. Среди интерметаллических фаз наиболее часто наблюдаемыми кристаллическими структурами являются фаза В2, сигма (σ) и фаза Лавеса [12, 14]. Часто некоторые из этих фаз наблюдаются вместе с неупорядоченными твердыми растворами и связаны с выпадением твердых растворов в ВЭС во время медленного охлаждения или термического отжига. Тем не менее, можно сказать, что высококонфигурационная энтропия действительно играет существенную роль в фазовом развитии в ВЭСах, и число фаз, наблюдаемых в этих сплавах, значительно меньше, чем максимальное число фаз, предсказанное правилом фаз Гиббса.

1.7 Фаза В2

Фаза В2 представляет собой упорядоченную структуру с ОЦК решёткой, в которой положение тела в центре занято одним типом атома, а углы тела заняты атомами другого вида. Наиболее распространенными соединениями, имеющими такую структуру, являются CsCl, CuZn и NiAl.

В ВЭСах фаза В2 может наблюдаться либо как основная, либо как второстепенная. Чаще всего данная фаза наблюдается в сплавах, в которых присутствуют 3d-переходные элементы, такие как Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu наряду с Al. Среди этих 3d-переходных элементов наибольшим сродством к алюминию и образованию фазы В2 являются элементы Fe, Co и Ni. Важно заметить, что другие переходные элементы также имеют сильную связь с

алюминием, но они растворяются в фазе В2, главным образом, из-за эффекта энтропии смешения [16, 17].

1.8 Фаза $L1_2$

Фаза $L1_2$ представляет собой упорядоченную структуру, состоящую из ГЦК решётки, в которой гранецентрированные позиции заняты одним типом атома, а углы тела заняты другим типом атома. Наиболее распространенными соединениями, имеющими такую структуру, являются $AuCu_3$ и Ni_3Al [1, 10].

1.9 Сигма фаза

Сигма фаза обычно наблюдается в кремний содержащих сталях и имеет типичный состав эквиатомного $FeCr$ с тетрагональной структурой. Сигма фаза также наблюдалась с эквиатомным $CoCr$ или $FeMo$ в двойных сплавах $Co Cr$ и $Fe Mo$.

В большом количестве ВЭСов, содержащих Fe и/или Co с большим содержанием Cr и/или Mo , наблюдается образование σ -фазы на различных стадиях их обработки. В ВЭСах σ -фаза также является многокомпонентным твердым раствором. Образование σ -фазы указывает на то, что различные типы твердых растворов в ВЭСах могут образовываться в зависимости от взаимодействия и разницы атомных размеров между элементами, а не только от одной только конфигурационной энтропии. Фактически, σ -фаза представляет собой топологически плотно упакованную фазу, в которой компоненты с большим атомным размером занимают один конкретный набор узлов решетки, в то время как меньшие атомы занимают другой набор, чтобы получить большее число связей, для снижения общей свободной энергии, хотя их взаимодействия (или энтальпия смешения) между компонентами невелики [3, 7].

В работе [15] исследовали сплавы $AlCo_xCrFeMo_{0,5}Ni$ с различным содержанием кобальта. Для $x=0,5$, $1,0$ и $1,5$ присутствуют упорядоченные ОЦК и σ фазы, тогда как фаза ГЦК появляется при $x=2$, что указывает на стабилизирующую природу ГЦК фазы кобальтом.

1.10 Фаза Лавеса

Фазы Лавеса представляют собой интерметаллические соединения, которые имеют стехиометрию AB_2 и образуются, когда соотношение размеров атомов лежит в промежутке от $1,05$ до $1,67$. Существует три класса фаз Лавеса, а именно кубическая $MgCu_2$ (C15), гексагональная $MgZn_2$ (C14) и гексагональная $MgNi_2$ (C36). В этих соединениях атомы А занимают упорядоченные позиции, как в алмазе, гексагональном алмазе или связанных структурах, в то время как атомы В занимают тетраэдрические позиции вокруг атомов А. В случае, если соотношение размеров атомов А и В составляет около $1,225$, они образуют топологически тетраэдрические структуры с плотной упаковкой с общей плотностью упаковки $0,71$. [7, 12, 15]

Многие ВЭСы также показали формирование фазы Лавеса в качестве основной фазы или второстепенной фазы. В работе [14] наблюдали фазу Лавеса вместе с фазами ГЦК и ОЦК при $x=0,8$ в $Al_xCoCrFeNiTi_{0,5}$. Интересно, что сплав без Al показал только фазу ГЦК.

Цель и задачи исследования

Цель: исследование структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ и $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$.

Задачи:

1. Предсказать фазовый состав сплавов $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ и $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ с помощью термодинамического моделирования.
2. Экспериментально исследовать структуру сплавов $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ и $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ в различных фазовых областях.
3. Исследовать механические свойства после осадки при температурах 22°C, 600°C и 800°C.
4. Исследовать микротвёрдость после гомогенизационного отжига и осадки при температурах 600°C и 800°C

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2 Материалы и методики исследования

2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов

Сплавы были получены посредством электродугового переплава легирующих элементов с чистотой 99,9 ат.% в атмосфере аргона внутри водоохлаждаемой медной кюветы. Химический состав сплавов представлен в таблице 2.

Таблица 2.1

Обозначение и номинальный состав сплавов в ат. %

Сплав	Ti	Nb	Cr	V	Al
Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5	39,8	21,2	21,2	11,8	6,1
Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15	37,3	19,1	19,40	8,2	16,0

2.2 Методика проведения гомогенизационного отжига

Сплав помещался в кварцевую трубку с вакуумом 10^{-2} торр и выдерживался в печи Nabertherm в течение 24 часов при $T=1200^{\circ}\text{C}$, затем следовало охлаждение на воздухе.

Во время работы должны выполняться ряд правил при работе с печью. Должны быть соблюдены правила техники безопасности при работе с электрооборудованием. Провода должны быть хорошо изолированы и заземлены. Следует надевать защитную маску, термостойкую одежду, халат и перчатки. Длинные волосы необходимо собрать в хвост или убрать под косынку. В помещении запрещается есть. Недопустимо хранить

пожароопасные объекты и помещать в печь огнеопасные материалы. Извлекать образцы из печи следует с помощью специальных щипцов.

2.3 Методика проведения осадки

Механические испытания на сжатие образцов сплавов проводили согласно ГОСТ 8817-82 «Металлы. Метод испытания на осадку». Деформацию осуществляли по схеме одноосного сжатия с помощью универсальной гидравлической испытательной машины для статических испытаний Instron 300LX при температурах 22°C, 600°C, 800°C и скорости деформации 10^{-4}с^{-1} .

2.4 Методика пробподготовки образцов к металлографическим исследованиям

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась следующим образом: шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости на шлифовально–полировальных станках LaboPol–5 фирмы StruersA/S (Дания), механическая полировка на сукне с использованием коллоидной суспензии OP-S с размером частиц 50 нм.

При работе с полировальным станком следует соблюдать технику безопасности, а именно, носить лабораторный халат, надевать защитные пластиковые очки перед работой, во избежание попадания частиц образива или самого образца. Скорость оборотов станка следует повышать постепенно без резких движений. Не допускается оставлять установку включенной без присмотра. После завершения работы необходимо выключить установку для избежания возгорания. При возникновении поломки или обнаружения неисправности станка, необходимо обратиться к ответственному лицу, отвечающему за данную установку или кабинет.

2.5 Растровая электронная микроскопия

Для изучения микроструктуры был использован сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 600. Съёмку проводили в режиме дифракции обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20кВ. Перед проведением исследований фазового контраста в сканирующем электронном микроскопе, на объектив устанавливается детектор обратно рассеянных электронов.

При работе с данным микроскопом необходимо поддерживать постоянную температуру в помещении (20°C). Нужно вести отчёт в журнале о работе на приборе. В помещении в обязательном порядке должен находиться опломбированный углекислотный или порошковый огнетушитель. Перед работой убедиться в наличии азота в специальном баке, для поддержания определённой температуры и предотвращения перегрева микроскопа. Удостовериться в исправности проводки и заземления. Во время работы не оставлять прибор без присмотра, а также запрещается есть и пить. Непосредственно во время окончания работы за микроскопом перед выкачкой вакуума следует убедиться, что пучок электронов в камере отключен. При возникновении неисправности необходимо немедленно обратиться к ответственному за помещение лицу.

2.6 Рентгеноструктурный анализ

Для изучения фазового состава сплавов был использован рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima с медной рентгеновской трубкой.

Перед работой на данном дифрактометре необходимо записываться в журнале учёта с указанием режима работы рентгеновской трубки и времени, за которое была проведена данная работа. В помещении в обязательном порядке должен находиться опломбированный углекислотный или порошковый огнетушитель. К работе могут допускаться только сотрудники, прошедшие специальное медицинское разрешение и допуском к работе с

источниками ионизирующего излучения, так как такие излучения опасны для здоровья.

2.7 Методика проведения измерений микротвёрдости по Виккерсу

Для изучения микротвёрдости сплавов был использован микротвердометр Micro Vickers Hardness Tester digital auto turret, Wolpert group. Образец ставился на ровную площадку и индентор погружался в образец. Индентор является четырёхгранной пирамидой с углом при вершине 136° . Нагрузка 300Н (HV 0,3), время погружения 15 секунд. Количество измерений 15-20 штук.

При работе с микротвердометром следует выполнять технику безопасности, в частности, технику безопасности с электрическими приборами. Все провода должны быть изолированы и должно присутствовать заземление. Установка должна содержаться в чистоте. Под индентор запрещается класть объекты, которые не являются предметом исследования. Испытания желательны проводить в перчатках.

2.8 Построение фазовых диаграмм

Фазовая диаграмма была построена в программе Thermo-Calc (2017b). База данных для ВЭС (TCHEA2) была выбрана, чтобы сравнить фазовый состав сплавов, определённых теоретически с данными, полученными в ходе эксперимента. В данной базе представлены такие элементы, как Ti, V, Cr, Co, Al, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re, Ni, которые можно выбирать для соответствующего ВЭС, внося определённые условия (давление, температурный интервал, мольные доли элементов и так далее). После чего есть возможность построить фазовую диаграмму и/или таблицу с указанием тех или иных в фаз в определённой точке диаграммы.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Термодинамическое моделирование сплавов Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅

Как видно из рисунка 2.1 и таблицы 3.1 при температуре 800°C в каждом сплаве наблюдается одновременно и фаза с ОЦК структурой и фаза Лавеса C14, причём объёмная доля фаз не изменяется: Фаза с ОЦК решёткой составляет большую объёмную долю всего сплава, а именно 90%, а фаза Лавеса всего лишь 10%. ОЦК фаза в сплавах Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ обогащена преимущественно титаном, однако в фазе Лавеса C14 преобладает хром.

При температуре 1200°C (Таблица 3.2) моделирование показало наличие лишь одной фазы в сплавах Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅, которая является матрицей. Данная фаза обогащена в основном титаном (40%), как и в случае с температурой 800°C.

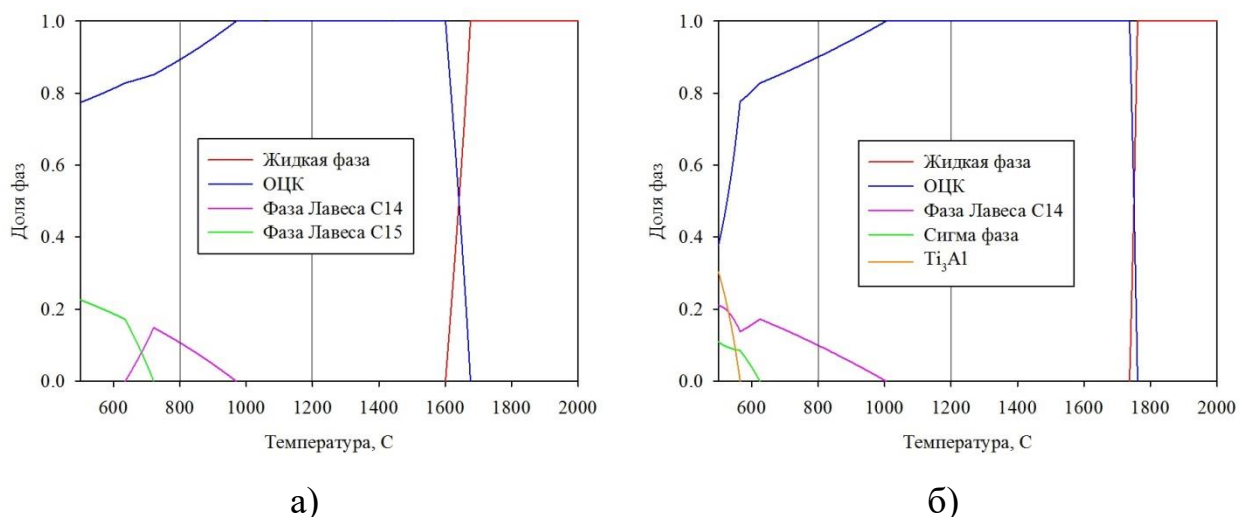


Рис. 3.1 Равновесные доли фаз в сплавах Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ (а) и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ (б)

Таблица 3.1

Предсказываемый фазовый состав сплавов

Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ при
температуре 800°C

Элемент, мольная доля		Ti	Nb	Cr	V	Al	Объем ная доля, %
Составляющие		Ti _{41,25} Nb _{21,25} Cr _{21,25} V _{11,25} Al ₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	50	20	20	6	4	90
2	Фаза Лавеса C14	10	30	60	0	10	10
Составляющие		Ti _{38,75} Nb _{18,75} Cr _{18,75} V _{8,75} Al ₁₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	40	20	20	10	20	90
2	Фаза Лавеса C14	10	30	50	0	20	10

Таблица 3.2

Предсказываемый фазовый состав сплавов

Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ при температуре 1200°C

Элемент, мольная доля		Ti	Nb	Cr	V	Al	Объемная доля, %
Составляющие		Ti _{41,25} Nb _{21,25} Cr _{21,25} V _{11,25} Al ₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	40	20	20	10	10	100
Составляющие		Ti _{38,75} Nb _{18,75} Cr _{18,75} V _{8,75} Al ₁₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	40	20	20	10	20	100

3.3 Исследование структуры сплавов Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ после гомогенизационного отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов и после осадки при температуре 800°C

Как видно из рисунка 2.6 сплав Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ после гомогенизационного отжига является однофазным. Структура фазы – ОЦК. Тот же сплав, но уже после осадки при температуре 800°C имеет две фазы, а именно, ОЦК и фазу Лавеса C15 типа Cu₂Mg. Эти данные согласуются с предсказываемым фазовым составом, рассчитанным с помощью термодинамического моделирования.

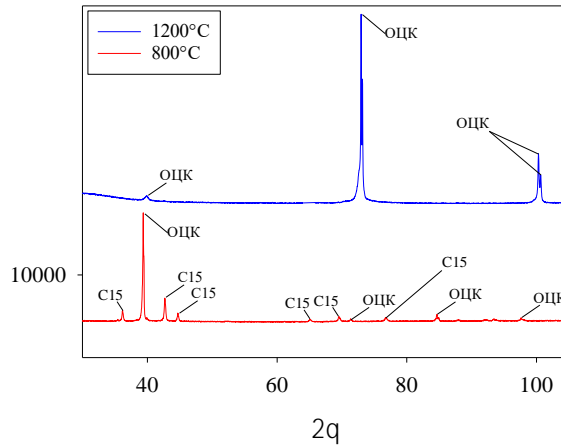


Рис. 3.2 Рентгенограммы сплава $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ после гомогенизационного отжига при температуре $1200^{\circ}C$ и после осадки при температуре $800^{\circ}C$

Как видно из рисунка 2.7 сплав $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ после гомогенизационного отжига является также однофазным. Структура фазы – ОЦК. Тот же сплав, но уже после осадки при температуре $800^{\circ}C$ имеет две фазы, а именно, фазу Лавеса C15 типа Cu_2Mg и фазу со структурой ГПУ.

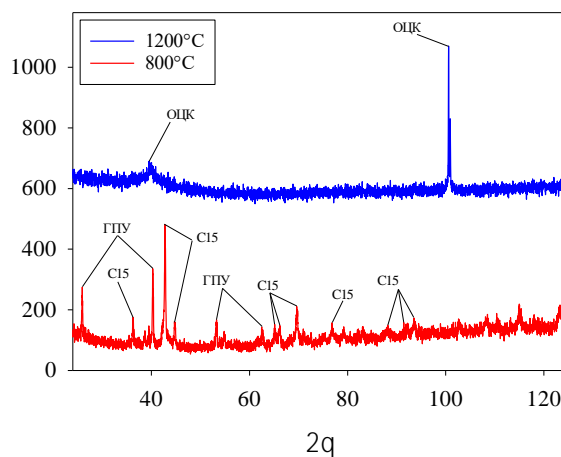


Рис. 3.3 Рентгенограммы сплава $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ после гомогенизационного отжига при температуре $1200^{\circ}C$ и после осадки при температуре $800^{\circ}C$

На рисунке 2.2 и 2.3 представлены сплавы $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ и $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ после гомогенизационного отжига при температуре $1200^{\circ}C$ в течение 24 часов, соответственно. Сплав $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ имеет однофазную структуру, но наблюдаются некоторые выделения во всём объёме сплава.

У сплава $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ наблюдается двухфазная структура, выделяющаяся по границам зерна. Однако, результаты рентгеноструктурного анализа не показали наличие двух фаз. Это, скорее всего, связано с тем, что фаза, выделившаяся по границам зёрен слишком тонкая и занимает слишком малый объём с сплаве, соответственно, идентифицировать данную фазу не представляется возможным.

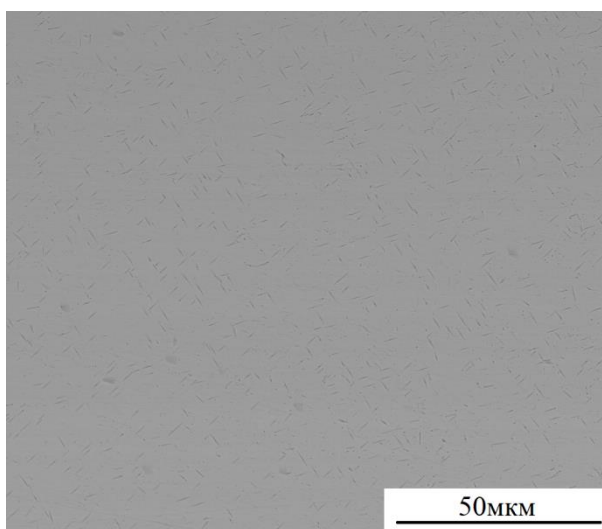


Рис. 3.4 Микроструктура сплава $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ после гомогенизационного отжига при температуре $1200^{\circ}C$ в течение 24 часов

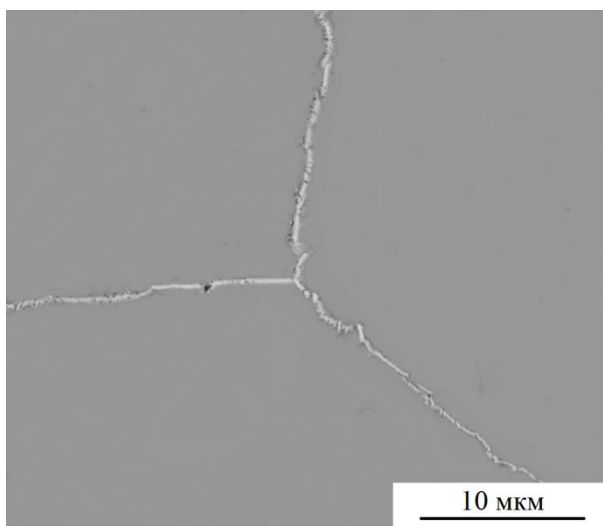


Рис. 3.5 Микроструктура сплава $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ после гомогенизационного отжига при температуре $1200^{\circ}C$ в течение 24 часов

На рисунке 2.4 представлена микроструктура сплава $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_{15}$. Данный сплав имеет двухфазную структуру, границы зёрен не наблюдаются. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Форма второй фазы (светлые фазы) имеет преимущественно овальные очертания.

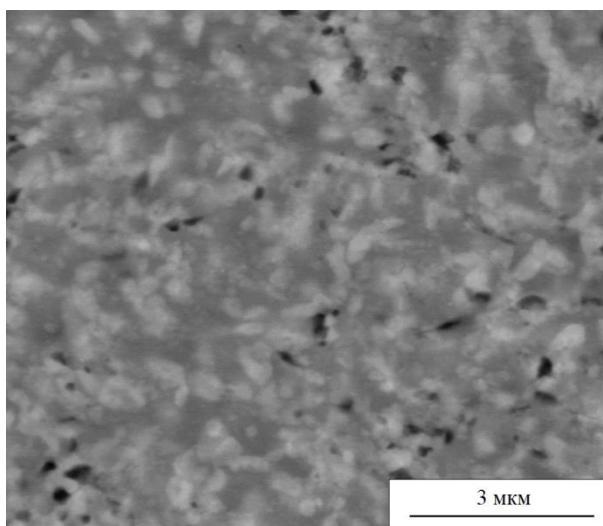


Рис. 3.6 Микроструктура сплава $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_{15}$ после осадки при температуре $800^{\circ}C$

На рисунке 2.5 представлена микроструктура сплава $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$. Данный сплав имеет двухфазную структуру. Границы зёрен не наблюдаются. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Форма второй фазы видоизменилась, а именно стала более вытянутой и тонкой, по сравнению со сплавом $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_{15}$.

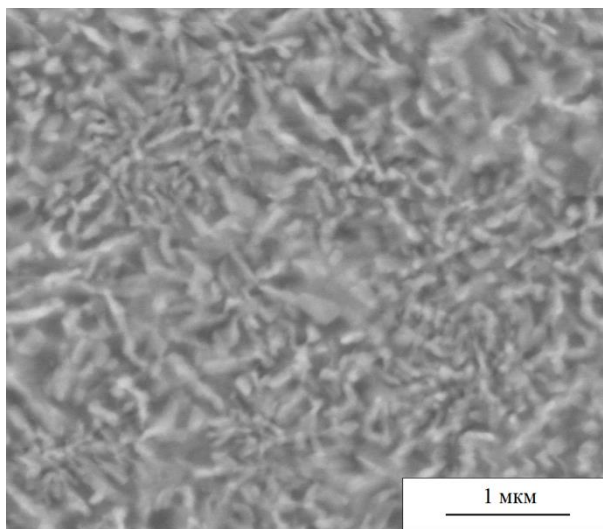


Рис. 3.7 Микроструктура сплава $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ после осадки при температуре $800^{\circ}C$

Как видно из таблицы 5 сплав $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_{15}$ является однофазным с ОЦК структурой. Сплав $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ также имеет однофазную структуру.

Таблица 3.3

Химический состав фаз и объёмных долей сплавов

Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ после гомогенизационного отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов

Элемент, мольная доля		Ti	Nb	Cr	V	Al	Объёмная доля, %
Составляющие		Ti _{41,25} Nb _{21,25} Cr _{21,25} V _{11,25} Al ₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	40,3	20,5	21,4	11,5	6,4	100
Составляющие		Ti _{38,75} Nb _{18,75} Cr _{18,75} V _{8,75} Al ₁₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	38,3	18,0	19,2	8,1	16,4	100

Как видно из таблицы 6 сплав Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ является двухфазным с ОЦК структурой и фазой Лавеса C15 типа Cu₂Mg. Сплав Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ также имеет двухфазную структуру, состоящую из фазы Лавеса C15 типа Cu₂Mg и фазы со структурой ГПУ.

Таблица 3.4

Химический состав фаз и объёмных долей сплавов

Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ при температуре осадки 800°C

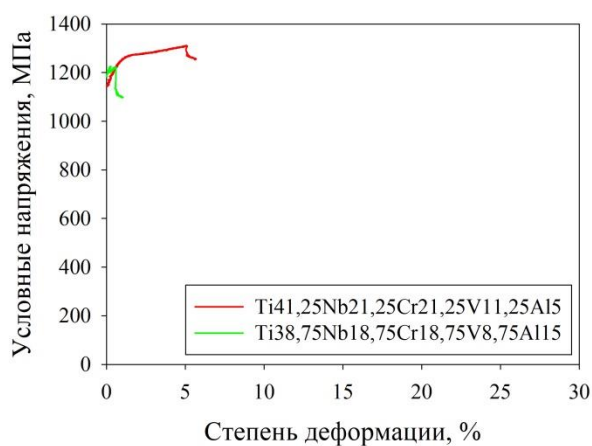
Элемент, мольная доля		Ti	Nb	Cr	V	Al	Объёмная доля, %
Составляющие		Ti _{41,25} Nb _{21,25} Cr _{21,25} V _{11,25} Al ₅					
№	Обозначение						
1	ОЦК	42,9	21,3	17,6	10,8	7,5	
2	Фаза Лавеса C15 типа Cu ₂ Mg	37,1	20,7	25,5	12,1	5,1	
Составляющие		Ti _{38,75} Nb _{18,75} Cr _{18,75} V _{8,75} Al ₁₅					
№	Обозначение						
1	Фаза Лавеса C15 типа Cu ₂ Mg	39,1	18,7	17,7	7,9	16,6	
2	ГПУ	37,6	18,8	20,7	8,4	14,6	

3.5 Исследование механических свойств после осадки при температурах 22°C, 600°C и 800°C

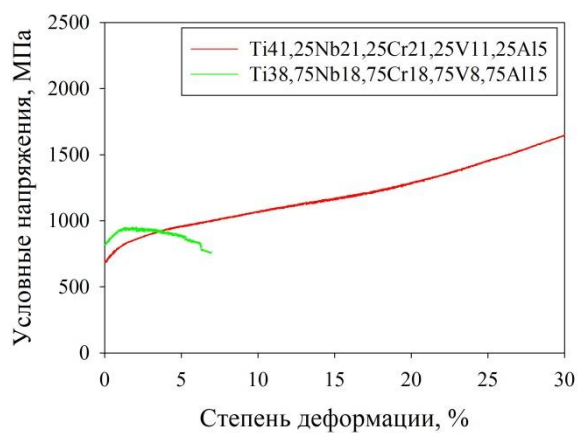
Как видно из рисунка 2.8 и таблицы 7 у сплавов Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al₅ и Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅ при одноосном сжатии, которое происходит при температуре 22°C, предел текучести растёт с увеличением содержания алюминия. Однако пластическая область при этом отсутствует у сплава Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al₁₅. При температуре 600°C предел текучести меньше по сравнению с осадкой при температуре 22°C, однако, сохраняется тенденция роста предела текучести с увеличением содержания алюминия. Деформация возрастает по сравнению с

температурой 22°C, однако, деформация для сплава Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 достигает значения >50% без разрушения в отличие от сплава Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15.

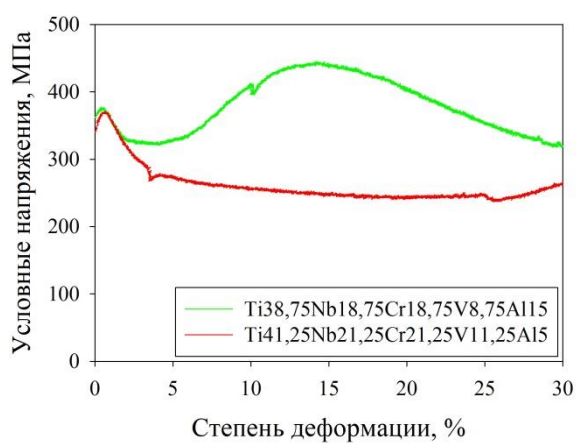
При температуре 800°C предел текучести меньше по сравнению с осадкой при температуре 600°C, однако, так же сохраняется тенденция роста предела текучести с увеличением содержания алюминия. Степень деформации для сплава Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 остаётся постоянной >50%. Степень деформации для сплава Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 также достигла значений >50% без разрушения.



а)



б)



в)

Рис. 3.8 Кривые напряжения-деформация сплавов Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 и Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15, одноосное сжатие при температурах осадки а) $T=22^{\circ}\text{C}$, б) $T=600^{\circ}\text{C}$, в) $T=800^{\circ}\text{C}$

Таблица 3.5

Механические свойства сплавов Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 и Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15 после осадки при температурах осадки 22°C, 600°C и 800°C.

Температура	22°C			600°C			800°C		
Сплавы	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{п.}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{п.}$, МПа	ϵ , %	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{пик.}$, МПа	ϵ , %
Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5	1165	1311	5,7	704	-	>50	351	422	>50
Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15	1209	1225	0	835	953	7,5	371	445	>50

3.6 Исследование микротвёрдости в исходном состоянии и после осадки

Как видно из таблицы 8 микротвёрдость сплавов Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 и Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15 не изменилась после осадки при температуре 600°C, однако наблюдается увеличение микротвёрдости сплава Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15 после осадки при температуре 800°C. Это может быть связано с тем, что выделяется ГПУ фаза и фаза Лавеса C15.

Таблица 3.6

Микротвёрдость сплавов Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5 и Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15 по методу Виккерса

Условия Состав	Гомог.отжиг,	Осадка	Осадка
	1200°C	600°C	800°C
Ti41,25Nb21,25Cr21,25V11,25Al5	555±15	523±12	565±5
Ti38,75Nb18,75Cr18,75V8,75Al15	503±9	513±16	787±9

4 Экономическое обоснование внедрения разработки, перспективы и способы достижения вывода ВЭСов на промышленный уровень

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) открывают возможности для разработки материалов специально созданных для конкретного применения для конкретной цели, например, космическая и авиапромышленность.

В настоящее время ВЭСы не используются в масштабах целой промышленности, однако, в будущем они могут быть выведены на мировой рынок и быть конкурентами многим конструкционным сплавам благодаря их исключительным уникальным свойствам.

Потенциальные преимущества ВЭСов охватывают различные области и сферы применения и обещают не только ускорить экономический рост и конкурентное преимущество внутри страны, но и решить более бытовые проблемы государства. К ним относятся твердотельное охлаждение, обработка сжиженного природного газа, коррозионно-стойкие теплообменники, а также повышение эффективности работы при высоких температурах, которые способствуют достижению национальных энергетических целей; высокоэффективные аэрокосмические материалы, обеспечивающие национальную безопасность, а также прочные, устойчивые к коррозии медицинские устройства и достижения в области магнитно-резонансной томографии, которые имеют важное значение для национальных приоритетов в области здравоохранения. Научные достижения закладывают основу для реализации каждой из этих жизненно важных областей.

Тем не менее, научно-исследовательские достижения, сделанные на сегодняшний день для производства лабораторных прототипов, не пригодны в производственном масштабе. Для того чтобы мы могли в полной мере использовать преимущества ВЭСов, новые современные технологии должны использоваться в производственном масштабе в больших объёмах. Однако исследователи и эксперты ВЭСов, работающие над устранением этого

разрыва, сталкиваются с барьерами в производственных процессах, тестировании, обработке данных и доступе к необходимым ресурсам. С помощью стратегических государственных и частных исследований и инвестиций эти барьеры могут быть преодолены.

Ожидается, что ВЭСы приведут к прорывным достижениям и превосходным характеристикам в широком спектре аэрокосмической обороны, автомобилестроения, энергетики, медицинского оборудования и электроники. Ценность ВЭСов часто заключается в возможности предложить набор свойств материала, адаптированных к конкретной цели. Например, стали с высокой энтропией могут одновременно обеспечивать как высокое относительное удлинение до разрушения, так и высокую предельную прочность на растяжение, что является востребованным сочетанием свойств для автомобильных и аэрокосмических задач. ВЭСы превосходно показывают высокие механические свойства как при очень высоких, так и при очень низких температурах; обеспечение исключительной прочности на единицу веса, ударной вязкости, твердости и коррозионной стойкости; и реализация сложных функциональных характеристик, таких как магнитные, энергетические и электронные свойства.

ВЭСы открывают большие перспективы для показателя усталостной прочности при высоких температурах. В разработке аэрокосмических турбин, ВЭСы могут обеспечить экономию энергии за счет более высоких рабочих температур и повышенной термодинамической эффективности. Например, эталонные сплавы, которые применяются на данный момент, а именно, Inconel 718 и Haynes 230 не могут выдержать температуры свыше 1100°C, однако у ВЭСов этот показатель температуры составляет 1400°C.

Также ВЭСы будут иметь решающее значение для гиперзвуковых транспортных средств, потому что могут выдерживать экстремальные рабочие температуры и нагрузки, оставаясь пластичными и прочными одновременно [19, 20]. Например, образцы $AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ могут быть деформированы более чем на 50% до разрушения при повышенных

температурах, которые значительно превосходят характеристики традиционных сплавов. ВЭСы также демонстрируют перспективность использования термобарьерных покрытий следующего поколения для аэрокосмической промышленности, которые обеспечат стойкость к окислению при высоких температурах [21, 22].

ВЭСы значительно улучшают механические характеристики металлических сплавов и при температуре окружающей среды, в том числе улучшают ударную вязкость, твердость и плотность. В лабораторных условиях ВЭСы показывают исключительную ударную вязкость, [23, 24]. Материалы высокой твердости находят применение в износостойких покрытиях, баллистике и режущих инструментах [25]. Например, покрытие AlCoCrFeNiTi , даёт более высокие показатели твердости и износостойкости, а именно, уменьшает степень износа в три раза, по сравнению с обычным хромированием поверхности [26]. Лабораторные образцы демонстрируют прочность на сдвиг 220 МПа и способны заменить вредные элементы (например, свинец) более безопасными [27, 28]. ВЭСы также открывают некоторые возможности в разработке легких сплавов [29, 30, 31, 32]. Снижение веса является приоритетным направлением исследований национальных лабораторий [33] и национальных производственных целей [34] из-за повышения производительности и энергоэффективности в автомобильном, аэрокосмическом и оборонном секторах экономики. Например, сплав $\text{Al}_{20}\text{Be}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{Ti}_{35}$ показывает трёхкратное увеличение удельной прочности по сравнению с наиболее часто используемыми титановыми сплавами в аэрокосмической отрасли, например Ti-6Al-4V [35].

ВЭСы могут обеспечить исключительную коррозионную и радиационную стойкость. Эти свойства могут быть применены к широкому диапазону устройств, например, к котлам, которые должны выдерживать высокие температуры; турбины на природном газе с агрессивным паром и/или CO_2 ; теплообменники, которые испытывают воздействие множества агрессивных жидкостей и газов; очистные сооружения; и медицинские

приборы, где коррозионная стойкость должна быть достигнута в сочетании с усталостной прочностью и жесткостью [36]. Также необходимы модифицированные сплавы для улучшения производительности под воздействием радиации, например, такие как $Al_{0.3}CoCrFeN$, обладают высоким показателем размерного допуска и механических характеристик при облучении, которые необходимы для использования в ядерных реакторах [37, 38, 39].

Также ВЭСы могут обеспечить уникальные свойства в электронике, электромагнитных приборах и энергетике. В частности, если говорить о магнитно-резонансной томографии с помощью ВЭСов можно достичь желаемых показателей магнитного насыщения, пластичности, удельного сопротивления и возможности изготовления из более дешёвых элементов [40, 41, 42, 43, 44]. Например, сплав $FeCoNi(AlSi)_x$ (где $0 \leq x \leq 0,8$ находится в молярном соотношении) имеет высокое магнитное насыщение, равную 1,3Тл, низкое удельное сопротивление 16,7 мкОм*см, которое сравнимо с чистым железом и высокую пластическую деформацию более 50% до разрушения. Хотя обычные магнитные материалы и металлические стекла превосходят некоторые ВЭСы по показателям магнитного насыщения и стоимости, однако достижения в исследовании ВЭСов могут реализовать возможности применения, которые основаны на их уникальных свойствах. ВЭСы могут способствовать развитию твердотельных систем охлаждения, то есть прямого использования электричества для производства охлаждения без сложных механических систем. Также ведутся разработки ВЭСов, которые могут хранить водород, обеспечивая потенциал для эффективного способа хранения твердого водорода [45, 46]. Кроме того, ВЭСы перспективны в области электроники, от тонкопленочных транзисторов до фотоэлектрических систем к микроэлектромеханическим системам [47], а также эффекта памяти формы материала [48, 49] для реализации полупроводниковой памяти и хранения информации.

Потенциальные применения ВЭСов охватывают различные области и обещают ускорить экономический рост и конкурентную борьбу внутри страны. Твердотельное охлаждение, работа со сжиженным природным газом, материалы, стойкие к ядерному распаду, коррозионно-стойкие теплообменники, а также повышение эффективности от работы при высоких температурах, способствуют достижению национальных энергетических целей; такие высокоэффективные аэрокосмические материалы станут приоритетом для национальной безопасности; а прочные, устойчивые к коррозии медицинские устройства и современные магнитно-резонансные томографии помогут решить национальные приоритеты в области здравоохранения.

Высокоэнтропийные сплавы – это быстро развивающаяся область исследования новых перспективных материалов, которая служит одновременно платформой для экономического роста и важной технологией для реализации ключевых национальных приоритетов от национальной безопасности до здравоохранения и энергоэффективности. Широкое использование ВЭСов и экономическая отдача от инвестирования исследований в этом направлении поможет перейти от лабораторных прототипов до промышленного производства в масштабах страны и повысить конкурентоспособность на мировом рынке.

Чтобы стать лидерами в этой области необходимо применять целенаправленные действия для реализации и поддержки данной области. Сейчас некоторые проблемы не позволяют реализовать коммерческий потенциал ВЭСов, а именно, ноу-хау производственного процесса высокопроизводительное тестирование, централизованную обработку данных, доступ к необходимому оборудованию и отсутствие единства в сообществе ВЭСов. С помощью скоординированных действий заинтересованных сторон в научных кругах, промышленности и правительстве эти барьеры могут быть преодолены.

Выводы

1. Термодинамическое моделирование показало, что сплавы $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ и $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ при температуре $800^{\circ}C$ имеют двухфазную систему – ОЦК и фазу Лавеса C14. При температуре $1200^{\circ}C$ сплавы имеют одну фазу – ОЦК.
2. Во всех сплавах после гомогенизационного отжига одна фаза - ОЦК. При температуре осадки $800^{\circ}C$ сплав $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ состоит из двух фаз – ОЦК и фазы Лавеса C15, а сплав $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ состоит из двух фаз: ГПУ и фазы Лавеса C15.
3. По результатам испытаний на одноосное сжатие было определено, что при комнатной температуре предел текучести у сплава $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ выше, чем у сплава $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$. Пластическая область у сплава $Ti_{41,25}Nb_{21,25}Cr_{21,25}V_{11,25}Al_5$ отсутствует. При $600^{\circ}C$ предел текучести ниже чем при $22^{\circ}C$, но он так же увеличивается с ростом содержания алюминия. При $800^{\circ}C$ тенденция роста предела текучести с ростом содержания алюминия сохраняется.
4. Микротвёрдость сплавов после осадки при температуре $600^{\circ}C$ не изменилась, однако при температуре $800^{\circ}C$ сплав $Ti_{38,75}Nb_{18,75}Cr_{18,75}V_{8,75}Al_{15}$ показал прирост микротвёрдости на 53% по сравнению с температурами $22^{\circ}C$ и $600^{\circ}C$.

Список использованной литературы

1. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan. High-Entropy Alloys (2014).
2. N.Yu. Yurchenko, N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanow, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the $\text{Al}_x\text{CrNbTiVZr}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 1$) (2016).
3. D.B. Miracle, O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts (2016).
4. Yidong Wu, Jiajia Si. Phase stability and mechanical properties of AlHfNbTiZr high-entropy alloys (2018).
5. N.Yu. Yurchenko, N.D. Stepanov, A.O. Gridneva, M.V. Mishunin, G.A. Salishchev, S.V. Zhrebtsov. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys (2018).
6. O.N. Senkov, J.M. Scott, S.V. Senkova, F. Meisenkothen, D.B. Miracle, C.F. Woodward. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy (2012).
7. E.J. Pickering, N.G. Jones. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects.
8. O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev. *Phys. Met. Metallogr.*, 112, 188 (2011) [*Физика металлов и металловедение*, 112,199 (2011)].
9. M.F. Grosso, G. Bozzolo, H.O. Mosca, Modeling of high entropy alloys of refractory elements. *Physica B* 2012;407(16):3285–7.
10. O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high entropy alloys, *Acta Mater* 68 (2014) 214e228.
11. А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе.
12. Riedel H (1987) *Fracture at high temperatures*. Springer-Verlag New York Inc., New York.

13. H. Mughrabi (Ed.), *Materials Science and Technology*, vol. 6: Plastic Deformation and Fracture of Materials, VCH, Cambridge, 1993.
14. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, *Intermetallics* 19 (2011).
15. Y. Zhang, T.T. Zuo, Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, et al., Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014)1 -93.
16. Jein-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, Su-Jein Lin, Jon-Yiew Gan. *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes* (2004).
17. Isaac Toda-Caraballo, Pedro EJ Rivera-Díaz-del-Castillo. *Modelling solid solution hardening in high entropy alloys* (2015).
18. Michael Ashby, Hugh Shercliff, David Cebon. *Materials Engineering, Science, Processing, and Design* (2007).
19. Ma, S.G., S.F. Zhang, M.C. Gao, P.K. Liaw, and Y. Zhang. 2013. “A Successful Synthesis of the CoCrFeNiAl_{0.3} Single-Crystal, High-Entropy Alloy by Bridgman Solidification.” *JOM* 65 (12): 1751–58. doi:10.1007/s11837-013-0733-x.
20. SBIR/STTR. 2018. “Exploration of High Entropy Alloys for Turbine Applications | SBIR.Gov.” <https://www.sbir.gov/sbirsearch/detail/1212591>.
21. SBIR/STTR. 2018. “Advanced Bond Coats for Thermal Barrier Coating Systems Based on High Entropy Alloys | SBIR.Gov.”<https://www.sbir.gov/sbirsearch/detail/890837>.
22. Gludovatz, B., A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, and R.O. Ritchie. 2014. “A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications.” *Science* 345 (6201): 1153-1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>.
23. Li, D., and Y. Zhang. 2016. “The Ultrahigh Charpy Impact Toughness of Forged Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys at Room and Cryogenic Temperatures.” *Intermetallics* 70 (March): 24–28.

<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2015.11.002>.

24. Li, Z., S. Zhao, H. Diao, P.K. Liaw, and M.A. Meyers. 2017. "High-Velocity Deformation of Al_{0.3}CoCrFeNi High-Entropy Alloy: Remarkable Resistance to Shear Failure." *Scientific Reports* 7 (February): 42742.

25. Yin, X., and S. Xu. 2018. "Properties and Preparation of High Entropy Alloys." In *MATEC Web of Conferences*. Vol. 142. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201714203003>.

26. Löbel, M., T. Lindner, T. Mehner, and T. Lampke. 2017. "Microstructure and Wear Resistance of AlCoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coatings Produced by HVOF." *Coatings* 7 (9). <https://doi.org/10.3390/coatings7090144>.

27. Gao, M. 2017. "Development of New High Entropy Alloys for Brazing of Ni-Base Superalloys." Colorado School of Mines. <https://hdl.handle.net/11124/171240>.

28. Bridges, D., S. Zhang, S. Lang, M. Gao, Z. Yu, Z. Feng, and A. Hu. 2018. "Laser Brazing of a Nickel-Based Superalloy Using a Ni-Mn-Fe-Co-Cu High Entropy Alloy Filler Metal." *Materials Letters* 215: 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.003>.

29. Feng, R., M. Gao, C. Lee, M. Mathes, T. Zuo, S. Chen, J. Hawk, Y. Zhang, and P. Liaw. 2016. "Design of Light-Weight High-Entropy Alloys." *Entropy* 18 (9). <https://doi.org/10.3390/e18090333>.

30. Kumar, A., and M. Gupta. 2016. "An Insight into Evolution of Light Weight High Entropy Alloys: A Review." *Metals* 6 (9). <https://doi.org/10.3390/met6090199>.

31. Feng, R., M.C. Gao, C. Zhang, W. Guo, J. D. Poplawsky, F. Zhang, J. A. Hawk, J.C. Neufeind, Y. Ren, and P.K. Liaw. 2018. "Phase Stability and Transformation in a Light-Weight High-Entropy Alloy." *Acta Materialia* 146 (March): 280–93. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.12.061>.

32. Youssef, K.M., A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, and C.C. Koch. 2015. "A Novel Low-Density, High-Hardness, High-Entropy

33. Alloy with Close-Packed Single-Phase Nanocrystalline Structures.” *Materials Research Letters* 3 (2): 95–99. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.985855>.
34. Lightweight Materials Consortium. n.d. “About LightMAT.” <https://lightmat.org/about>.
35. LIFT: Lightweight Innovations for Tomorrow. n.d. “Manufacturing USA.” <https://lift.technology/manufacturingusa/>.
36. Tseng, K., Y. Yang, C. Juan, T. Chin, C. Tsai, and J. Yeh. 2018. “A Light-Weight High-Entropy Alloy Al₂₀Be₂₀Fe₁₀Si₁₅Ti₃₅.” *Science China Technological Sciences* 61 (2): 184–88. <https://doi.org/10.1007/s11431-017-9073-0>.
37. Shi, Y., B. Yang, and P.K. Liaw. 2017. “Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review.” *Metals* 7 (2). <https://doi.org/10.3390/met7020043>.
38. Yang, T., S. Xia, S. Liu, C. Wang, S. Liu, Y. Fang, Y. Zhang, J. Xue, S. Yan, and Y. Wang. 2016. “Precipitation Behavior of Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys under Ion Irradiation.” *Scientific Reports* 6 (August): 32146.
39. Xia, S., Z. Wang, T. Yang, and Y. Zhang. 2015. “Irradiation Behavior in High Entropy Alloys.” *Journal of Iron and Steel Research, International* 22 (10): 879–84. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30084-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30084-4).
40. Liaw, P.K. 2014. “Radiation Behavior of High-Entropy Alloys for Advanced Reactors Nuclear Energy Enabling Technologies.” http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/119/46119545.pdf.
41. Zhang, Y., T. Zuo, Y. Cheng, and P.K. Liaw. 2013. “High-Entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity, and Malleability.” *Scientific Reports* 3 (March): 1455. <https://doi.org/10.0.4.14/srep01455>.
42. Li, P., A. Wang, and C.T. Liu. 2017. “A Ductile High Entropy Alloy with Attractive Magnetic Properties.” *Journal of Alloys and Compounds* 694 (February): 55–60. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.09.186>.

43. Wang, X.F., Y. Zhang, Y. Qiao, and G.L. Chen. 2007. "Novel Microstructure and Properties of Multicomponent CoCrCuFeNiTi_x Alloys." *Intermetallics* 15 (3): 357–62. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2006.08.005>.
44. Yao, C., P. Zhang, M. Liu, G. Li, J. Ye, P. Liu, and Y. Tong. 2008. "Electrochemical Preparation and Magnetic Study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn High Entropy Alloy." *Electrochimica Acta* 53 (28): 8359–65. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2008.06.036>.
45. Ames Laboratory. n.d. "Development of Radically Enhanced Alnico Magnets (DREAM) for Traction Drive Motors." <https://www.ameslab.gov/dmse/fwp/development-radically-enhanced-alnico-magnets-dream-traction-drive-motors>.
46. Sahlberg, M., D. Karlsson, C. Zlotea, and U. Jansson. 2016. "Superior Hydrogen Storage in High Entropy Alloys." *Scientific Reports* 6 (November): 36770. <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
47. HyMARC. n.d. "HyMARC – Hydrogen Materials Advanced Research Consortium." <https://hymarc.org/>.
48. Gao, M. C., J. Yeh, P.K. Liaw, and Y. Zhang. 2016. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Edited by Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, and Yong Zhang. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
49. Firstov, G.S., T.A. Kosorukova, Y.N. Koval, and V.V. Odnosum. 2015. "High Entropy Shape Memory Alloys." *Materials Today: Proceedings* 2 (January): S499–503. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2015.07.335>.