

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

**Структура и механические свойства  
высокоэнтропийных сплавов системы Al-Cr<sub>x</sub>-Nb-Ti-V-Zr<sub>y</sub>**

Выпускная квалификационная работа  
обучающегося по направлению подготовки  
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
очной формы обучения, группы 07001739  
Семенюк Анастасии Олеговны

Научный руководитель:

д.т.н., проф. Салищев Г.А.

БЕЛГОРОД 2019

Введение.....	4
1 Обзор литературы .....	5
1.1 Высокоэнтропийные сплавы.....	5
1.2 Свойства высокоэнтропийных сплавов .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
1.4 Фазы Лавеса.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
Постановка задачи исследования .....	23
2 Материалы и методики исследования .....	25
2.1 Материал исследования методика изготовления экспериментальных образцов сплавов .....	25
2.2 Методика проведения отжига .....	25
2.3 Просвечивающая электронная микроскопия ..	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.4 Методика проведения рентгеноструктурного анализа .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.5 Методика измерения микротвердости по Виккерсу .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.6 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.7 Растровая электронная микроскопия .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.8 Кручение под квазигидростатическим давлением	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.9 Определение объёмной доли фаз	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.10 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
3 Результаты и их обсуждение .....	31

3.1 Исследование исходной структуры сплава $AlCr_xNbTiVZr_y$ ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$ при $y=0$ и $y=0; 0,25; 0,5; 1$ при $x=0$ ) .....	31
3.3 Исследование микроструктуры сплавов $AlCr_xNbTiVZr_y$ ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$ при $y=0$ и $y=0; 0,25; 0,5; 1$ при $x=0$ ) после длительного отжига при температурах 800 и 1000°C в течение 100 ч.....	37
3.4 Исследование микротвердости по Виккерсу сплавов $AlCr_xNbTiVZr_y$ ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$ при $y=0$ и $y=0; 0,25; 0,5; 1$ при $x=0$ ) после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800°C в течение 24 и 100 ч .....	45
3.5 Изучение влияния пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением (КПД) на структуру и механические свойства сплава $AlNbTiVZr_{0,5}$ .....	47
3.6 Анализ экономической целесообразности проведения работ.....	54
Выводы.....	58
Список литературы .....	60

## Введение

На сегодняшний день большое внимание уделяется ВЭСам на основе тугоплавких элементов, которые показывают исключительную прочность при повышенных температурах. Потребность в получении более легких и прочных сплавов привела к разработке системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr, сплавы которой демонстрируют высокую удельную прочность при температурах до 800°C включительно. Однако, зависимость между химическим и фазовым составом, а также фазовая стабильность сплавов данной системы, как при температурном, так и деформационном воздействии слабо изучена. В связи с этим, в ходе данной работы были проведен анализ влияния длительного отжига на фазовую стабильность сплавов  $AlCr_xNbTiVZr_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ). Также оценивали влияние пластической деформации методом интенсивной пластической деформации, а именно кручения под квазигидростатическим давлением сплава  $AlNbTiVZr_{0,5}$  на структуру и твердость.

# 1 Обзор литературы

## 1.1 Высокоэнтропийные сплавы

Для современного машиностроения, в частности аэрокосмической промышленности играет важную роль создание новых конструкционных материалов со свойствами превышающими современные аналоги. На данный момент существует подход создания конструкционных материалов заключающийся в подборе основного элемента в качестве базы, легируемой другими элементами для получения требуемой комбинации механических, химических, коррозионных и других свойств. По итогу было создано значительное количество сплавов, применяемых в качестве конструкционных, в основе которых в качестве матрицы взяты железо, медь, алюминий и др.

Современные исследовательские работы по разработке и комплексному изучению новых, полиметаллических сплавов с высокой энтропией смешения ожидают получения данных, имеющих уникальные и свойства. Высокую пластичность, высокое сопротивление коррозионным средам, привлекательные пластические характеристики. Такие свойства характерны для металлокерамик.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) привлекают большое внимание исследователей во всем мире в последние годы [1–4]. Согласно первоначальному определению, ВЭСы - это сплавы, состоящие как минимум из 5 элементов, вводимых в эквивалентных (равных) или близких к равным долям, в пределах 5 – 35 ат. %[5].

Высокоэнтропийными сплавами была создана новая группа сплавов. В ВЭСах наблюдаются особенная диффузионная подвижность атомов, механизмы формирования фаз, механические, пластические характеристики и термическая стабильность. Многие из этих сплавов считаются перспективными конструкционными материалами из-за высокой прочности, пластичности, ударной вязкости. Одной из привлекательных особенностей

некоторых ВЭСов является их высокая прочность при повышенных температурах. Например, ВЭСы, состоящие из тугоплавких элементов, таких как Re, W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Zr и Ti могут иметь превосходную удельную прочность и составить конкуренцию суперсплавам на основе Ni, которые способны работать при температурах до 1000–1200°C [6-8].

Высокоэнтропийные сплавы имеют свои особенности [3]:

1. высокая энтропия смешения;
2. замедленная диффузия;
3. искажения кристаллической решетки;
4. эффект перемешивания.

Преимущественно большинство ВЭСов образуют однофазный твердый раствор замещения, в нем атомы составляющие элементы имеют равные шансы располагаться в определенных узлах кристаллической решетки [9]. Искажения кристаллической решетки возникают из-за разного электронного строения элементов, разницей в размерах и термодинамических свойствах. Рост чисел составляющих элементов может сопровождаться заметными изменениями структуры, как показано на рисунке 1 [10].

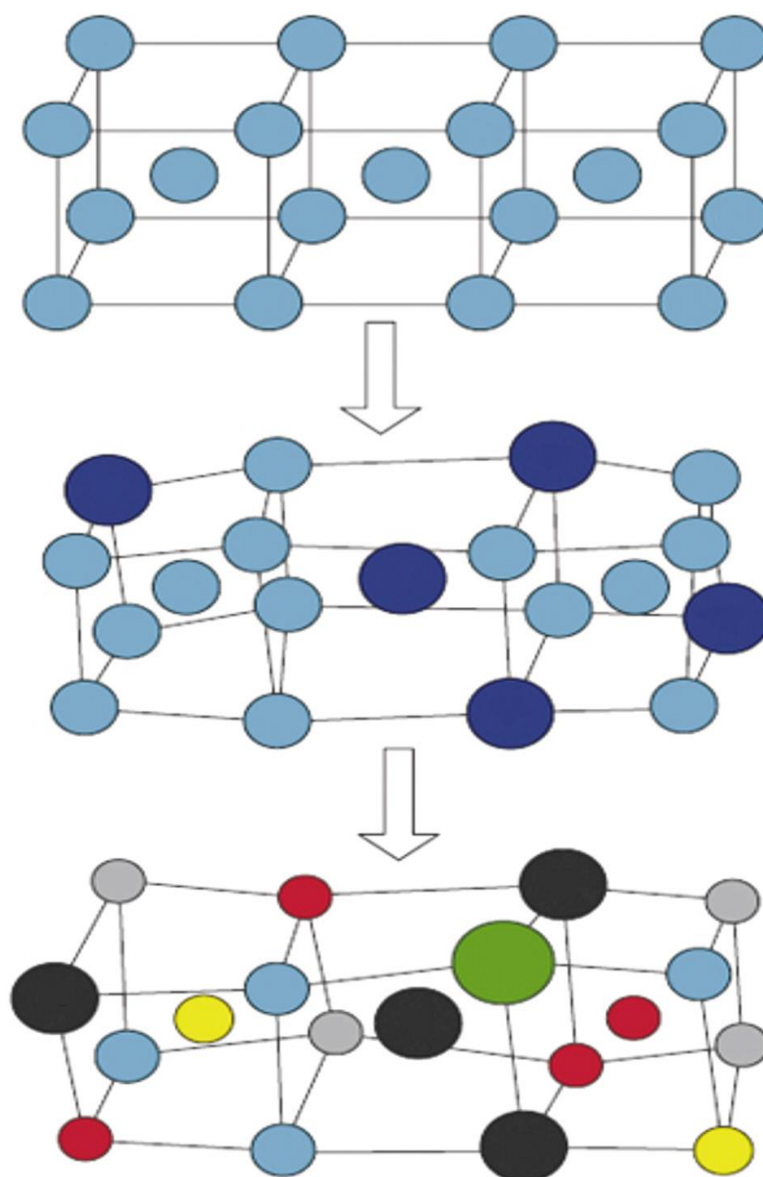


Рис. 1.1 Формирование ОЦК – решетки многокомпонентного сплава  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0,5}$

Высокая энтропия смешения как в исходном, так и в жидком состояниях приводит к стабилизации твердого раствора и предотвращению образованию интерметаллидных фаз, в процессе кристаллизации [10]. Только при равном соотношении элементов достигается максимум энтропии.

Разнородность атомов приводит к изменению потенциальной энергии в узлах кристаллической решетки. У высокоэнтропийных сплавов энергия активации диффузии элементов в матрицах выше, чем у большинства чистых металлов, это является явным признаком замедленной диффузии в

высокоэнтропийных системах. Все атомы в сплавах стремятся занять положение, которое будет отвечать принципу свободной энергии. Из этого следует, что при больших изменениях потенциальной энергии, из-за которой увеличивается потенциальный барьер и энергия активации диффузии, тем вероятнее захват атомов ловушками и коэффициент диффузии соответственно ниже.

Медленный рост зерен, прочность при высокой температуре, образование наноструктур и наноразмерных выделений обусловлены низкими значениями коэффициентов диффузии атомов в многокомпонентных системах. Но стоит отметить, что не у всех ВЭСов могут формироваться неупорядоченные твердые растворы. Существуют ВЭСы в которых наряду с твердым раствором могут выделяться соединения других фаз, например интерметаллидные. Поэтому энтропия смешения не всегда является доминирующим правилом в формировании однофазных структур.

Формирование различных фаз, которые могут быть как упорядоченными, так и неупорядоченными, получение и обработка сплавов все это играет важную роль в эффекте перемешивания [11].

## 1.2 Свойства высокоэнтропийных сплавов

Во время проведения экспериментов по изучению различных свойств высокоэнтропийных сплавов в ряде случаев было установлено, что концентрацию элементов в интервале от 5,4 до 7 эл/ат дает пониженные свойства у сплавов при комнатной температуре. В то время как при повышенных температурах характеристики имели высокие показатели [5].

В большей мере механические свойства зависят от состава и микроструктуры сплава. Композиция устанавливает упругие свойства и атомные взаимодействия, которые определяют поведение дислокаций. Состав сплава также определяется наличием других фазы и их объемные доли. Даже при фиксированном составе и содержании фаз свойства могут резко меняться,



изменяя размер, форму и распределение фаз. Наконец, важную роль для механических свойств играют дефекты, являясь критическими микроструктурными компонентами. Атомными дефектами являются вакансии, дислокации и границы зерен, а микроскопическими или макроскопическими дефектами - поры, химическую сегрегацию, трещины и остаточные напряжения. Все это необходимо учитывать для четкого понимания механических свойств.

Перед механическими характеристиками необходимо обратить внимание на микроструктуру. Механические свойства литого материала могут быть деградированы дефектами, которые могут включать сегрегацию литья, поры, неравномерный размер или структуру зерна, наличие неравновесных фаз и остаточные напряжения. Поэтому большее число исследований применяют термическую обработку или обработку деформации после литья для контроля микроструктуры и устранения дефектов.

В ВЭСах возможно регулирование структуры за счет внедрения микродобавок тех или иных элементов.  $Al_xCoCrCuFeNi$  является хорошо изученной системой, с содержанием алюминия  $x = 0 - 0,3\%$  (ат.). При увеличении содержания Al происходит переход от однофазной структуры ГЦК к ОЦК -ГЦК, а затем снова к однофазному, но уже к ОЦК, концентрация алюминия  $x = 2,8-3,0\%$  (ат.) [12-15]. Данное свойство ВЭСов в свою очередь позволяет регулировать их механические свойства, не прибегая к использованию сложных режимов термической обработки. Аналогичное поведение показано для сплавов  $Al_xCoCrFeNi$  в условиях литья и гомогенизационного отжига [15]. Первоначально обнаруженные методом рентгеновской дифрактометрии в виде однофазной ОЦК структуры, содержат тонкие смеси ОЦК и фазы B2 [13]. Эти фазы имеют сходные параметры решетки и часто бывают когерентны. Высокая плотность между фазами ОЦК и B2 может способствовать повышению твердости сплавов, содержащих Al. С увеличением объемной доли B2 и ОЦК фаз возрастает микротвердость и в других работах [16]. Увеличившееся значение объемных долей других

интерметаллидных фаз, таких как  $\sigma$ , фаза Лавеса C14 или C15 в ГЦК или ОЦК–ГЦК приводит к значительному увеличению твердости [17].

В ряде работ [15-17] представлены данные о твердости тугоплавких металлов. В работе [15] для сплава  $\text{NbTiV}_2\text{Zr}$  значения твердости (по Виккерсу) изменяются от 3,0 ГПа, а для работы [16] со сплавом  $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$  до 5,8 ГПа.

При исследовании высокоэнтропийного сплава  $\text{FeCoNiCrCuTiMoAlSiB}_{0,5}$ , модуль упругости и твердость достигали максимальных значений 11,3 и 18,71 ГПа. Необходимо заметить то, что после отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  твердость становится ниже на 12% [17].

При изучении механических свойств ВЭСа  $\text{AlCrCuNiFeCo}$ , после интенсивной пластической деформации (ИПД), было обнаружено, что прочностные характеристики улучшаются после воздействия температуры вместе с ИПД (всесторонняя ковка), в сравнении с этим же сплавом в исходном состоянии только при комнатной температуре [18].

Встречаются сообщения об испытаниях на сжатие для множества других сплавов [19, 20, 21, 22]. Обычно, в качестве добавок используют следующие элементы: Al, Cu и Ti; Mo, Nd, Si, V, Y, Zn и Zr. Образцы обычно получают путем литья или порошковой металлургии. Путем механического легирования с последующим искровым плазменным спеканием, горячим изостатическим прессованием или порошковым спеканием. В большинстве микроструктур доминируют фазы ОЦК и ГЦК, но наблюдаются другие фазы, включая  $\sigma$  и фазу Лавеса. Фаза B2 редко сообщается в исследованиях сжатия, хотя большинство сплавов имеют образующие ее элементы. Учитывая результаты в работах [19, 21], вполне вероятно, что многие сплавы, изученные при сжатии, также могут иметь B2 фазу. Предел прочности при испытании на сжатие может быть очень высоким в сплавах со значительными объемными долями фаз ОЦК и / или B2 и иметь значения в диапазоне от 1300 до 2400 МПа, в отдельных случаях достигающими 3300 МПа.

Была выявлена высокая пластичность сплавов  $\text{CrMnFeCoNi}$  и

CrFeCoNi, которые подвергались растяжениям в интервале температур от -196 до 1000°C. Так, и твердость и пластичность во время снижения температуры повышались, однако предел прочности при этом возрастал приблизительно в два раза, а относительное удлинение до разрушения - в полтора раза (до 60%) [23].

В работе [24] представлены механические свойства сплава AlCoCrFeNiTi, который демонстрирует исключительные значения, как предела текучести в 2,26 ГПа, так и прочность на разрыв – 3,14 ГПа. Интересно, что при таких высоких показателях пластическая деформация составила 23%.

Если сравнивать механическое поведение данного сплава AlCoCrFeNi, но испытанного при комнатной и криогенной температурах, то он имеет исключительные механические характеристик при разных температурах. Пределы текучести и прочности увеличиваются на 29 и 19% при снижении температуры от 298 до 77 К[25].

Еще одним из свойств ВЭСов являются превосходные усталостные характеристики, и это, вероятно, связано с замечательными механическими свойствами при растяжении. Из этого следует, что большинство высокоэнтропийных сплавов могут быть рассмотрены как перспективные материалы для использования в областях, где усталостные характеристики играют важную роль.

Сплав TaNbHfZrTi исследовали в интервале от 296 до 1473 К. В работе [26] были определены диапазон температур, в которых задействованы различные механизмы деформации:

- 296-873 К – изменение температуры не влияет на деформационное упрочнение; здесь наблюдается двойникование и наличие полос сдвига при достижении 673-873 К, предел текучести равен 929 МПа, так же высокое значение деформационного упрочнения 3360 МПа;
- 1073 К - по границам деформированных зерен начинается формирование мелких равноосных зерен, полностью отсутствует деформация

двойникованием;

- 1273-1473К - деформирующее напряжение резко снижается, отсутствуют трещины, протекают процессы рекристаллизации.

Ряд проведенных исследований сплава CoCrFeNiMn показал, что матрица демонстрирует высокую фазовую стабильность, особенно при повышенных температурах, и слабую диффузионную активность, что позволяет ВЭСам быть перспективными материалами для применения при высоких температурах [49-51]. Эта особенность материала стала причиной проявления интереса к данной системе сплавов и появлению ряда работ по получению однофазных ВЭСов с ОЦК [52,53] и ГЦК [54-56] решеткой для использования при повышенных температурах [54-56]. Так как ВЭС с ГЦК решеткой имеют более плотную упаковку атомов, что в результате приводит к меньшим значениям атомной диффузии, а так же хорошей пластичности (порядка 60%) по сравнению со сплавами, которые имеют ОЦК решетку. Однако прочность этих сплавов недостаточна для промышленного применения из-за отсутствия надлежащего механизма упрочнения [55].

Дисперсионное упрочнение является одним из широко используемых механизмов упрочнения, и было применено для нескольких ВЭСов с ГЦК решеткой, таких как  $Al_xFeCoNiCrMn$  [57],  $Al_xFeCoNiCr$  [58] и  $Nb_xFeCoNiCr$  [59]. Большая часть образующихся в этих сплавах частиц, являлись хрупкими интерметаллидными соединениями, с размерами несколько десятков микрон. Они обеспечивали незначительный прирост прочности, однако при этом значительно ухудшали пластичность. Недавно были проведены новые исследования, в которых сообщалось, что микродобавка Al либо Ti в сплав FeCoNiCr может привести к выделению когерентных наночастиц даже в литом состоянии, но распределение частиц неоднородно.

Анализируя вышеизложенное можно сделать вывод о любопытных эффектах в ВЭСах: у них как при низких, так и при высоких температурах пределы прочности и текучести имеют высокие показатели, высокие усталостные характеристики, а так же высокое сопротивление окислению.

### 1.3 Фазообразование в высокоэнтропийных сплавах

Как ранее было замечено, к высокоэнтропийным сплавам не могут быть применимы стандартные правила, на основе которых формируются твердые растворы. В традиционной теории разработки сплавов, необходимо использовать один или несколько элементов в качестве основы. Из правил Юм-Розери следует что, для образования твердого раствора необходимо выполнение нескольких условий

- Растворимость может быть в том случае, если у растворителя и растворённого элемента одинаковые кристаллические решётки;
- Твердый раствор может образовываться тогда, когда разница между атомными радиусами между растворённым элементом и растворителем не превышает 15 %:
- Максимальное значение растворимости достигается за счет одинаковой валентности как у растворяемого элемента, так и у растворителя. Стоит заметить, что у металлов, у которых валентность меньше играют роль растворяемого элемента;
- Атомные радиусы растворённого элемента и растворителя не должны отличаться более, чем на 15 %);
- Атомы должны иметь примерно равную электроотрицательность (различие не должно превышать 0,2-0,4) .

При нарушении последнего увеличивается вероятность образования не твердого раствора, а формирование упорядоченных (интерметаллических) соединений [8, 11].

Наиболее распространенными фазами на сегодняшний день в ВЭСах являются фазы: неупорядоченные гранецентрированные кубические (ГЦК) - в 410 сплавах встречается 465 раз и объемно-центрированные (ОЦК) - в 306 сплавах встречается 357 раз. После них по упорядоченным фазам чаще всего встречается фаза B2 - в 175 сплавах появляется в 177 случаев, далее S фаза - в

60 сплавах 60 случаев появления и гексагональная фаза Лавеса C14 - в 50 сплавах встречается 50 раз. Гексагональная плотноупакованная (ГПУ) фаза образовывается крайне редко. Если перевести эти значения в процентное соотношение, то получается, что ГЦК фаза выделяется в 56%. ОЦК фазы немного реже - 43% и ГП фазы появляются лишь в 1% случаев. Также наблюдаются однофазные сплавы с ГЦК решеткой: CoCrFeMnNi [27], CoCr<sub>x</sub>FeNi [28], Al<sub>x</sub>CoCrFeNi [29], CoCrCuFeNi [30] и CoCrCuFeMnNi [31]. ГЦК структура в таких сплавах представляется под влиянием высоких атомных долей стабилизирующих ГЦК элементов - Co, Cu, Mn и Ni, и небольшая разность атомных радиусов между легирующими элементами. Один из таких сплавов CoCrFeMnNi считается прототипом однофазной ГЦК фазы, только после отжига и значительной пластической деформации [27] в нем выделяются дополнительные три фазы.

Приблизительно 45% однофазных ОЦК сплавов можно отнести к жаропрочным ВЭСам. Остальные 55% ОЦК сплавов представляют собой металлы переходной 3d группы. Сплавы, содержащие в своем составе Al, Cr и Fe, также некоторые жаропрочные элементы Si, Ti и ОЦК [32]. Все эти элементы относятся к стабилизаторам ОЦК фазы в сталях.

Все дуплексные (ОЦК и ГЦК) сплавы тоже относятся к металлам 3d группы. В таких сплавах дуплексная структура формируется при определенной комбинации ГЦК и стабилизирующих ОЦК элементов. Большинство дуплексных сплавов содержат более 10 ат.% Al. Если количество Al меньше или же его вообще нет, то такие сплавы обогащены Cr, Ti и/или V.

Обычно фаза B2 появляется вместе с ОЦК фазой, а фаза L1<sub>2</sub> зачастую видна с ГЦК фазой. Фазы B2 и L1<sub>2</sub> встречаются только в тех сплавах, которые содержат Al. S-фаза всегда образуется в металлах переходной 3d группы, которые обычно содержат Co, Cr и / или V, Fe и Ni. Сплавы с фазой Лавеса встречаются, в основном, в 3d переходных металлах с несколькими жаропрочными элементами и всегда имеют Cr и (Nb или Ti), так же могут содержать Co, Fe и Ni.

В ВЭСах встречаются и другие кристаллические структуры, (Рисунок 2): A5 (b-Sn); A9 (графит); A12(a-Mn); B2 (ClCs, AlNi); C14 (гексагональная фаза Лавеса) (MgZn<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Ti); C15 (кубическая фаза Лавеса) (Cu<sub>2</sub>Mg); C16 (Al<sub>2</sub>Cu); D0<sub>2</sub>(BiF<sub>3</sub>,Li<sub>2</sub>MgSn); D0<sub>11</sub>(Ni<sub>3</sub>Si); D0<sub>22</sub>(Al<sub>3</sub>Ti); D0<sub>24</sub>(Ni<sub>3</sub>Ti); D2b (Mn<sub>12</sub>Th, AlFe<sub>3</sub>Zr); D8<sub>5</sub>(Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>, Co-МоиFe-Мо); D8<sub>m</sub>(W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>); E9<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Fe-Ti); L1<sub>0</sub>(AuCu); L1<sub>2</sub>(AuCu<sub>3</sub>) и L2<sub>1</sub>(AlCu<sub>2</sub>Mn)

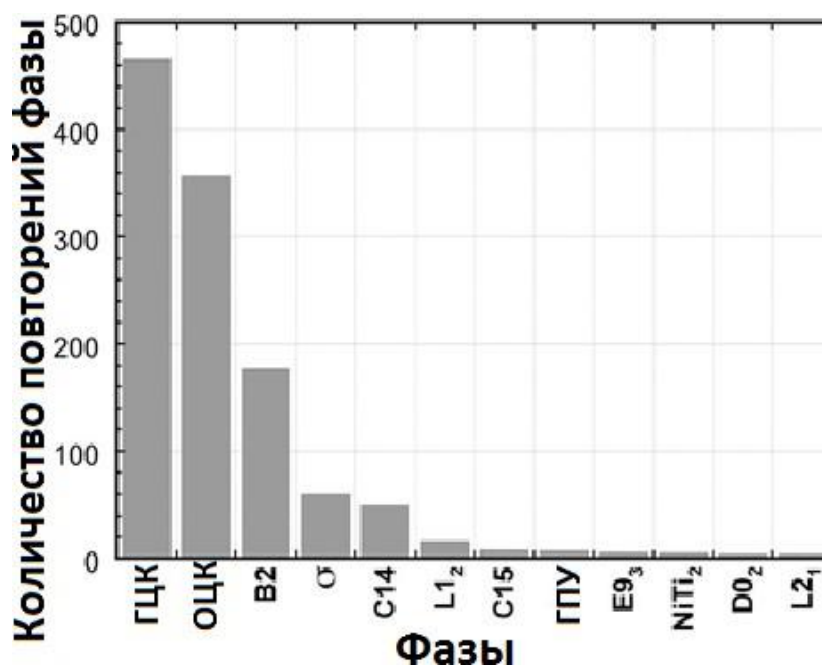


Рис. 1.2 Фазы, которые встречаются в ВЭСах и число их повторений [47]

Наиболее часто сообщаемыми являются микроструктуры твердого раствора (48% от всех зарегистрированных микроструктур), и только 66 сплавов (10%) имеют интерметаллидные фазы. Твердорастворные сплавы чаще всего однофазные: 33%, 2- фазные 45%, 3-фазных сплавов 16%, 21% 4 - фазных сплавов, 8% 5-фазных сплавов и только 2% 6-фазных сплавов.

#### 1.4 Фазы Лавеса

Фазы Лавеса – это широкий класс интерметаллических соединений (химические соединения двух или нескольких металлов), в котором

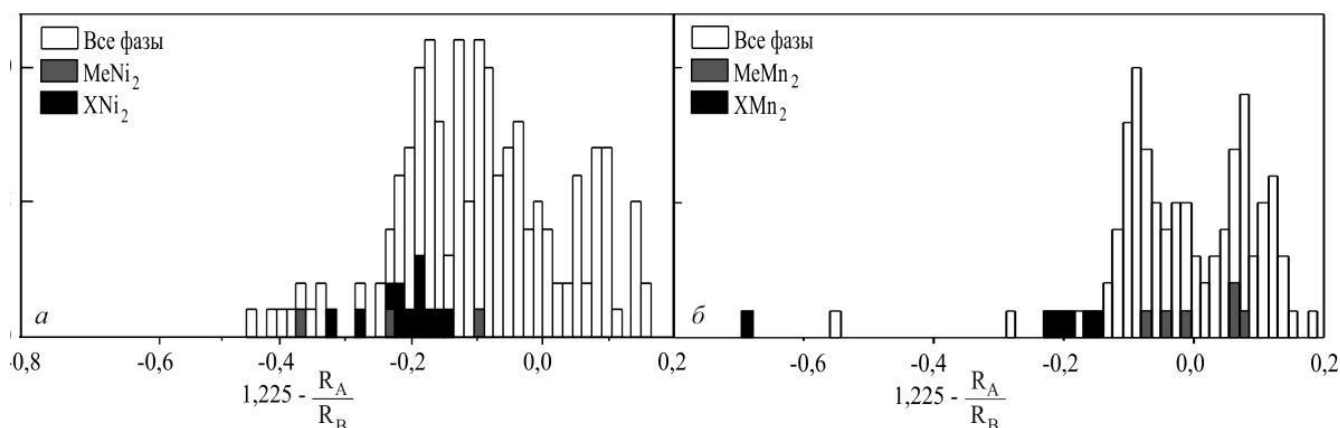
насчитываются свыше 1400 двойных и тройных соединений. По научным данным, известно лишь 293 фазы Лавеса состоящих из химического соединения двух металлов [12].

Интерметаллические соединения образуются за счет взаимодействия металлов в процессе выплавки и конденсации из пара; вследствие взаимной диффузии при реакциях твердых растворов; при интенсивной пластичной деформации, вследствие разложения пересыщенного твердого раствора одного металла в другом. Фазы Лавеса принадлежат к слоистым интерметаллическим соединениям [13]. Одним из основополагающим фактором для фаз Лавеса характерно стехиометрическое соотношение  $AB_2$ . Интерметаллические соединения по типу фаз Лавеса, обладают тремя видами структур:

- C14;
- C15;
- C36.

Фазы Лавеса являются плотноупакованными структурами, которые в свою очередь контролируются рядом факторов [16]:

- электроотрицательность элементов;
- размерный фактор;
- электронная концентрация;
- количество валентных электронов (атомов А и В).





а

б

Рис. 1.3 Гистограмма распределения фаз Лавеса от параметра 1,225 ( $R_A/R_B$ ): а – со структурой C15 (Me – Ca, Sc, Y; X – лантаноиды); б – со структурой C14 (Me – Sc, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta; X – лантаноиды и Th)

Так соединения состава  $AB_2$  (например,  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$  и  $MgNi_2$ ) – могут быть образованы при конкретном соотношении между атомными радиусами компонентов  $R_A/R_B = 1,1 — 1,3$  и обладают узкими областями гомогенности. Интересно отметить, что межатомные расстояния (например А—А или В—В) в таких фазах чаще всего несколько меньше, чем в кристаллах с такими же химическими элементами.

У фаз Лавесе C14 и C15 разные решетки и разное количество электронов, приходящееся на элементарную ячейку. Расположение атомов представлены на рис. 1.2

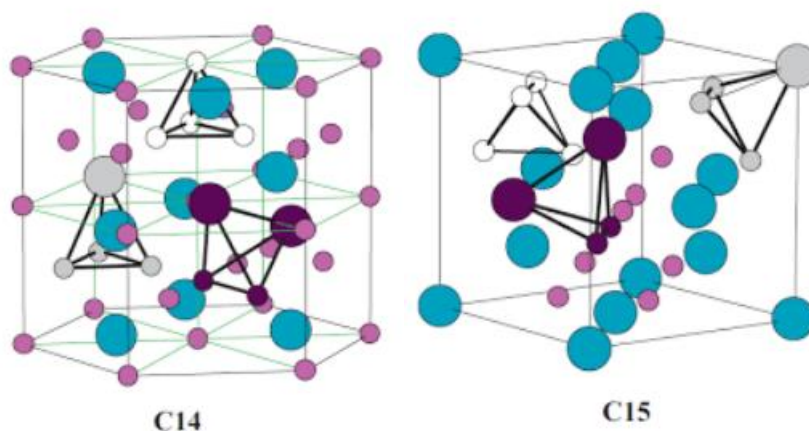


Рис. 1.2 расположение атомов в элементарных ячейках фаз Лавеса C14 и C15

В фазах Лавеса имеет место быть соотношение между радиусами компонентов  $R_A/R_B$ , которое равно 1,225. Оно считается идеальным и в случае его выполнения могут быть получены структуры C14, C15 и C36. Этот факт является необходимым при заполнении максимального пространства в объеме материала. Атомы одного сорта, к примеру А, соприкасаются только между собой, а атомы другого сорта, например В, контактируют сами с собой.

Выполнение этого условия в фазах Лавеса C14 и C15, можно наглядно изобразить при помощи распределения числа фаз от параметра  $1,225 - (R_A/R_B)$ . Данный параметр отвечает за величину отклонения размеров атомов от идеального соотношения во время образования соединений. Приведенное на рисунке 3б, распределение занимает область значений от  $-0,2$  до  $0,2$  и имеет вид, близкий к бимодальному с минимумом в области нуля.

Соединения с фазами Лавеса C14 могут быть как меньше размерного фактора, так и превышать его. Однако среднее значение данного параметра близко к нулю. Поскольку размерный фактор является основополагающим при образовании фаз Лавеса [14, 15], можно сделать вывод, что у основной массы соединений со структурой C14 (за исключением ограниченного числа соединений:  $KNa_2$ ,  $MoBe_2$ ,  $ReBe_2$ ,  $CaMg_2$ ,  $HfCr_2$ ,  $HfFe_2$ ,  $CdCu_2$ ,  $ScTc_2$ ,  $ScRu_2$ ) имеет место отличие соотношений радиусов элементов от идеального. Такое отличие возможно при деформации электронных оболочек атомов в соединении относительно их состояний в чистых металлах. Это должно приводить к соотношению размеров атомов в фазах Лавеса близко к идеальному [17].

На рисунок 3, а показана аналогичная зависимость числа фаз C15 от параметра  $1,225 - (R_A/R_B)$ .

Таким образом, на приведенных гистограммах основная масса соединений находится в области значений параметра  $1,225 - (R_A/R_B)$  от  $-0,2$  до  $+0,2$ .

Диаграммы состояния, которые содержат фазы Лавеса на основе Ni и Mn можно разделить на два вида. Это диаграммы, у которых фазы Лавеса образуются из расплава при наличии максимума на кривой ликвидуса и диаграммы, на которых фазы Лавеса образуются в результате перитектической реакции (рисунок 4). Анализ показал, что образование фаз Лавеса из расплава по конгруэнтной реакции при кристаллизации имеет место в соединениях на основе Mn с переходными элементами. Фазы Лавеса образуются по перитектической реакции в соединениях на основе Mn с редкоземельными

элементами. Способ образования фаз Лавеса коррелирует с размерным фактором. Установлено, что фазы Лавеса, в состав которых входят редкоземельные элементы и атомы Ni и Mn (не зависимо от структуры C14 или C15), находится в области значений 0,2 параметра, характеризующего отклонение от идеального размерного соотношения (рисунок 4). В соединениях на основе Mn с переходными элементами размерный фактор близок к идеальному, то есть значения размерного параметра  $1,225-(R_A/R_B)$  находится в области нулевого значения.

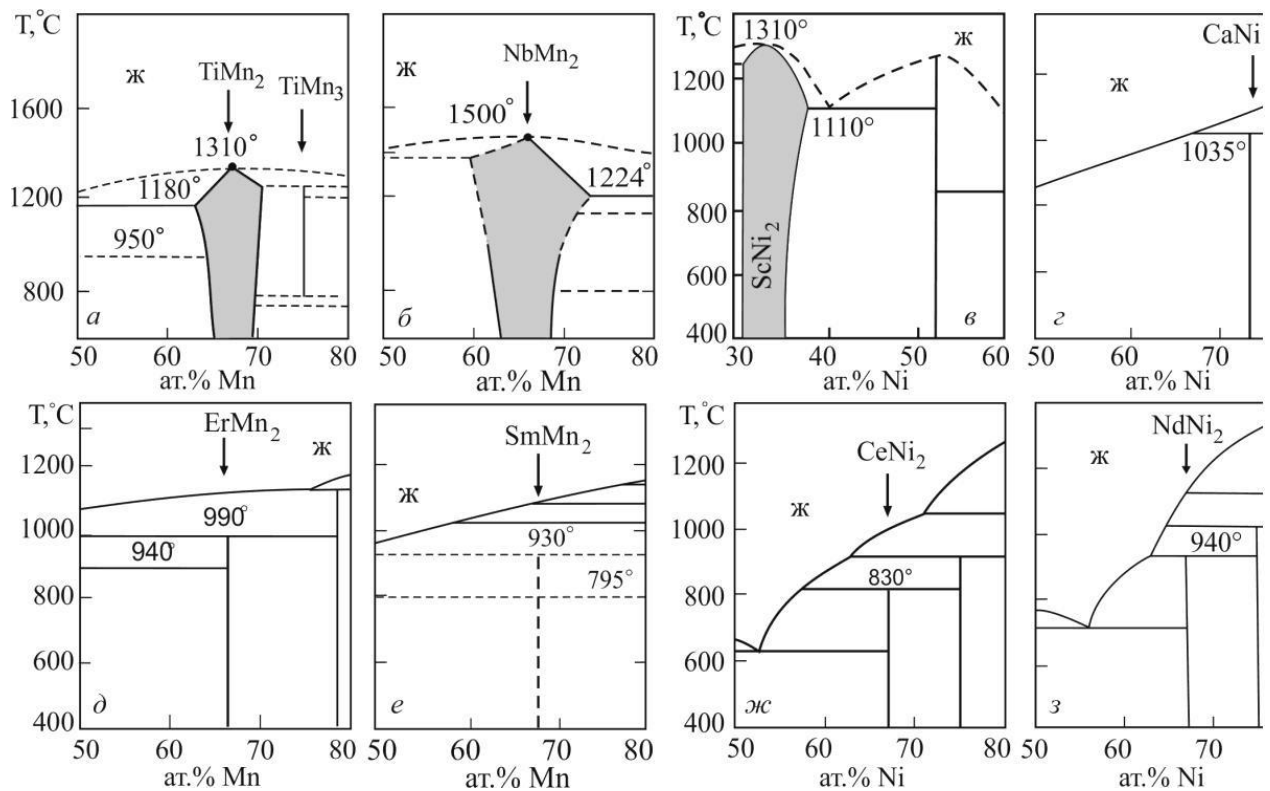


Рис. 1.4 Диаграммы состояния систем с фазами Лавеса: а – Ti–Mn; б – Nb–Mn; в – Sc–Ni; г – Ca–Ni; д – Er–Mn; е – Sm–Mn; ж – Ce–Ni; з – Nd–Ni

Так, например, у фаз Лавеса типа  $MgCu_2$  атомы Mg образуют алмазоподобную решетку. Атомы медь, расположены в пустотах подрешеток, образующих тетраэдры. Центры тетраэдров с Cu совмещаются с центрами пор в подрешетке атомов Mg. Если соединить вершины рядом расположенных тетраэдров, то можно представить, что атомы как Mg так и Cu располагаются непрерывной сеткой тетраэдров по всему объему кристаллу. Такое поведение наблюдается во всех типах фаз Лавеса. Лавеса (Рисунок 5).

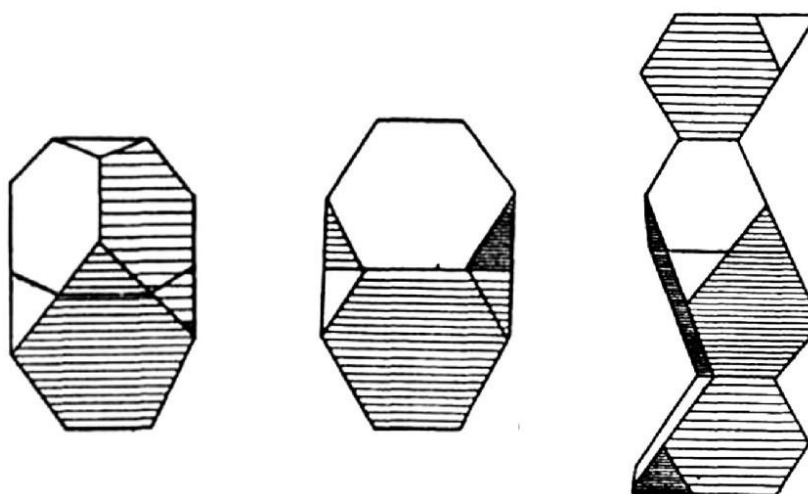


Рис. 1.5 Полиэдры разных типов фаз Лавеса соответствующие  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$

Для анализа фаз Лавеса со структурами C14 и C15 соединений марганца и никеля использовали диаграмму Даркена-Гури (диаграмма взаимной растворимости) в координатах зависимости электроотрицательности от размерного фактора (рисунок 6). Эта диаграмма позволяет изучить поведение данного элемента в сплаве при помощи двух эллипсов: внутреннего с размерами полуосей  $\pm 8\%$ ,  $\pm 0,2$  и внешнего с размерами полуосей  $\pm 15\%$ ,  $\pm 0,4$  с центром в месте нахождения элемента, который выбран как основной. Длины этих полуосей соответствуют критериям правил Юм-Розери (ряд правил, которые рассматривались ранее). По расположению вторых элементов на этой диаграмме относительно эллипсов можно определить области высокой, средней и слабой растворимостей соответственно по внутренней,

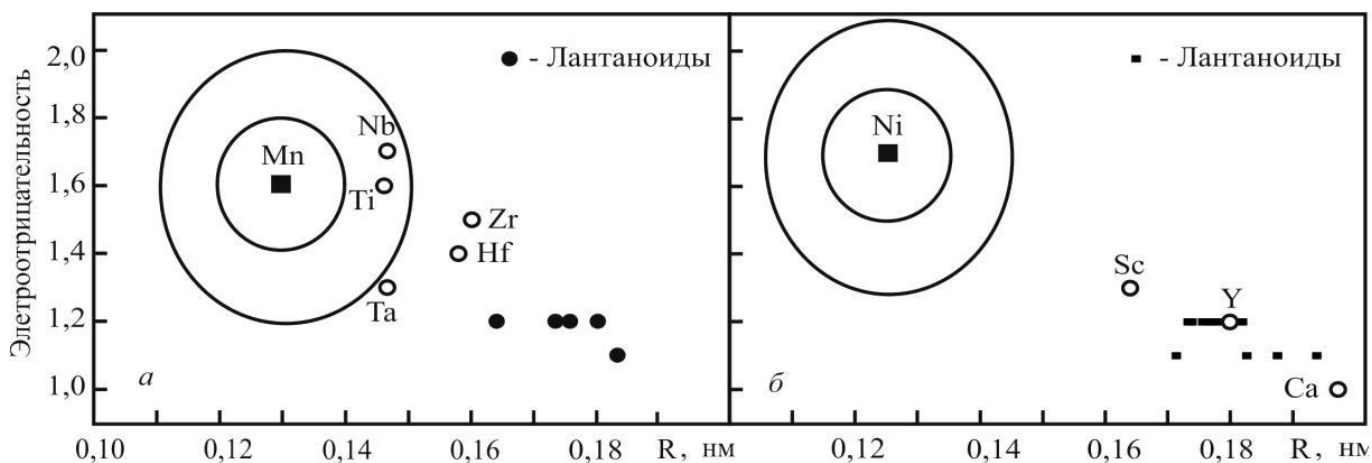
промежуточной и внешней зонам эллипсов.

Отсутствие элементов во внутреннем эллипсе отражает ту ситуацию, что нет систем с фазами Лавеса с высокой растворимостью элементов, в состав которых входит Mn. Диаграмма Даркена-Гури показывает, что существуют бинарные системы с фазами Лавеса  $XMn_2$  ( $X=Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$ ) со средней растворимостью: элементы от этих систем находятся в области между двумя эллипсами (или вблизи второго внешнего эллипса) на диаграмме Даркена-Гури (рисунок 6 а). Элементы, в которых Mn слабо растворяется, занимают область на диаграмме Даркена-Гури вдали от эллипсов. Следует учитывать следующие моменты:

1. Диаграммы Даркена-Гури дают указания относительно хорошей растворимости с использованием только двух параметров;
2. Для реальных надежных предсказаний необходимо принимать во внимание и другие факторы, например, электронное строение исходных элементов и валентность ионов.

Таким образом, диаграмма Даркена-Гури хорошо отражает ширину областей существования фаз Лавеса на диаграммах состояния в системах на основе Mn (рисунок 6 а, б) и растворимость лантаноидов в Mn коррелируют.

На рисунке 6 приведены эллипсы с центром элемента Ni показывают, что все лантаноиды, а также элементы Ca, Sc и Y слабо растворяются в этом металле. Наиболее близок к внешнему эллипсу скандий (рисунок 6, б), с никелем данный металл образует соединение со структурой C15, с заметной областью гомогенности (3÷4% ат.).



а

б

Рисунок 6 - Диаграммы Даркена-Гури для фаз Лавеса: а–со структурой С14 на основе Mn с центром в Mn; б – со структурой С15 на основе Ni с центром в Ni

## Постановка задачи исследования

Высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких металлов являются перспективными материалами для применения при высоких температурах. Однако, с точки зрения потенциального применения в авиакосмической отрасли критически важно сохранение баланса между высокотемпературной прочностью и достаточно низкой плотностью. С этой точки зрения перспективным является использованием элементов с высокой температурой плавления и невысокой плотностью, таких как Cr, Nb, Ti, V, и Zr, и добавка элементов с низкой плотностью, таких как Al. В частности, ранее было показано что сплавы системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr могут обладать привлекательными свойствами, в частности, высокой удельной прочностью при температурах  $\leq 800^\circ\text{C}$ . Однако для практического применения необходимым является изучение стабильности структуры сплавов при термическом воздействии, а также при пластической деформации. С учетом низкой пластичности этих сплавов, перспективным представляется использование метода кручения под гидростатическим давлением для их деформирования.

Таким образом, целью данной работы является исследование стабильности структуры сплавов на основе AlNbTiV с различным содержанием Zr и Cr при термическом и деформационном воздействии.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. Изучить структуру сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiVZr}_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч;
2. Изучить изменение фазового состава сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiVZr}_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжигов при температурах  $1000$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 100 ч;
3. Исследование микротвердости сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiVZr}_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжигов при температурах

1200, 1000 и 800°С в течение 24 и 100 ч;

**4.** Изучить влияние пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением на структуру и твердость сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ .



## 2 Материалы и методики исследования

### 2.1 Материал исследования. Методика изготовления образцов сплавов

Система сплавов  $AlCr_xNbTiVZr_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) изготавливались электродуговым переплавом легирующих элементов с чистотой 99.9 ат.% в атмосфере аргона внутри водоохлаждаемой медной кюветы. Химический состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 2.1

Обозначение и номинальный состав сплавов в ат.%

Обозначения	Al	Cr	Nb	Ti	V	Zr
AlNbTiV	25,0	-	25,0	25,0	25,0	-
AlNbTiVZr <sub>0,25</sub>	23,5	-	23,5	23,5	23,5	5,9
AlNbTiVZr <sub>0,5</sub>	22,2	-	22,2	22,2	22,2	11,1
AlNbTiVZr	20,0	-	20,0	20,0	20,0	20,0
AlCr <sub>0,25</sub> NbTiV	23,5	5,9	23,5	23,5	23,5	-
AlCr <sub>0,5</sub> NbTiV	22,2	11,1	22,2	22,2	22,2	-
AlCrNbTiV	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	-

### 2.2 Методика проведения отжигов

Из литых слитков были вырезаны образцы с размерами  $6 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>, которые были помещены в кварцевую трубку с вакуумом  $10^{-2}$  торр и помещались в печь Nabertherm на 24 часа при  $T=1200^\circ\text{C}$ . По истечению времени охлаждались на воздухе. Затем следовал еще один отжиг при  $T 800^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  в течение 100ч, так же в кварцевых трубках.

При работе на данном оборудовании следует соблюдать правила электробезопасности. Провода, ведущие к прибору, должны быть проверены

на целостность, изолированы, токонесущие элементы корпуса заземлены. При работе с горячими деталями и инструментами следует иметь маску для защиты, одежду, перчатки и халат из термостойкой ткани. Волосы должны быть убраны под средства индивидуальной защиты. Запрещается хранить или размещать вблизи печи, а так же помещать внутрь огнеопасные материалы, печи. Для перемещения горячих образцов необходимы специальные щипцы.

### 2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Пользовались просвечивающим электронным микроскопом JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и имеющий приставку для химического анализа. Из образцов сплава системы  $AlCr_xNbTiVZr_y$  были вырезаны пластины толщиной 0,3 мм. После этого пластины доводились до толщины 90-100 мкм при помощи наждачной бумаги на установке для механической шлифовки-полировки LaboPol-5. Из тонких пластин были вырезаны диски 3 мм в диаметре, которые подвергались струйной электролитической полировке прибором «TenuPol-5» фирмы «Struers» с использованием в качестве электролита раствор из хлорной кислоты 60 мл, бутанола 340 мл и 600 мл этилового спирта при напряжении 29 В и температуре  $-45^{\circ}C$ . Полученные образцы промывались в дистиллированной воде, иногда в спиртовом растворе, и просушивались.

Работы следует проводить в помещении с хорошей вентиляцией и со специальным оборудованием. Для хранения химических реактивов необходимо соблюдать ряд обязательных правил: химические реактивы должны храниться закрытыми в темной стеклянной посуде (за исключением плавиковой кислоты); необходимо указывать состав и дату изготовления. К работе с химическими реактивами следует подходить с особой ответственностью и в специальной одежде, перчатках и защитных очках. Длинные волосы должны быть убраны. Не допускать лиц с высокой чувствительностью к химическим соединениям. Если произошло попадание

кислот на кожу, необходимо промыть ожог под проточной водой в течение 8 – 17 минут, после чего нейтрализовать раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Работая на электронном микроскопе, необходимо учитывать нормы радиационной безопасности, а также основными санитарными правилами. Работать на данном приборе беременным и кормящим грудью женщинам запрещено.

#### 2.4 Методика проведения рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью дифрактометра RigakuUltima-IV для идентификации фаз и кристаллической структуры материала. Дифрактометр RigakuUltima IV, Съемку проводили с использованием излучения  $\text{CuK}$  в диапазоне углов от  $25^\circ$  до  $125^\circ$  на хорошо отполированной поверхности образца.

При работе на рентгеновском дифрактометре необходимо записываться в журнал учета рабочего времени оборудования, где фиксируются цели работ, режим работы рентгеновской трубки и время, проведенное сотрудником в лаборатории. Поскольку радиационное излучение вредное, то к работе допускаются специально обученные люди с соответствующим медицинским разрешением о работе с источниками ионизирующего излучения. На дверях в лаборатории должен быть установлен знак «Радиационная опасность». Так же следует не забывать о правилах безопасности при работе с электроприборами.

#### 2.5 Методика измерения микротвердости по Виккерсу

Суть метода заключается во вдавливании четырехгранной пирамидки с алмазным наконечником и угл при вершине  $136^\circ$  (индентора) в образец, строго перпендикулярно поверхности образца. Измерения проводились при помощи цифрового микротвердомера Micro Vickers Hardness Tester digital auto turret (model 402 MVD). Хорошо подготовленный образец помещался на столик, подбиралось место для измерения микротвердости. Вдавливание пирамидки

длилось 15 секунд с нагрузкой 300Н (HV 0,3), после чего измерялись и усреднялись значения диагоналей отпечатка. С помощью данных значений определялись значения твердости HV (МПа). На одном образце проводили 25-45 измерений.

На включенном микротвердомере, следует помнить об охране труда при работе с электроприборами, избегать оголившейся проводки, и обязательно перед началом испытаний проверить заземление. Не класть чужеродные объекты под индентор, а также руки. Не загрязнять пирамидку и ее целостность.

## 2.6 Методика подготовки образцов к металлографическим исследованиям

Исследование проводились при помощи станка LaboPol-5 фирмы StruersA/S (Дания). Сначала проводилась шлифовка на абразивной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости. Последделалась полировка на сукне с использованием полировочной суспензии Buehler MasterMet с размером частиц 0,02 мкм.

Работать следует в перчатках или использовать специальные удерживающие устройства – струбцины. Избегать прикасания к подвижным частям прибора, при попадании на них элементов одежды и проводов - экстренно отключить прибор.

## 2.7 Растровая электронная микроскопия

Для изучения микроструктур был использован FEI Quanta 600 сканирующий электронный микроскоп. Съемка проводилась в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30kV, с детектором обратнорассеянных электронов, для изучения фазового контраста.

Перед началом работы необходимо убедиться в наличии заземления и в

полной исправности микроскопа. Не допускать к работе беременных к кормящих грудью женщин, а так же людей без соответствующих знаний. Помещение должно быть чистым и хорошо вентилируемым. Избегать попадания в камеру микроскопа посторонних предметов, манипуляции по установке и извлечению детекторов проводить в перчатках. Не допускать задевания образцом или столиком детектора.

Для уменьшения количества получаемого вредного воздействия на организм, необходимо уменьшить время пребывания в аппаратной.

## 2.8 Кручение под квазигидростатическим давлением

Для проведения испытания из слитка были вырезаны диски диаметром 10мм и толщиной 0,8мм. Тонкие плоскопараллельные образцы подвергались квазигидростатическому сжатию плоскостями наковален в камере Бриджмена при давлении 8 ГПа. Одновременно происходил поворот нижней подвижной наковальни относительно верхней неподвижной. Испытания проводили при комнатной температуре. Деформирование было непрерывным: 0,25, 0,5, 1 и 5 оборотов наковальни со скоростью 0,5 об/мин. Изготавливались при помощи устройства с компьютерным управлением (W. Klement GmbH, Lang, Австрия).

## 2.9 Определение объёмной доли фаз

Подсчет объемных долей структурных составляющих проводился на основе ГОСТа Р ИСО 9042-2011 вручную с использованием точечной измерительной сетки. На исследуемое изображение наносилась точечная сетка и подсчитывались точки, находящиеся в структурной составляющей. Объемная доля находилась по формуле:

$$V_v = \bar{P}p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Pp(i) \quad (1)$$

Где  $n$  - количество полей, используемых в исследовании ;  $\bar{P}p$  - среднее арифметическое значение  $Pp(i)$ ;  $Pp(i) = \frac{P_i}{P_m}$  – доля точек сетки, находящихся в рассматриваемой структурной составляющей на  $i$ -м поле;  $P_m$  – полное число

точек сетки;  $P_i$  – подсчет точек на  $i$ -м поле.

## 2.10 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих

При измерении средних размеров зерен/структурных составляющих элементов применялся метод определения количества пересечений прямых с границами зерен/структурных составляющих элементов и вычисления средних условных диаметров. Для проведения статистического анализа. Для статистики и более правдивых результатов измерения, количество измерений находится в пределах 200...400. Для нахождения среднего размера на изображениях, полученных на РЭМ, накладывали сетку (проводили вертикальные и горизонтальные линии). Затем посчитывались пересечения границ зерен/структурных составляющих элементов с проведенными секущими линиями. В ходе подсчетов был оценен средний размер зерен/структурных элементов по формуле (2):

$$D_{cp} = L/N \quad (2),$$

где  $L$  – длина секущей линии (мм);  $N$  – число пересечений секущей с границами зерен.

### 3 Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование структуры сплава  $\text{AlCr}_x\text{NbTiVZr}_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжига при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч

На рис. 3.1 представлена рентгенограмма сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$  ( $y=0; 0,25; 0,5; 1$ ). Сплав  $\text{AlNbTiV}$  имеет ряд высокоинтенсивных брэгговских пиков от упорядоченной фазы по типу В2. Сплав  $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$  состоит из фазы В2 и гексагональной фазы типа  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$ . В сплавах  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  и  $\text{AlNbTiVZr}$  имеют трехфазную структуру: В2 фаза, фаза типа  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$  и ГПУ фаза Лавеса С14  $\text{ZrAlV}$ .

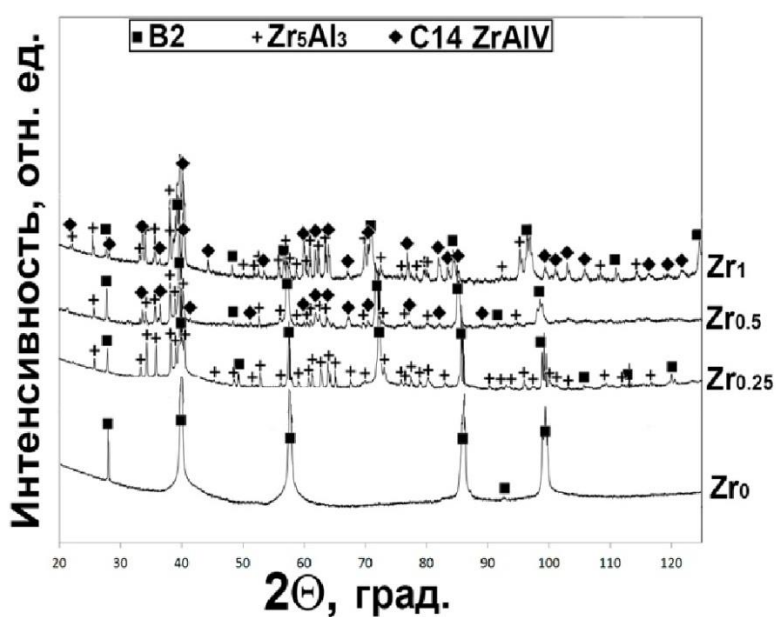
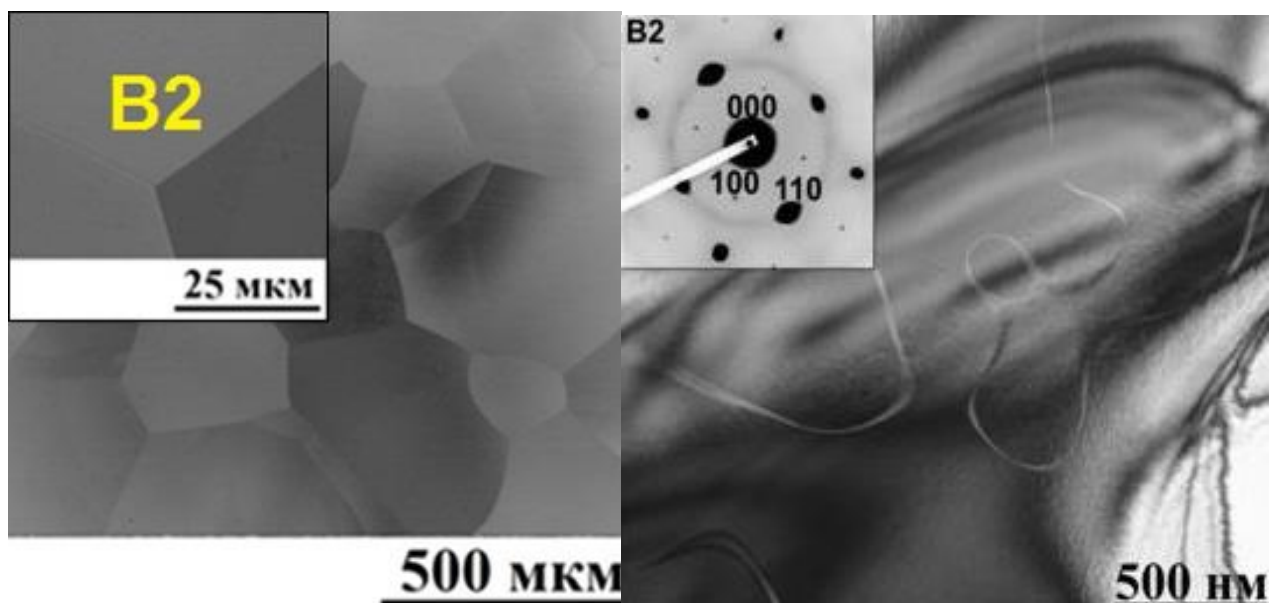


Рис. 3.1 рентгенограмма сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$  ( $y=0; 0,25; 0,5; 1$ )

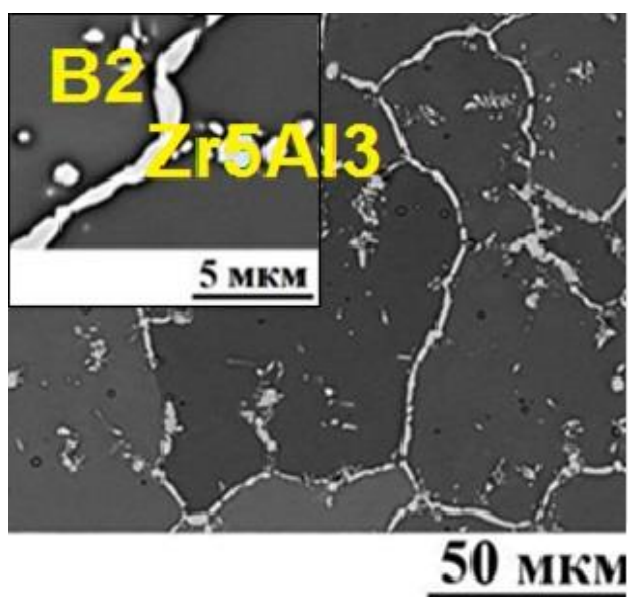
Сплав  $\text{AlNbTiV}$  (рис. 3.2 а, б) имеет крупнозернистую, однофазную структуру образованную В2 фазой. В сплаве  $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$  (рис. 3.2 в) образуются частицы фазы типа  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$ . Они расположены, как вдоль зерна, так и в виде дискретной сетки внутри зерен матрицы. А сплавы  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  (рис. 3.2 г) и  $\text{AlNbTiVZr}$  (рис. 3.2 д) имеют уже трехфазную структуру после отжига: матрицу – В2 фазу, частицы типа  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$ , и частицы фазы Лавеса С14

ZrAlV. С увеличением содержания циркония происходит укрупнение частиц и изменение их объемной доли. В сплавах частицы фазы ZrAlV находятся преимущественно по границам зерен матрицы, рядом с ними, как правило, располагаются частицы фазы типа  $Zr_5Al_3$ ; и те, и другие наблюдаются внутри матричной B2 фазы. Химический состав, объемные доли и средние размеры структурных составляющих приведены в таблице 3.1.



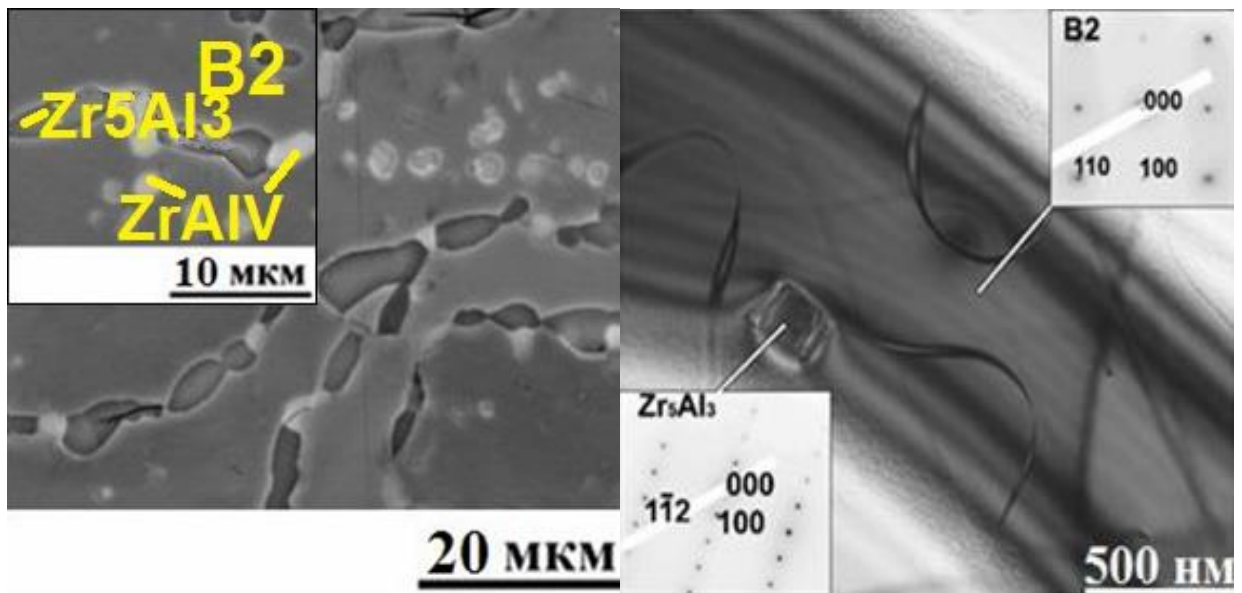
а

б



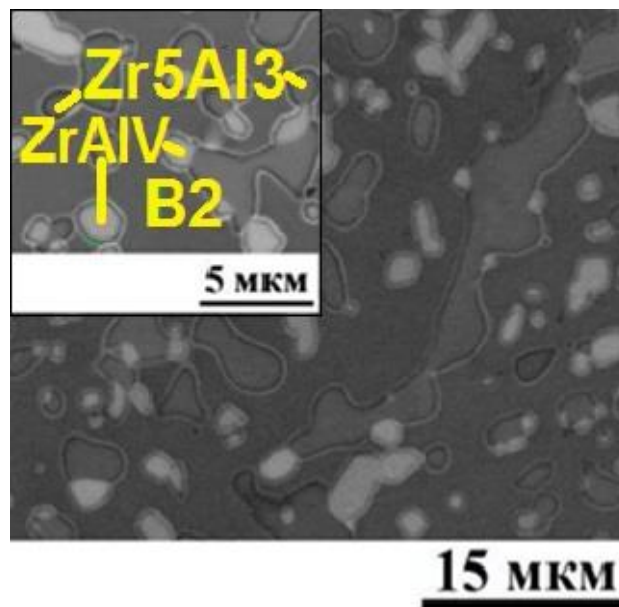
в





Г

Д



е

Рис. 3.2 – Микроструктуры сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$  ( $y=0$  (а)  $0$  – ПЭМ (б);  $0,25$  (в);  $0,5$  (г);  $0,5$  – ПЭМ (д);  $1$  (е)) после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч

Таблица 3.1

Химический состав структурных составляющих сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$  ( $y=0; 0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч

Элемент. ат. %	Al	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля. %	Средний размер. Мкм		
							поперечный	продольный	
Составляющие		$\text{AlNbTiV}$							
№	Обозначение								
1	B2	18,3	24,2	23,6	19,5	14,2	100	296±1,0	467±1,1
Состав сплава		27,6	24,1	24,8	23,5	-			
$\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$									
1	B2	24,1	23,2	25,1	22,9	4,6	87,9	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	38,2	13,6	11,4	4,8	31,9	12,1	1,4±0,9	4,0±4,3
Состав сплава		25,0	22,4	23,9	21,9	6,6	-	-	
$\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$									
1	B2	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	82,1	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	37,7	13,4	10,7	4,8	33,4	7,0	9,1±3,3	12,5±5,6
3	$\text{ZrAlV}$	32,9	10,0	8,9	22,1	25,9	10,9	8,8±4,5	25,8±8,6
Состав сплава		23,4	20,8	22,7	21,7	11,2	-	-	-
$\text{AlNbTiVZr}$									
1	B2	18,3	24,2	23,6	19,5	14,2	65,6	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	38,6	9,4	8,3	3,6	39,8	12,0	2,1±0,7	2,9±1,5
3	$\text{ZrAlV}$	28,9	9,8	8,5	22,3	30,2	22,5	2,4±1,0	4,8±3,3
Состав сплава		23,5	18,9	18,1	18,3	21,0	-	-	-

На рис. 3.3 представлена рентгенограмма сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x = 0,25; 0,5; 1$ ). Сплавы  $\text{AlCr}_{0,25}\text{NbTiV}$  и  $\text{AlCr}_{0,5}\text{NbTiV}$  имеют однофазную упорядоченную структуру по типу B2. У сплава  $\text{AlCrNbTiV}$  кроме упорядоченной B2 фазы присутствуют пики, принадлежащие ГПУ фазе Лавеса C14.

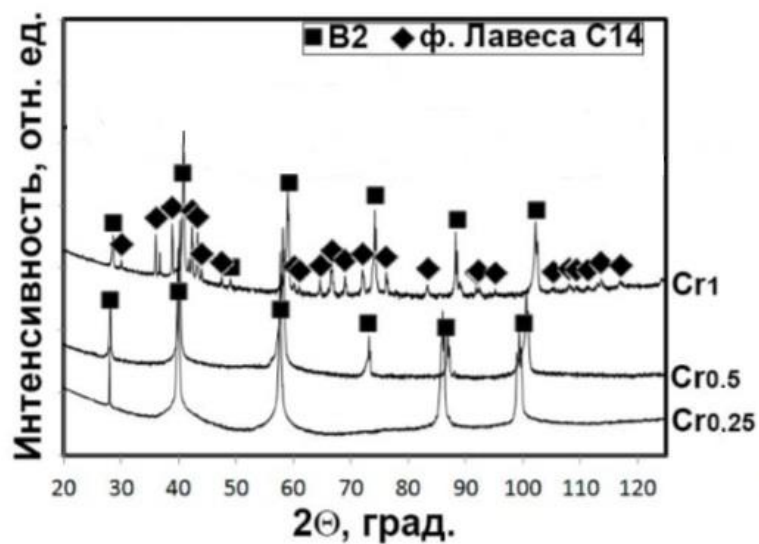
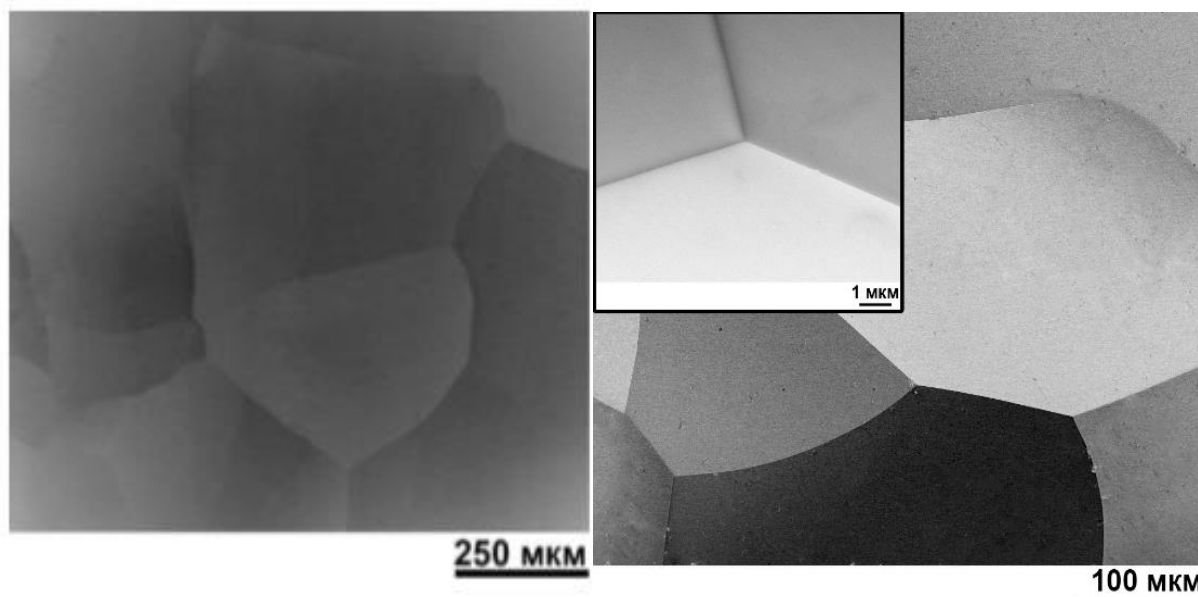


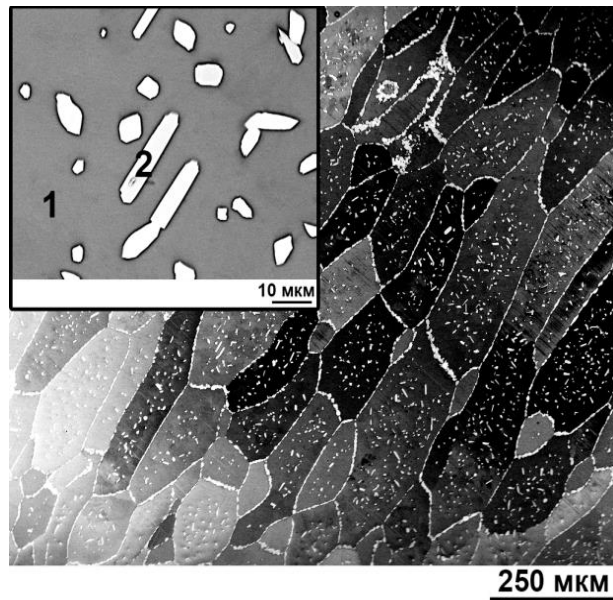
Рис. 3.3 рентгенограмма сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x = 0,25; 0,5; 1$ )

В ходе проведения отжига при  $1200^\circ\text{C}$  сплавы  $\text{AlCr}_{0,25}\text{NbTiV}$  и  $\text{AlCr}_{0,5}\text{NbTiV}$  (рис. 3.4 а, б) так же имеют однофазную B2 структуру. Но при увеличении содержания Cr выше единицы образуется фаза Лавеса C14, обогащенная Cr и Nb.



а

б



В

Рис. 3.4 Микроструктуры сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x=0,25$  (а);  $0,5$  (б);  $1$  (в)) после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч

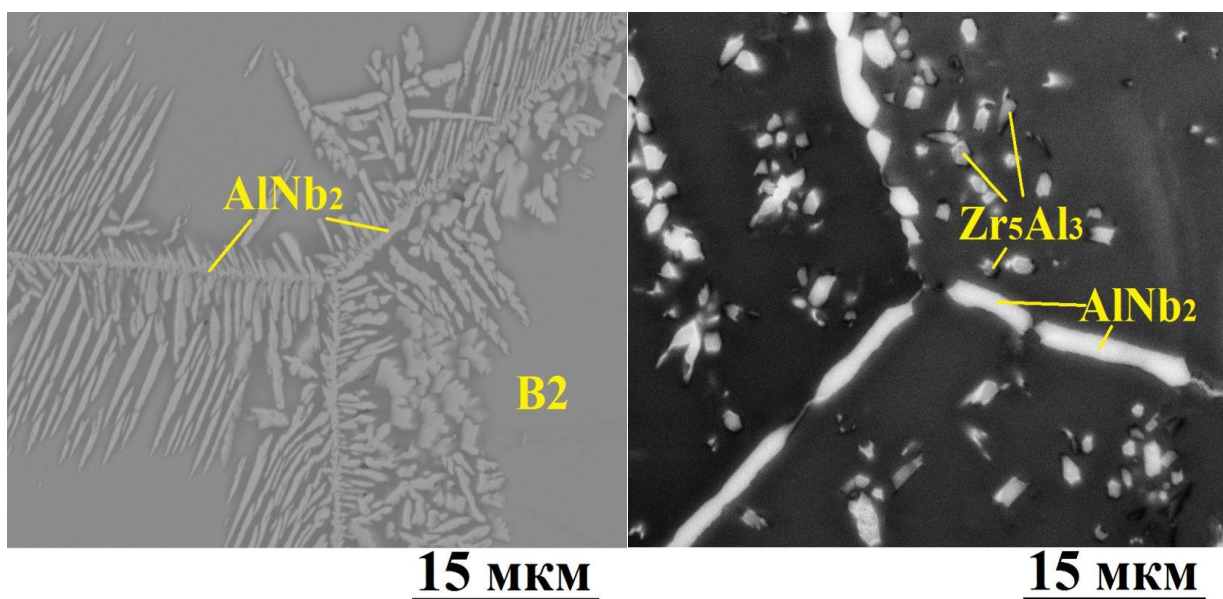
Таблица 3.2

Химический состав структурных составляющих сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x=0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч

Элемент. ат. %		Al	Cr	Nb	Ti	V	Объемная доля. %	Средний размер. Мкм	
								поперечный	Продольный
Составляющие		$\text{AlCr}_{0,25}\text{NbTiV}$							
№	Обозначение								
1	B2	18,3	24,2	23,6	19,5	14,2	100	256±18,0	967±21,1
Состав сплава		25,4	6,5	23,1	21,7	23,3			
Составляющие		$\text{AlCr}_{0,5}\text{NbTiV}$							
№	Обозначение								
1	B2	18,3	24,2	23,6	19,5	14,2	100	300±1,0	
Состав сплава		23,4	11,2	20,8	22,7	21,7	-		
Составляющие		$\text{AlCrNbTiV}$							
№	Обозначение								
1	B2	23,2	17,6	19,9	20,1	19,2	97,7	-	
2	2 (фаза Лавеса C14)	18,4	34,4	25,5	9,4	12,6	2,3	8,1±3,3	10,5±5,6
Состав сплава		20,1	19,6	20,1	20,7	19,5	-	-	-

3.3 Исследование микроструктуры сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiVZr}_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после длительного отжига при температурах 800 и 1000°C в течение 100 ч

На рис. 3.5 представлены микроструктуры сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$  ( $y=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре 800°C в течение 100 ч. Во всех сплавах образуется сигма фаза, обогащенная Al и Nb – фаза типа  $\text{AlNb}_2$  (таблица 3.3). Следовательно, сплав  $\text{AlNbTiV}$  (рис. 3.5 а) имеет две фазы: B2 и  $\text{AlNb}_2$ . С увеличением содержания циркония возобновляется образование фазы типа  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$ , поэтому в сплаве  $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$  три фазы: матрица -B2, сигма фаза  $\text{AlNb}_2$  и частицы  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$ , которые находятся по границам зерен матричной фазы. Сплавы  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  (рис. 3.5 г) и  $\text{AlNbTiVZr}$  (рис. 3.5 д) имеют уже четырехфазную структуру после отжига: матрицу – B2 фазу, частицы фазы  $\text{AlNb}_2$  частицы фазы  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$  и частицы фазы Лавеса  $\text{C14 ZrAlV}$ . Они находятся, как по границам, так и внутри зерен. Химический состав приведен в таблице 3.3.



а

б

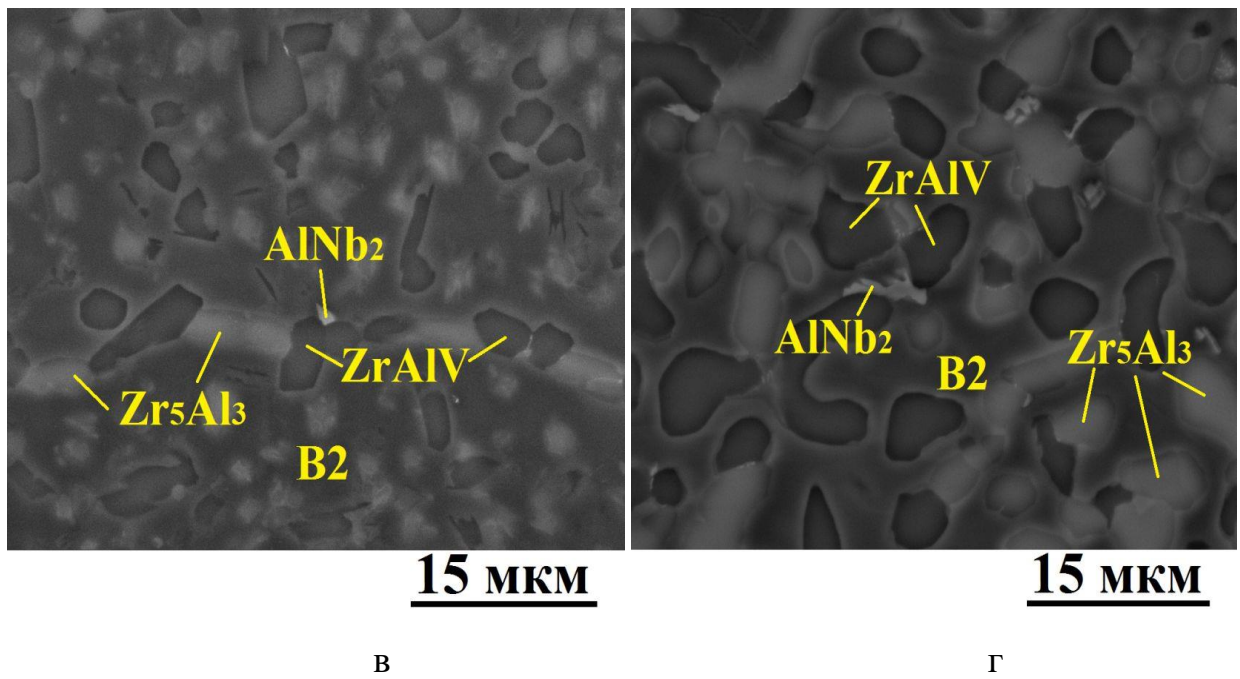


Рис. 3.5 Микроструктуры сплавов  $AlNbTiVZr_y$  ( $y = 0$  (а); 0,25(б); 0,5(в); 1(г)) после длительного отжига при температуре  $800^\circ C$  в течение 100 ч.

Химический состав структурных составляющих сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$  ( $y=0; 0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 100 ч.

Элемент.ат.%		Al	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля. %	Средний размер. Мкм	
Составляющие		AlNbTiV							
№	Обозначение								
1	B2	23,4	26,2	24,8	23,5	-	79,0	-	
2	$\text{AlNb}_2$	27,3	31,2	22,3	19,3	-	21,0	$2,8\pm 1,4$	$13,1\pm 3,8$
Состав сплава		25,1	26,7	24,9	23,4	-	-	-	-
AlNbTiVZr <sub>0,25</sub>									
1	B2 фаза	24,4	24,8	24,2	22,7	3,4	87,1	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	37,1	14,8	10,9	4,5	32,6	3,5	$1,4\pm 0,8$	$3,4\pm 1,3$
3	$\text{AlNb}_2$	31,0	35,6	15,7	9,2	4,5	9,4	$3,2\pm 0,9$	$9,7\pm 3,6$
Состав сплава		25,4	24,1	23,3	20,9	6,0	-	-	-
AlNbTiVZr <sub>0,5</sub>									
1	B2 фаза	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	79,2	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	35,4	16,8	9,5	4,8	33,5	7,1	$2,9\pm 1,4$	$2,4\pm 1,1$
3	ZrAlV	29,0	27,1	7,5	4,8	23,4	13,3	$3,8\pm 1,2$	$8,1\pm 3,1$
4	$\text{AlNb}_2$	24,8	25,0	19,0	18,9	12,2	0,4	$0,8\pm 0,3$	$1,9\pm 1,6$
Состав сплава		23,4	21,0	22,7	21,7	11,2	-	-	-
AlNbTiVZr									
1	B2	21,3	28,4	23,8	22,3	4,2	53,5	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	31,0	15,7	9,2	4,5	35,6	24,6	$3,3\pm 1,0$	$6,3\pm 3,2$
3	ZrAlV	31,0	12,2	6,9	23,3	26,6	21,2	$3,5\pm 0,7$	$3,8\pm 1,5$
4	$\text{AlNb}_2$	28,9	30,2	20,3	11,8	8,5	0,7	$3,5\pm 1,0$	$5,9\pm 2,4$
Состав сплава		23,0	22,8	17,1	17,9	17,1	-	-	-

После отжига при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 100 ч. в сплаве AlNbTiV фаза типа  $\text{AlNb}_2$  (рис. 3.6 а) увеличивается. Химический состав приведен в таблице 3.4. В сплаве AlNbTiVZr<sub>0,25</sub>, рис. 3.6 б, три фазы: B2,  $\text{Zr}_5\text{Al}_3$  и  $\text{AlNb}_2$  (таблица 3.4). Сплавы AlNbTiVZr<sub>0,5</sub> (рис. 3.6 г) и AlNbTiVZr (рис. 3.6 д) имеют так же четырехфазную структуру после отжига: матрицу – B2 фазу,

частицы фазы типа  $AlNb_2$  частицы фазы типа  $Zr_5Al_3$  и частицы фазы Лавеса  $C14 ZrAlV$ . Они находятся, как по границам, так и внутри зерен, однако при увеличении температуры отжига они стали более мелкими (таблица 3.4).

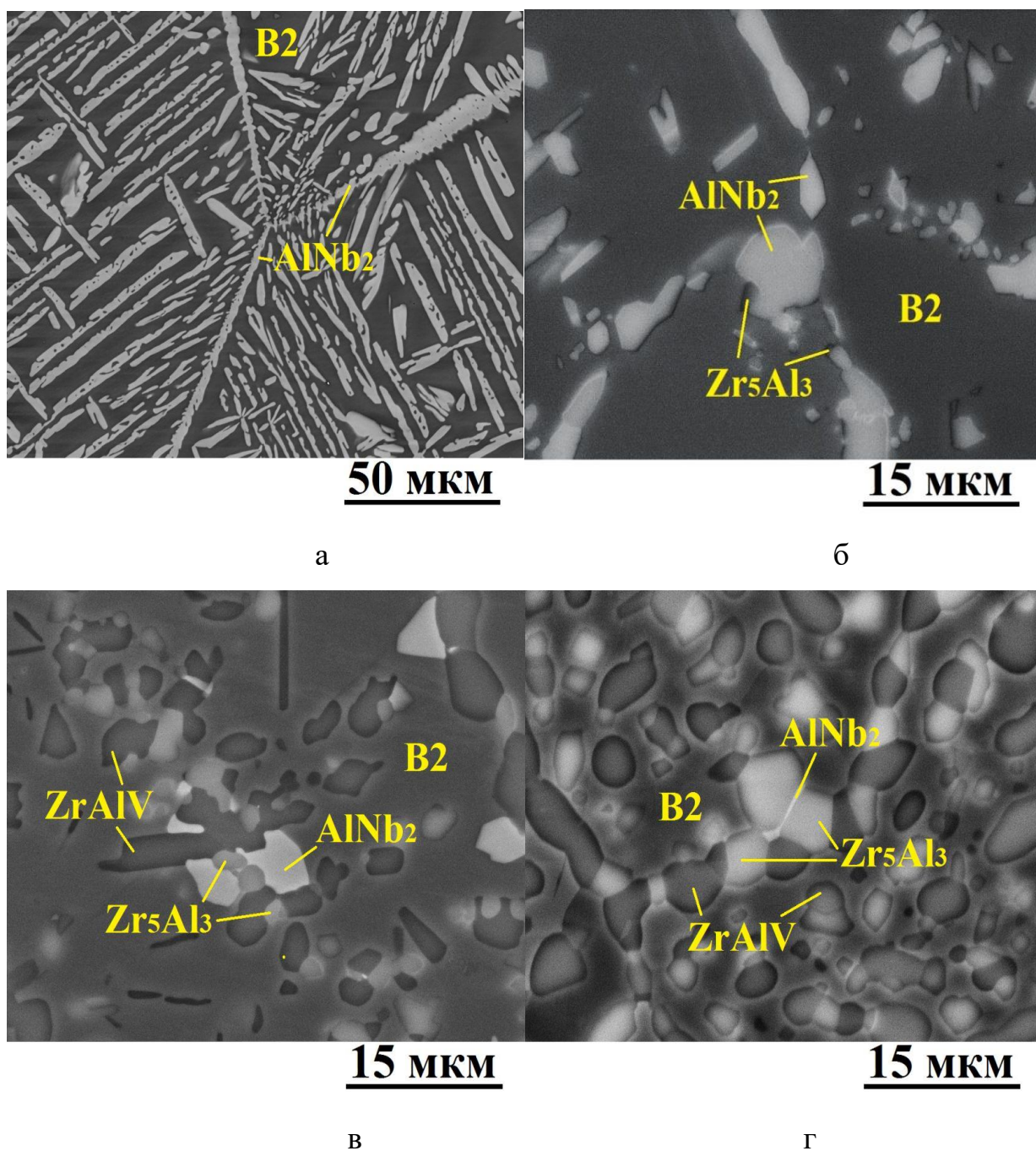


Рис. 3.6 Микроструктуры сплавов  $AlNbTiVZr_y$  ( $y=0$  (а);  $0,25$ (б);  $0,5$ (в);  $1$ (г)) после длительного отжига при температуре  $1000^{\circ}C$  в течение 100 ч.



Химический состав структурных составляющих сплавов  $\text{AlNbTiVZr}_y$   
( $y=0; 0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 100 ч.

Элемент. ат. %		Al	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля, %	Средний размер, мкм	
								поперечный	продольный
Составляющие		AlNbTiV							
№	Обозначение								
1	B2 фаза	23,4	26,2	24,8	23,5	-	75,0	-	
2	$\text{AlNb}_2$	27,3	31,2	22,3	19,3	-	25,0	$4,9 \pm 1,8$	$34,9 \pm 18,6$
Состав сплава		24,9	26,8	24,8	23,6	-	-	-	
AlNbTiVZr <sub>0,25</sub>									
1	B2	24,4	24,8	24,2	22,7	3,4	88,8	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	36,6	16,8	11,0	4,9	32,6	2,4	$2,6 \pm 0,7$	$5,8 \pm 2,3$
3	$\text{AlNb}_2$	27,1	29,7	20,1	18,9	4,2	8,8	$4,5 \pm 1,9$	$13,3 \pm 5,6$
Состав сплава		25,4	24,1	23,3	20,9	6,0	-	-	
AlNbTiVZr <sub>0,5</sub>									
1	B2	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	72,8	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	30,6	18,4	10,6	11,2	29,2	6,5	$3,8 \pm 0,4$	$6,4 \pm 1,4$
3	ZrAlV	29,0	27,1	7,5	4,8	23,4	17,1	$4,3 \pm 1,1$	$11,3 \pm 5,1$
4	$\text{AlNb}_2$	27,8	37,2	17,4	9,2	9,0	3,6	$4,2 \pm 1,5$	$7,1 \pm 3,4$
Состав сплава		22,4	24,0	21,8	20,1	11,6	-	-	
AlNbTiVZr									
1	B2	21,3	28,6	23,6	22,3	4,2	60,5	-	
2	$\text{Zr}_5\text{Al}_3$	34,7	15,8	10,2	4,6	34,5	15,2	$4,1 \pm 0,9$	$5,3 \pm 1,5$
3	ZrAlV	23,3	16,4	13,4	23,9	23,1	23,4	$4,4 \pm 1,7$	$6,1 \pm 2,1$
4	$\text{AlNb}_2$	28,9	30,2	8,5	22,3	9,8	0,9	$1,9 \pm 0,4$	$5,7 \pm 1,2$
Состав сплава		22,2	22,7	19,4	18,3	17,3	-	-	

На рис. 3.7 представлены микроструктуры сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 100 ч.. Сплав с содержанием хрома 0,25 (рис. 3.7 а, б) так же имеют однофазную дендритную структуру. С при увеличении содержания Cr образуется фаза Лавеса  $\text{C14}$ , обогащенная Cr и Nb, вдоль границ зерен, которая увеличивается в размере.

Матричная фаза не претерпевает изменений. Так в сплаве  $\text{AlCr}_{0,5}\text{NbTiV}$  эти частицы располагаются тонкой полоской вдоль границ раздела зерен, а в сплаве  $\text{AlCrNbTiV}$  вдоль границ появляются частицы, средний размер которых составляет 4,6-15,8 мкм. Химический состав и объемные доли приведены в таблице 3.5.

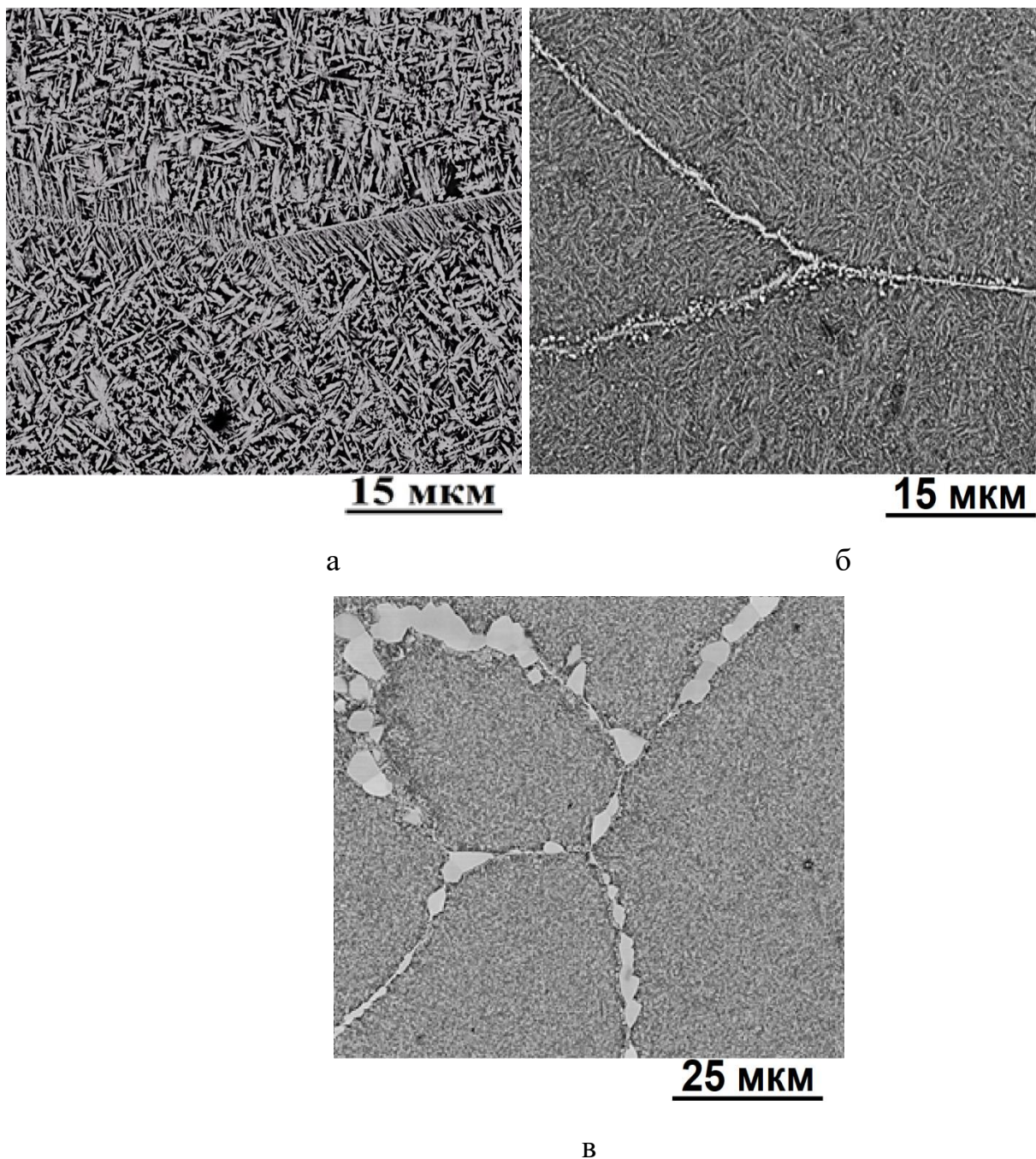


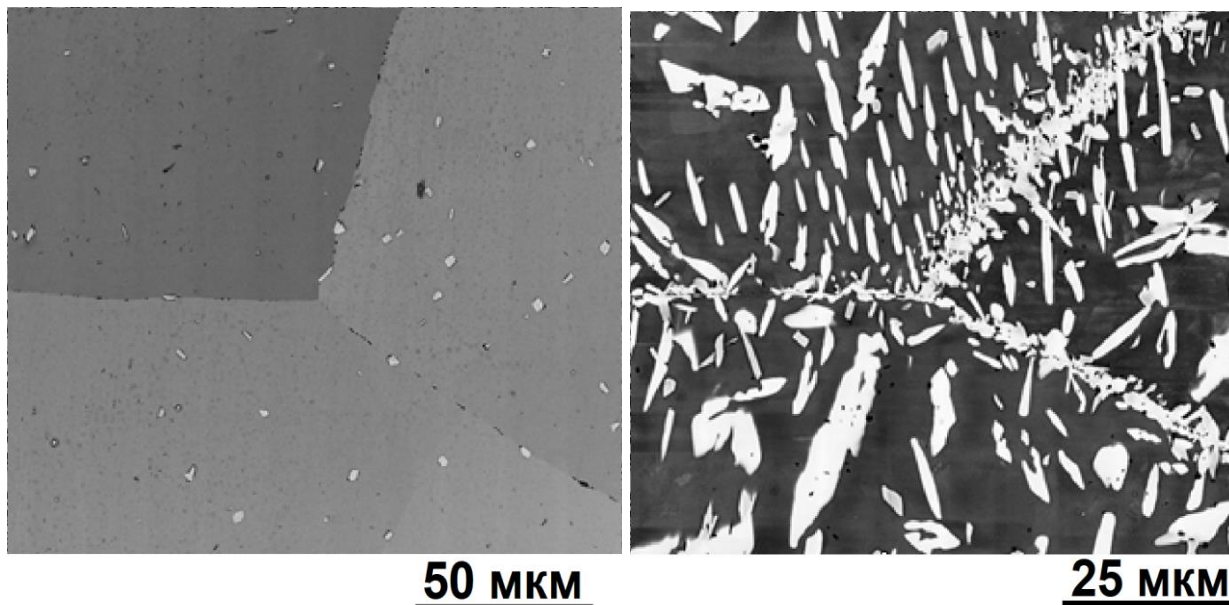
Рис. 3.7 Микроструктуры сплавов  $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$  ( $x=0,25$ (а);  $0,5$ (б);  $1$ (в)) после длительного отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 100 ч.

Таблица 3.5

Химический состав структурных составляющих сплавов  $AlCr_xNbTiV$   
( $x=0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $800^{\circ}C$  в течение 100 ч

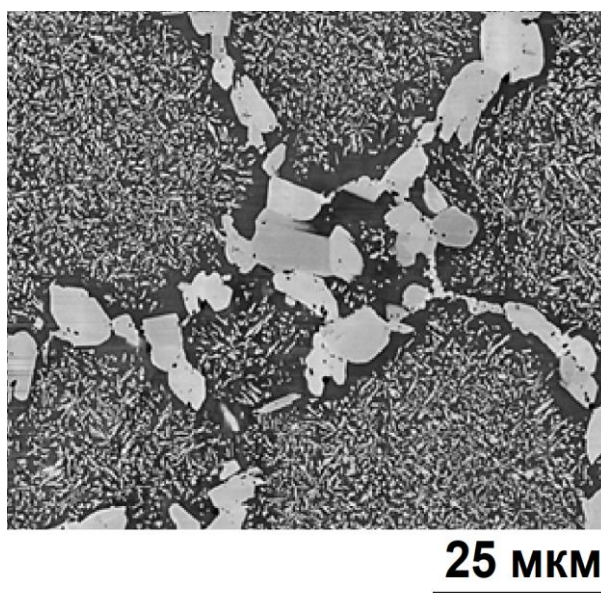
Элемент. ат. %		Al	Nb	Ti	V	Cr	Объемная доля, %	Средний размер, мкм	
								поперечный	продольный
Составляющие		$AlCr_{0,25}NbTiV$							
№	Обозначение								
1	Дендрит	22,5	20,1	26,2	,19, 4	11,8	47,3	-	
2	Междендритное пространство	16,1	24,8	25,4	16,3	17,4	52,7		
Состав сплава		22,4	21,5	20,9	23,7	6,5	-	-	
$AlCr_{0,5}NbTiV$									
1	B2	23,1	20,4	30,1	20,5	5,9	82,7	-	
2	частицы	17,3	22,9	13,3	17,6	28,9	17,3	0,8±0,3	-
Состав сплава		19,7	21,6	29,3	20,2	9,2	-	-	
$AlCrNbTiV$									
1	B2	21,6	20,5	21,2	18,9	17,8	78,8	-	
2	частицы	15,8	25,5	10,2	14,9	33,6	21,1	4,6±0,7	15,8±2,3
Состав сплава		20,7	21,6	20,2	18,2	19,3	-	-	

После отжига при температуре  $1000^{\circ}C$  в течение 100 ч в сплаве  $AlCr_{0,25}NbTiV$  дендритная структура не наблюдается (рис. 3.8 а). Частицы фазы Лавеса выделяются равномерно по всему образцу. Объемная доля этих частиц составляет 0,1%. Сплав  $AlCr_{0,5}NbTiV$ , рис. 3.8 б, так же имеет двухфазную структуру, размер частиц значительно увеличивается и составляет 12-30 мкм. А сплав с максимальным содержанием хрома, по сравнению со сплавом при  $800^{\circ}C$  не сильно изменяется, только увеличивалась объемная доля частиц с 31 до 42%, таблица 3.6.



а

б



в

Рис. 3.8 Микроструктуры сплавов AlCr<sub>x</sub>NbTiV ( $x=0,25$ (а);  $0,5$ (б);  $1$ (в)) после длительного отжига при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 100 ч.

Таблица 3.6

Химический состав структурных составляющих сплавов  $AlCr_xNbTiV$   
( $x=0,25; 0,5; 1$ ) после отжига при температуре  $1000^\circ C$  в течение 100 ч

Элемент. ат. %		Al	Nb	Ti	V	Cr	Объемная доля, %	Средний размер, мкм	
								поперечный	продольный
Составляющие		AlCr <sub>0,25</sub> NbTiV							
№	Обозначение								
1	B2	21,7	19,1	21,9	24,6	12,7	99,9	-	
2	частицы	9,8	33,2	17,3	12,8	26,9	0,1	0,7±0,4	0,9±0,6
Состав сплава		25,1	20,9	23,8	23,3	6,9	-	-	
AlCr <sub>0,5</sub> NbTiV									
1	B2	22,8	18,9	22,9	24,2	11,2	68,3	-	
2	частицы	10,7	26,4	15,1	14,2	33,6	31,7	12,8±2,3	29,3±12,1
Состав сплава		23,4	23,3	22,4	20,8	10,1	-	-	
AlCrNbTiV									
1	B2	19,4	20,2	30,3	17,4	12,7	57,5	-	
2	частицы	12,0	23,1	16,7	17,9	30,3	42,5	17,4±3,7	21,8±6,3
Состав сплава		17,6	21,2	26,2	16,9	18,1	-	-	

3.4 Исследование микротвердости по Виккерсу сплавов  $AlCr_xNbTiVZr_y$   
( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжигов при температурах  $1200, 1000$  и  $800^\circ C$  в течение 24 и 100 ч

На рис. 3.9 представлена микротвердость сплавов  $AlCr_xNbTiVZr_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжигов при температурах  $1200, 1000$  и  $800^\circ C$  в течение 24 и 100 ч. После отжига при  $T=1200^\circ C$  с увеличением содержания в сплавах Zr увеличивается

микротвердость (таблица 3.7). Самые низкие показатели у сплава AlNbTiV 450 HV, а максимальные у сплава AlNbTiVZr 550 HV.

При повышении температуры отжига и времени выдержки показатели микротвердости увеличиваются. Однако сплавы с Zr оказываются самыми стабильными, показатели микротвердости практически не меняются в интервале от 480 до 550 HV как при 800°C, так и при 1000°C.

Во всех сплавах с хромом наблюдается увеличение твердости от содержания Cr. Так при T=1200°C микротвердость растет от 450 HV для сплава AlNbTiV до 588 HV у AlCrNbTiV.

Увеличение температуры также ведет к увеличению микротвердости. Максимальные значения демонстрирует сплав AlCrNbTiV при T=800°C - 1098 HV, а при 1000°C – 655 HV, минимальные у сплава AlNbTiV 610 HV и 520 HV при 800 и 1000°C соответственно.

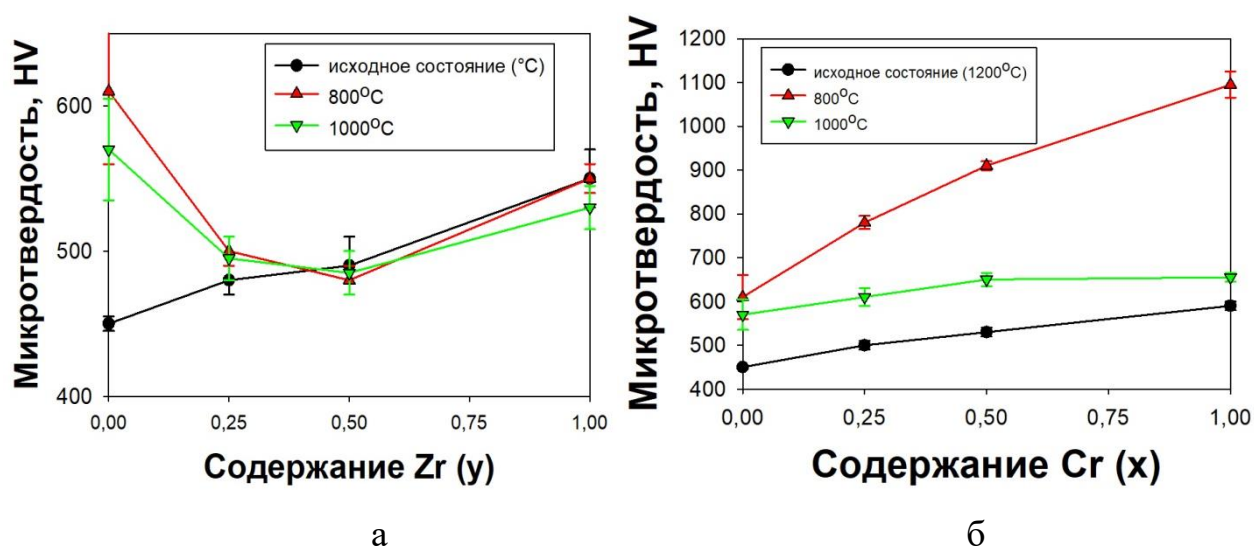


Рис. 3.9 значения микротвердости сплавов AlNbTiVZr<sub>y</sub> (y=0; 0.25; 0.5; 1) – а; AlCr<sub>x</sub>NbTiV (x=0; 0.25; 0.5; 1)– б после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800°C в течение 24 и 100 ч

Таблица 3.7

Значения микротвердости сплавов  $AlCr_xNbTiVZr_y$  ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $y=0$  и  $y=0; 0,25; 0,5; 1$  при  $x=0$ ) после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800°C в течение 24 и 100 ч.

Сплав	Микротвердость, HV		
	Температура		
	1200°C	1000°C	800°C
AlNbTiV	450±5	570±10	610±50
AlCr <sub>0,25</sub> NbTiV	500±10	780±10	610±10
AlCr <sub>0,5</sub> NbTiV	532±10	910±10	650±20
AlCrNbTiV	588±10	1098±20	655±30
AlNbTiVZr <sub>0,25</sub>	480±10	495±10	500±20
AlNbTiVZr <sub>0,5</sub>	490±20	485±10	480±40
AlNbTiVZr	550±20	530±10	550±30

3.5 Изучение влияния пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением (КПД) на структуру и механические свойства сплава AlNbTiVZr<sub>0,5</sub>

В исходном состоянии микроструктура сплава AlNbTiVZr<sub>0,5</sub> (рис. 3.10) представлена грубыми неравноосными зернами матрицы, состав близок к номинальному, и почти непрерывной сеткой частиц второй фазы, обогащенной Al, V и Zr (гексагональная фаза Лавеса C14). Средний размер зерен матрицы составлял  $\approx 25$  мкм, а средний размер (толщина) частиц второй фазы был  $\approx 2,5$  мкм. Объемная доля частиц второй фазы составила 19% (таблица 3.8).

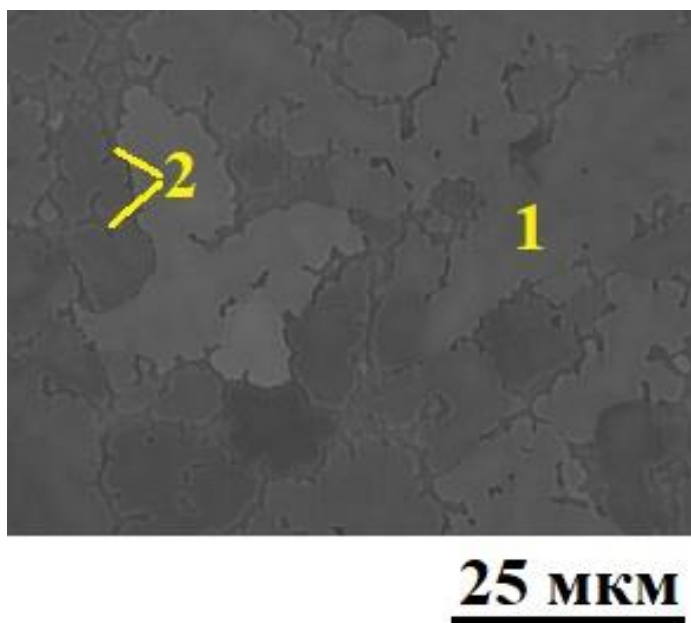


Рис. 3.10 микроструктура сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  в исходном состоянии

Таблица 3.8

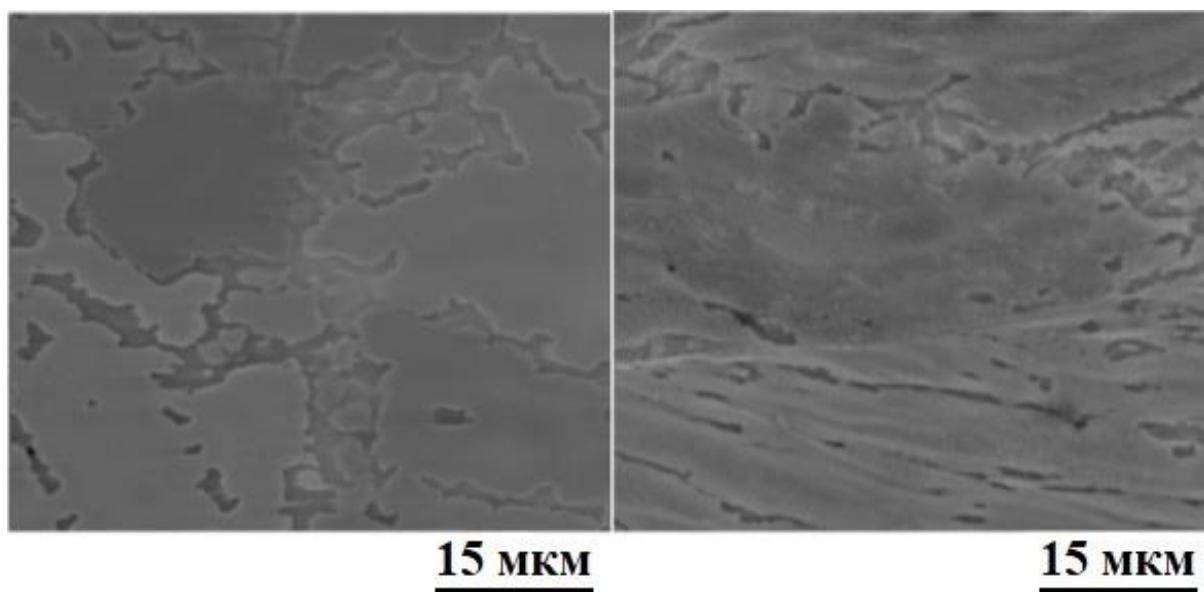
Химический и фазовый составы сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  в исходном состоянии

Элемент. ат. %	Al	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля. %	Средний размер. Мкм	
							поперечный	Продольный
Составляющие		$\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$						
№	Обозначение							
1	Матрица	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	81	-
2	Серые частицы	27,40	13,22	11,17	21,01	27,13	19	-
Состав сплава		23,4	20,8	22,7	21,7	11,2	-	-

На рис. 3.11 показано развитие микроструктуры в сплаве  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  во время кручения под квазигидростатическим давлением в зависимости от числа оборотов и области образца (центр и край диска). После  $\frac{1}{4}$  оборота микроструктура сплава в центре диска (рис. 3.11 а) существенно не изменяется по сравнению с исходным состоянием (рис. 3.10 а). С увеличением степени



деформации изменения становятся более заметными. Непрерывная сетка частиц второй фазы разрушается, а некоторые частицы вытягиваются в направлении пластического течения. После 1 оборота, в центре диска сеть частиц фазы Лавеса была разорвана в центре диска (рис. 3.11 в). Некоторые из частиц вытягиваются, но многие из них сохранили первоначальную форму. Частицы второй фазы утончаются с увеличением расстояния от центра (рис. 3.11 г). Тонкие вытянутые частицы второй фазы наблюдались на краю образца. Тем не менее, также были обнаружены некоторые почти равноосные частицы. Наконец, после 5 поворотов по всей ширине поперечного сечения диска были обнаружены в основном длинные частицы фазы Лавеса (рис. 3.11 д). На краю диска обнаружены тонкие удлиненные частицы фазы  $ZrAlV$  (рис. 3.11 е). Химический состав составляющих фаз не претерпел изменения в ходе КПД.



а

б

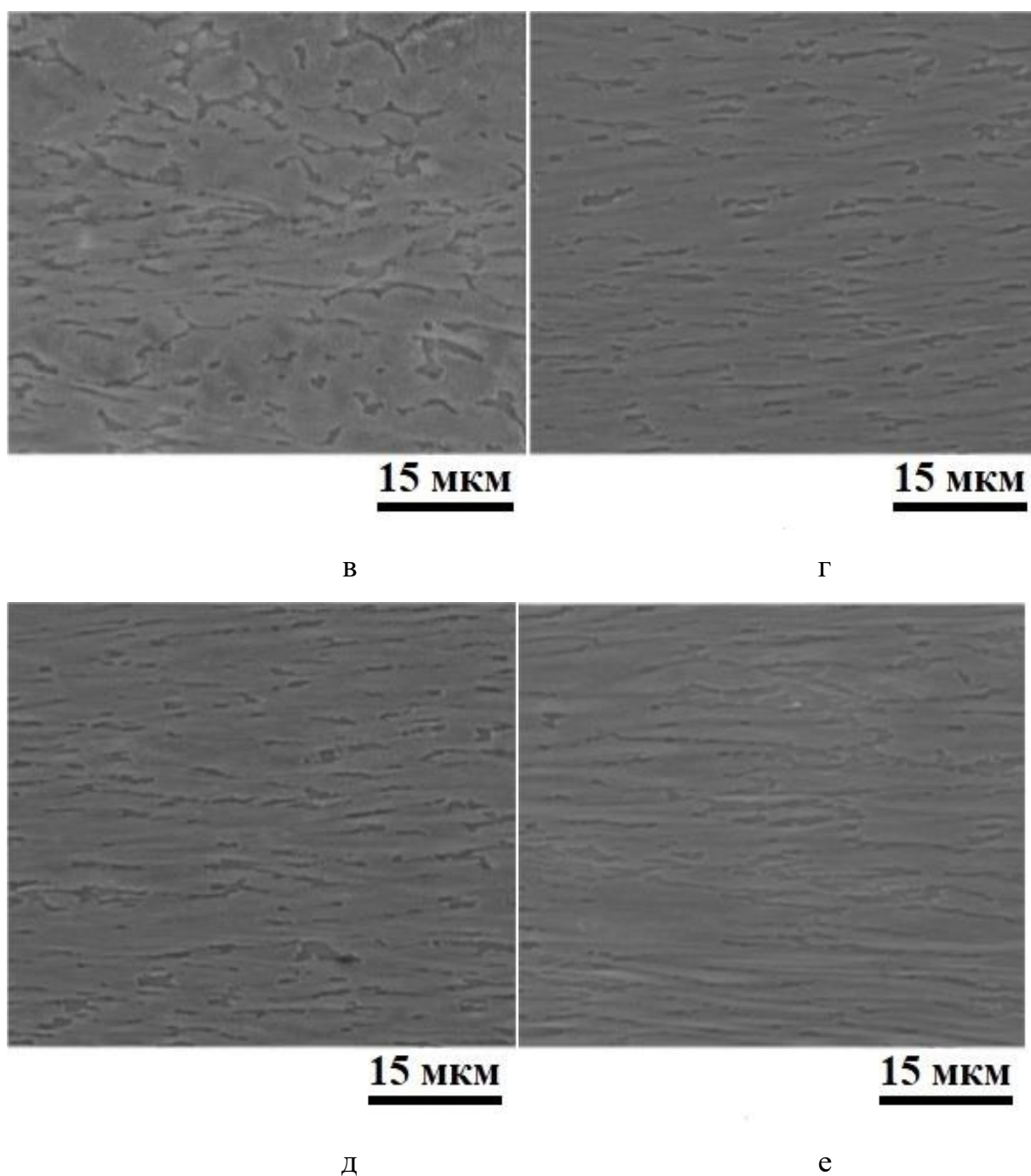


Рис. 3.11 изображение микроструктуры сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  после КПД в зависимости от числа оборотов и области образца: а, б –  $N = 0,25$ ; в, г –  $N = 1$ ; д, е –  $N = 5$ ; а, в, д – центр диска; б, г, е – край диска

Влияние числа оборотов на толщину фазы Лавеса показано на рис. 3.12. Очевидно, что кручение под квазигидростатическим давлением привело к значительному утонению частиц фазы Лавеса. Этот процесс происходил

немонотонно с быстрым уменьшением толщины в интервале  $\frac{1}{4}$  до 1 оборота и почти неизменной толщиной при дальнейшей деформации. Толщина фазы Лавеса также сильно зависела от положения: в центре толщина диска была значительно больше, чем у края. Однако разница в толщине заметно уменьшилась с увеличением числа оборотов с 0,25 до 1. После 5 оборотов толщина по краю и в центре диска составляла 0,4 мкм и 0,6 мкм, соответственно.

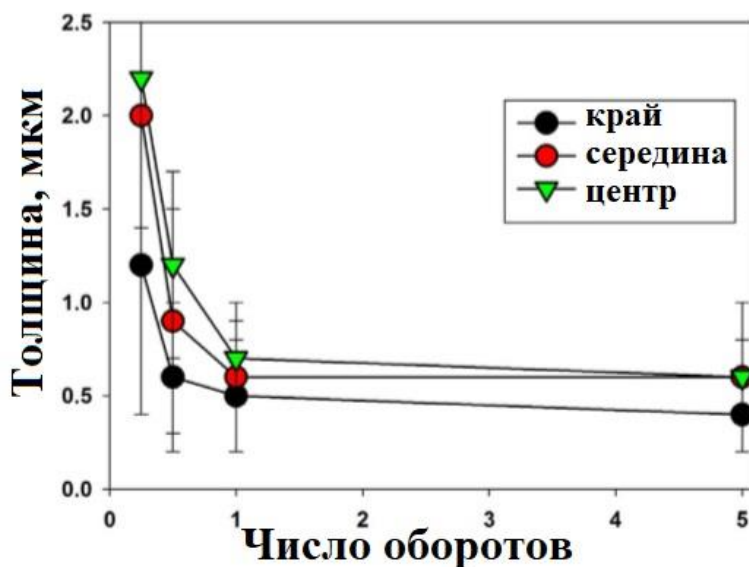
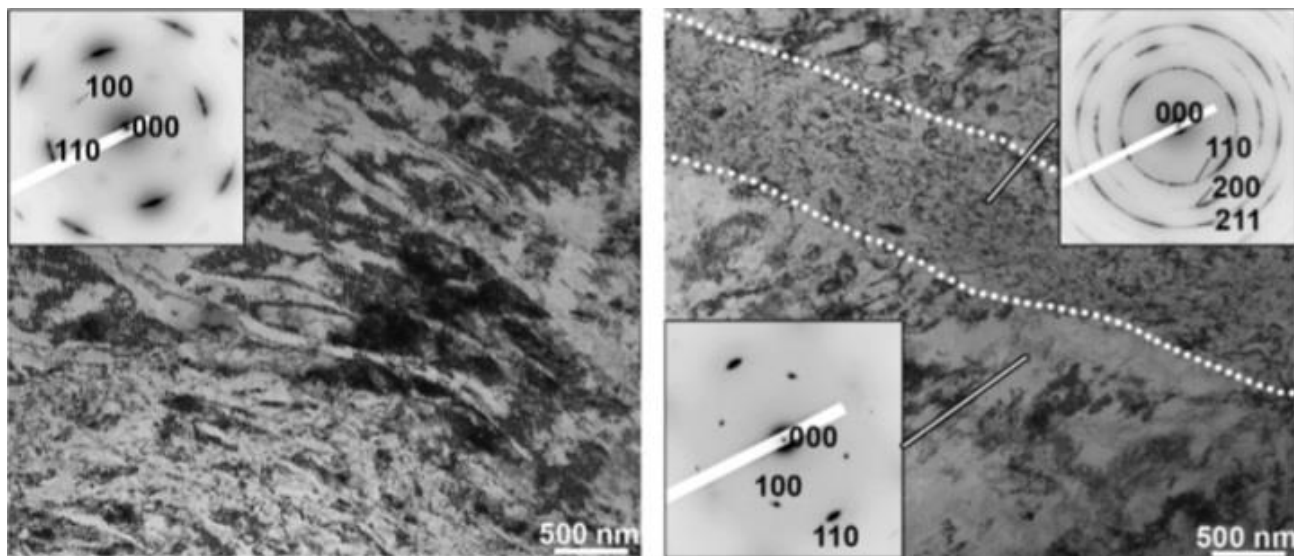


Рис. 3.12 толщина частиц фазы Лавеса в сплаве  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  после кручения под квазигидростатическим давлением в зависимости от числа оборотов в различных областях

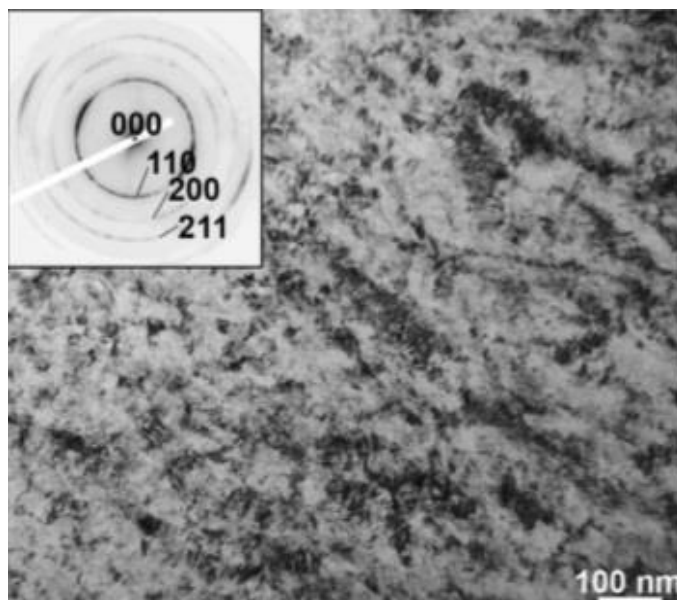
Для детального исследования микроструктуры матричной фазы сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  после кручения под квазигидростатическим давлением были выполнены ПЭМ исследования (рис. 3.13). После  $\frac{1}{4}$  оборотов, наблюдалась ламельная субструктура, состоящая из дислокационных стенок (рис. 3.13 а). Удлиненные субзерна вытягивались в направлении сдвига. После 1 оборота микроструктура становится неоднородной (рис. 3.13 б); преимущественно наблюдалось вытянутая структура с высокой плотностью дислокаций. Также наблюдаются полосы сдвига с мелкими зернами / субзернами внутри. Сильное азимутальное размытие дифракционных максимумов на электронограммах, снятых с полос сдвига, свидетельствует в пользу больших разориентировок

между структурными составляющими. Кроме того, на дифракции полученной с полосы сдвига отсутствуют сверхструктурные (т. е. (100)) рефлексы, наблюдаемые в остальной части материала и при более низких степенях деформации. Наконец, относительно однородная структура с высокой плотностью дислокаций, состоявшая из мелких (средний размер  $25 \pm 8$  нм), почти равноосных зерен / субзерен наблюдалась после 5 оборотов. В этом состоянии сверхструктурных рефлексов обнаружено не было.



а

б



в

Рис. 3.13 ПЭМ изображения сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  после КПД: а -  $N = 0,25$ ; б -  $N = 1$ ; в -  $N = 5$

Влияние КПД на механические свойства сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  оценивали по величине микротвердости (рис. 3.14). В исходном состоянии после литья микротвердость сплава составляла 550 HV. Твердость возрастала при увеличении количества оборотов с  $\frac{1}{4}$  до  $\frac{1}{2}$  поворота – 550 и 570 HV, соответственно. Довольно слабые изменения наблюдались при  $\frac{1}{4}$  оборотах вблизи края (3–4 мм от центра) 620-630 HV. Однако в центре диска микротвердость постепенно увеличивалась с увеличением числа оборотов (таблица). Даже после 5 оборотов твердость в центре был заметно ниже, 620 HV, чем у края (4 мм от центра) - 665 HV.

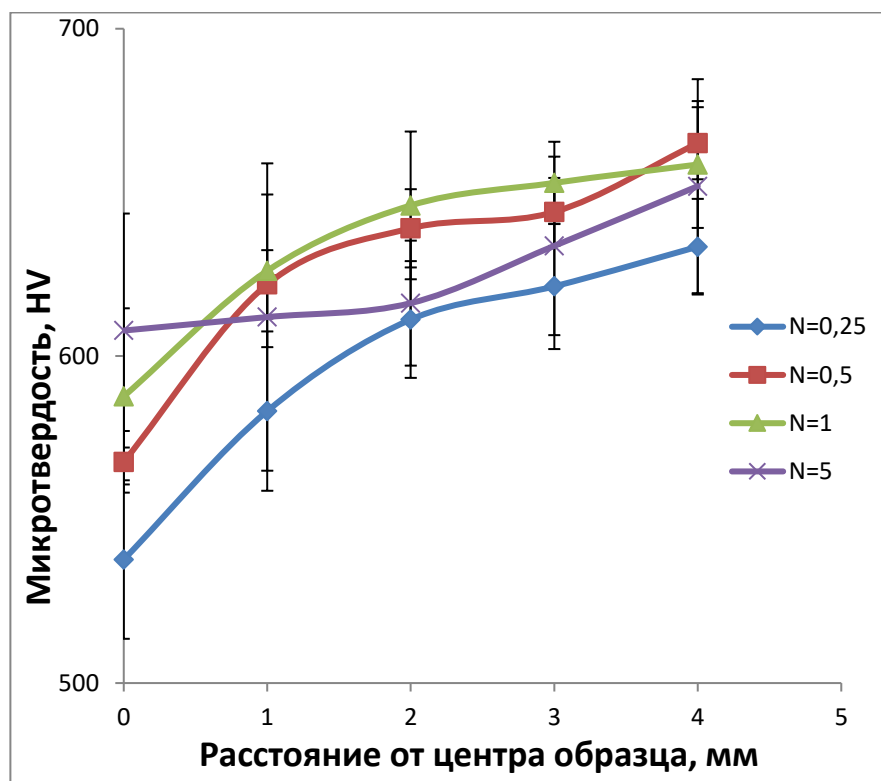


Рис. 3.14 График зависимости микротвердости расстояния от центра образца к краю после кручения под квазигидростатическим давлением

Таблица 3.9

Значения микротвердости после кручения под квазигидростатическим давлением

Расстояние от центра образца, мм	0	1	2	3	4
Количество оборотов					
0,25	550±25	580±25	610±20	620±20	630±15
0,5	570±10	620±10	640±10	640±10	665±10
1	590±25	630±20	650±20	650±10	660±20
5	620±30	610±40	620±20	633±30	665±30

### 3.6 Анализ экономической целесообразности проведения работ

Ниже в таблицах приведены расходы, которые были затрачены на выполнение работы. В них содержатся следующие пункты, цены на приобретение материалов (сплавов) и сопутствующие компоненты (химические реактивы, абразивная бумага, суспензия), заработная плата и социальное страхование для работников и некоторые другие расходы.

Таблица 3.10

#### Расходы на материал и оплату труда

№ п/п	Наименование статей затрат	Стоимость (руб.)
1	Материалы и компоненты	142 310
2	Расходы на оплату труда	173 325
3	Страховые взносы	51 997,5
4	Прочие расходы	153 000
	Итого:	520 632,5

Таблица 3.11

### Материалы и компоненты

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед.	Сумма	Обоснование цены
1	Высокоэнтропийные сплавы $AlCr_xNbTiVZr_y$ (x=0; 0,25; 0,5; 1 при y=0 и y=0; 0,25; 0,5; 1 при x=0)	кг	7	9800	68600	Цена, установленная поставщиком
2	Электролит	кг	5	5100	25500	Цена, установленная поставщиком
3	Наждачная бумага, разной зернистости	шт	100	430	43000	Цена, установленная поставщиком
4	Buehler MasterMet	шт	5	800	4000	Цена, установленная поставщиком
5	Спирты	литр	3	150	450	Цена, установленная поставщиком
6	Ацетон	литр	3	160	480	Цена, установленная поставщиком
7	Прочее	пачка	4	70	280	Цена, установленная поставщиком
	Итого:				142310	

Таблица 3.12

Расходы на оплату труда

Должность	Должностной оклад, руб.	Средняя дневная ставка, руб./день	Затраты времени на эксплуатацию, чел. дней	Фонд заработной платы, руб.
Старший научный сотрудник	20000	750	180	135 000
Лаборант исследователь	1850	105	365	38 325
Итого				173 325

Таблица 3.13

#### Расходы на соц. Страхование

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Страховые взносы сотрудникам	51997,5	30,2%отΣФ ОТ
ИТОГО:		51997,5	

Таблица 3.14

#### Прочие расходы

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Командировки	20 000	
2	Затраты на оплату труда административно-управленческого персонала (АУП), включая страховые взносы от суммы	115 000	



	заработной платы АУП.		
3	Почта, сотовая связь, интернет	–	
4	Канцелярия и орг. техника	18 000	
5	Арендная плата помещения.	–	
ИТОГО:		153 000	

## Выводы

В ходе работы было проведено исследование влияния содержания Zr и Cr на структуру и твердость эквИАтомного сплава AlNbTiV в различных состояниях, а также изучена эволюция структуры и свойства сплава AlNbTiVZr<sub>0,5</sub> в ходе кручения под квазигидростатическим давлением. Были сделаны следующие выводы:

1. После отжига при 1200°C сплав AlNbTiV имеет однофазную упорядоченную B2 структуру. В сплаве AlNbTiVZr<sub>0,25</sub> выделяется фаза типа Zr<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>. При повышении концентрации Zr ( $y = 0,5; 1$ ) дополнительно образуются частицы фазы Лавеса C14 ZrAlV. Сплавы с Cr ( $x=0,25; 0,5;$ ) имеют однофазную B2 структуру. Сплав AlCrNbTiV состоит из двух фаз: матричной фазы B2 и фазы Лавеса C14, обогащенной Cr и Nb.

2. После отжига при 800°C и 1000°C в течение 100 ч в сплаве AlNbTiV и сплавах с хромом выделяется сигма фаза типа AlNb<sub>2</sub>. Объемная доля сигма фазы немонотонно зависит от состава сплавов и становится заметно выше после отжига при температуре 800°C, достигая 65%. В сплавах с цирконием происходят незначительные изменения в объёмных долях фаз.

3. После отжига при 1200°C микротвердость сплавов возрастают с увеличением концентрации Cr от 500 до 588HV. Отжиг сплавов AlCr<sub>x</sub>NbTiV ( $x=0; 0,25; 0,5; 1$ ) при 800°C и 1000°C приводит к значительному увеличению микротвердости, очевидно, обусловленному выделением частиц сигма фазы. Для сплавов AlNbTiVZr<sub>y</sub> ( $y=0,25; 0,5; 1$ ) увеличение содержания циркония приводит к повышению значения микротвердости после отжигов при температурах 800-1200°C. При этом температура отжига слабо влияет на твердость сплавов.

4. Кручение под квазигидростатическим давлением привело к измельчению структуры сплава AlNbTiVZr<sub>0,5</sub>. Средний размер зерен/субзерен B2 матрицы после 5 оборотов составил 25 нм. Кроме того, наблюдается разупорядочение B2 матрицы, связанное с распространением полос сдвига.

Микротвердость сплава  $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$  возрастает с 550 HV в исходном литом состоянии до 665 HV после 5 оборотов.

## Список литературы

- 1 Shun T. T., Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.*, 6, 2004, p. 299-303.
- 2 Cantor B, Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *A. Mater Sci Eng.*, 375, 2004, p. 213-218.
- 3 Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys, 19, 2011. p. 704.
- 4 Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F., Microstructure and room temperature properties of a high entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 2011, p.6043-6048.
- 5 Woodward C. F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Materials Science*, 47, 2012, p.1062- 1074.
- 6 Tsao T.-K., Yeh A.-C., Murakami H. The Microstructure Stability of Precipitation Strengthened Medium to High Entropy Superalloys // *Metall. Mater. Trans. A*. 2017. Vol. 48, № 5. P. 2435–2442.
- 7 Zhao J.-C., Larsen M., Ravikumar V. Phase precipitation and time–temperature transformation diagram of Hastelloy X // *Mater. Sci. Eng. A*. 2000. Vol. 293, № 1–2. P. 112–119. 36.
- 8 Zhao J.-C., Henry M.F. The thermodynamic prediction of phase stability in multicomponent superalloys // *JOM*. 2002. Vol. 54, № 1. P. 37–41
- 9 Поревняк А. Д., Багдасарян А.А., Якущенко И. В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе. 2014. – № 93 с.1027-1067.

10 Wanderka N., Singh S., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy. – ActaMaterialia,. 2011. v. 59, pp. 182-190.

11 Stepanov N., Tikhonovsky M., Yurchenko N., Zyabkin D., Klimova M., Zherebtsov S., Efimov A., Salishchev G. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy – A. Mater SciEng 2015. 8-17 pp.

12 Chung-J. T., Yu-Liang Chen, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, Chun-Huei Tsau, Shou-Yi Chang Microstructure characterization of  $Al_x$  CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. Metallurgical and Materials Transactions A, 36. 2005. p.881-893.

13 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, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, Adv. Eng. Mater. 6. 2004. 299.

14 J.M. Wu, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang and H.C. Chen, Adhesive wear behavior of  $Al_x$ CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, Wear 261. 2006. 513.

15 C.J. Tong, M.R. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.J. Lin and S.Y. Chang, Mechanical performance of the  $Al_x$ CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements, Metall. Mater. Trans. 36A. 2005. 1263.

16 Senkov O.N., C. Woodward, D.B. Miracle Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys. Journal of the Materials Science. 2014. p. 2030-2042.

17 Villars P., Calvert L.D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. 1986. p.3258

18 Crwik J., Palewski T., Magnetic properties and magnetocaloric effect in  $Dy_{1-x}Sc_xNi_2$  solid solutions. Journal of Alloys and Compounds. 2010. p.626 - 630.

- 19 Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., High-Entropy Alloys / Butterworth-Heinemann (Elsevier). 2014. p.218.
- 20 Swalin R.A. Thermodynamics of solids, 2nd edn. Eds.: E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl, Wiley, NY. 1991. p.21.
- 21 Hume-Rothery W. The Structure of Metals and Alloys. 1st ed. Institute of Metals, London, UK. 1936. p. 124-138
- 22 Gali A., George E.P., Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys, Intermetallics. 2013. p. 74-78.
- 23 Kao Y. F., Chen T. J., Chen S. K., Yeh J. W., Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed  $Al_xCoCrFeNi$  ( $0 < x < 2$ ) high-entropy alloys, J. Alloys Compd. 488. 2009. p.57-64.
- 24 Ivchenko M. V., Pushin V. G., Wanderka N, High-entropy equiatomic AlCrFe-CoNiCu alloy: hypotheses and experimental data, Tech. Phys, 59. 2014. p. 211-223.
- 25 Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys. –ActaMaterialia, № 13. v. 61. 2013. pp 4887-4897.
- 26 Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Meisenkothen F., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. –Journal of Materials Science, № 9. v. 47. 2012. pp 4062-4074.
- 27 Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C. Effect of aluminum on themicrostructure and properties of two refractory high-entropy alloys.–ActaMater. V. 68. 2014. pp 214-228.
- 28 Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., LiawP.K. Refractory high-entropyalloys.–Intermetallicsv. 18. 2010. pp 1758-1765.
- 29 Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys. – Intermetallics, № 5. v.19. 2011. pp 698-706.

30 Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. – *ActaMaterialia*, № 7. v.61. 2013. pp 2628-2638.

31 Gali A., George E.P. Tensile properties of high-and medium-entropy alloys.– *Intermetallics*. v. 39. 2013. pp 74-78.

32 Otto F., Dlouhý A., Somse, C., Bei H., Eggeler G., George E.P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. –*ActaMaterialia*, № 15, v.61. 2013. pp 5743-5755.

33 He J.Y., Li, W.H., Wang H., Wu Y., Liu X.J., Nieh T.G., Lu Z.P. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system.–*ActaMaterialia*, v. 62. 2014. pp 105-113.

34 Wang W.R., Wang W.L., Wang S.C., Tsai Y.C., Lai C.H., Yeh, J.W. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys. – *Intermetallics*, v. 26. 2012. pp 44-51.

35 Liu W.H., He J.Y., Huang H.L., Wang H., Lu Z.P., Liu C. T. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys. – *Intermetallics*, v. 60. 2015. pp 1-8.

36 Li C., Zhao M., Jiang Q., Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys, *J. AlloysCompd.*, 475. 2009. pp. 752-757.

37 Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B., Chuang C. P., Liaw P. K., Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 18. 2010. pp. 1758-1765.

38 Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B., Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys, *Intermetallics*, 19. 2011. pp. 698-706

39 Senkov O. N., Senkova S. V., Woodward C. F., Miracle D. B., Low- density, refractory multiprincipal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis, *Acta Mater*, 61. 2013. pp. 1545-1557.

40 Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L. K., Inoue A, Louzguine-

Luzgin C. V., Tian F, Vitos L., Experimental and theoretical study of  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}(X^{1/4}V \text{ or } Cr)$  refractory high-entropy alloys, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 47. 2014. pp. 131-138.

41 Wu Y. D., Cai Y. H., Wang T., Si J. J., Zhu J., Wang Y. D., Hui X. D., A refractory  $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$  high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties, *Mater. Lett*, 130. 2014. pp. 277-280

42 Zou Y., Maiti S., Steurer W., Spolenak R., Size-dependent plasticity in an  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  refractory high-entropy alloy, *Acta Mater*, 65. 2014. pp. 85-97.

43 Senkov O. N., Senkova S. V., Woodward C. F., Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high entropy alloys, *Acta Mater*. 2014. pp. 214-228.

44 Salishchev G. A., Tikhonovsky M. A., Shaysultanov D. G., Stepanov N. D., Kuznetsov A. V., Kolodiy I. V., Tortika A. S., Senkov O. N., Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCr-FeNi system, *Alloys Compd*, 591. 2014. pp. 11-21.

45 Zhuang Y. X., Xue H. D., Chen Z. Y., Hu Z. Y., He J. C., Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng*, 572. 2013. pp. 30-35.

46 Stepanov N. D., Shaysultanov D. G., Salishchev G. A., Tikhonovsky M. A., Oleynik E. E., Tortika A. S., Senkov O. N., Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the  $CoCrFeMnNiV_x$  high entropy alloys, *Alloys Compd*, 628. 2015. pp. 170-185.

47 Zhang K., Fu Z., Effects of annealing treatment on properties of  $CoCrFeNiTiAl_x$  multi-component alloys, *Intermetallics*, 28. 2012. pp. 34-39.

48 Welk B. A., Williams R. E. A., Viswanathan G. B., Gibson M. A., Liaw P. K., Fraser H. L., Nature of the interfaces between the constituent phases in the high entropy alloy  $CoCrCuFeNiAl$ , *Ultramicroscopy*, 134. 2013. pp. 193-199.

49 Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng.*



A, 375. 2004. pp. 213-218.

50 Cantor B., Multicomponent and high entropy alloys, *Entropy*, 16. pp. 4749-4768.

51 Chou H. P., Chang Y. S., Chen S. K., Yeh J. W., Microstructure, thermo physical and electrical properties in  $Al_xCoCrFeNi$  (0 x 2) high-entropy alloys, *Mater.Sci. Eng.*, 163. 2009. pp. 184-189.

52 Kozak R., Sologubenko A., Steurer W., Single-phase high-entropy alloys - an overview, *Z. Krist*, 230. 2015. pp. 55-68.

53 Yu R. S., Huang R. H., Lee C. M., Shieu F. S., Synthesis and characterization of multi-element oxynitride semiconductor film prepared by reactive sputtering deposition, *Appl. Surf. Sci*, 263. 2012. pp. 58-61.

54 Yin M., Nash P., Standard enthalpies of formation of selected XYZ half-Heusler compounds, *J. Chem. Thermodyn*, 91. 2015. pp. 1-7.