

На правах рукописи



ЮРЧЕНКО Никита Юрьевич

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ С
ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ
Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr**

05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov i spлавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Салищев Геннадий Алексеевич

Официальные оппоненты: **Бродова Ирина Григорьевна**, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории цветных сплавов;

Попов Николай Артемьевич, кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, ведущий инженер кафедры термообработки и физики металлов

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится «18» апреля 2019 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.04 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=288628>.

Автореферат разослан «___» февраля 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Селиванова Ольга Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Около 15 лет назад была предложена принципиально новая концепция легирования, основанная на разработке металлических сплавов с несколькими основными элементами, взятыми в приблизительно равных атомных концентрациях, которые получили название высокоэнтропийные (ВЭСы). Хотя высокая энтропия смешения, как было показано позже, не является ни достаточным, ни необходимым условием фазообразования в таких сплавах, однако, было принято сохранить этот термин с целью выделения их в отдельный класс [1]. Микроструктура ВЭСов подобна микроструктуре обычных сплавов, но твердый раствор является многоэлементным и может содержать частицы упрочняющих фаз. Данная концепция предложила обширные возможности по разработке новых сплавов для конструкционных и функциональных применений. В частности, одним из наиболее привлекательных направлений развития ВЭСов стало создание композиций, перспективных для высокотемпературной эксплуатации.

Изначально, основой для таких ВЭСов служили исключительно тугоплавкие металлы, такие как W, Mo, Ta, Nb, V [2]. Сплавы имели однофазную ОЦК структуру и демонстрировали высокую прочность (400 МПа при $T = 1600^\circ\text{C}$), но плотность, значительно большую ($> 12 \text{ г/см}^3$), чем промышленные никелевые суперсплавы [3]. Стало очевидным, что увеличение удельной прочности, пусть и при проигрыше в температуре эксплуатации, должно быть первостепенным критерием при выборе составных компонентов. Однако, повышение прочности однофазных сплавов возможно только в случае усложнения их структуры, например, за счет упорядочения твердого раствора и/или выделения в них частиц упрочняющих фаз. Так, была представлена система Cr-Nb-Ti-V-Zr [4,5], один из сплавов которой, CrNbTiVZr, имеющий плотность $\sim 6,5 \text{ г/см}^3$ и структуру, состоящую из ОЦК матрицы и частиц фазы Лавеса, продемонстрировал удельный предел текучести при температурах до 1000°C более высокий, чем промышленные никелевые суперсплавы Inconel 718 и Haynes 230.

Учитывая возможность получения ВЭСов с конкурентными механическими свойствами при повышенных температурах в системе Cr-Nb-Ti-V-Zr, существует потребность в дальнейшем увеличении удельной прочности сплавов. В связи с этим, наиболее привлекательным видится расширение числа основных компонентов системы Cr-Nb-Ti-V-Zr за счет введения металлов с меньшей плотностью, например, Al. Использование Al в качестве легирующего элемента в ВЭСах на основе тугоплавких металлов уже показало свою эффективность не только для снижения плотности, но и для стабилизации твердого раствора. В частности, авторами [6] было показано, что замена Cr в сплаве $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ на Al привела к понижению плотности с 8,2 до $7,4 \text{ г/см}^3$, предотвращению выделения неблагоприятной для низкотемпературной пластичности фазы Лавеса, а вплоть до 1000°C были получены высокие значения удельной прочности.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют перспективность разработки сплавов на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. Вместе с тем, остается неясным область существования твердого раствора, который может выступить

основой для создания композиции с наименьшей плотностью, отсутствуют данные о влиянии концентраций тех или иных элементов на их структуру и фазовый состав. В свою очередь, используемые в настоящее время для создания ВЭСов подходы, основанные на термодинамическом моделировании и вычислении феноменологических параметров, являющихся модификацией правил Юм-Розери, хотя и позволяют удовлетворительно прогнозировать фазовый состав ВЭСов, но их применимость требует дальнейшего уточнения. Вызывают вопрос также возможные механизмы упрочнения в данных сплавах и методы управления ими за счет изменения химического состава. Помимо этого, практически полностью отсутствует информация о таких важных для высокотемпературных материалов характеристиках, как стабильность структуры в процессе длительных выдержек при повышенных температурах, сопротивление ползучести и окислению.

Степень разработанности темы исследования

Исследованию и разработке ВЭСов, перспективных для высокотемпературных применений, уделено основное внимание в работах Сенькова О.Н. с соавторами. Однако имеющиеся данные свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований в этой области. Так, показана возможность создания относительно легких сплавов с высокой прочностью при повышенных температурах на примере системы Cr-Nb-Ti-V-Zr. Тем не менее, не рассмотрена возможность модифицирования химического состава сплавов, в частности с помощью Al, с целью создания композиций с более высокой удельной прочностью. Также крайне слабо изучена связь между химическим и фазовым составом и их влияние на механические свойства. Кроме того, практически не исследованы стабильность структуры и фазового состава при длительных высокотемпературных отжигах, сопротивление окислению и ползучести.

Возможность прогнозирования фазового состава ВЭСов с помощью феноменологических параметров рассматривалась в ряде работ. В частности, в работах Жанга Ю. с соавторами, Янга Х. с соавторами, Гуо Ш. с соавторами, Полетти М. с соавторами, Сингха А. с соавторами, Ванга Ж. с соавторами, Тропаевски М. С. с соавторами, Тиана Ф. с соавторами, Йе Й. Ф. с соавторами, Сенькова О.Н. с соавторами были определены феноменологические критерии формирования твердых растворов в ВЭСах. Между тем, информация о предсказании с помощью таких критериев интерметаллидных фаз ограничена работами Тсая С. с соавторами, Салищева Г.А. и Степанова Н.Д. с соавторами, в которых разрабатывались критерии формирования сигма-фазы, а также работой Донга Й., в которой сообщалось о разработке универсального критерия для прогнозирования формирования любых типов интерметаллидных соединений. Однако данный критерий не применим для сплавов, в состав которых входит большое количество Al. Также не было уделено внимание предсказанию в ВЭСах такой обширной группы интерметаллидных соединений как фазы Лавеса, которые, как было показано, в значительной мере обуславливают механические свойства ВЭСов на основе тугоплавких металлов.

С другой стороны, термодинамическое моделирование продемонстрировало хорошую согласованность между расчетными и экспериментальными данными,

особенно для ВЭСов системы Cr-Nb-Ti-V-Zr, что позволяет говорить о перспективности применения такого метода для прогнозирования фазового состава новых композиций ВЭСов на основе модифицированной системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. Однако необходимо проведение дальнейших исследований в данной области, так как зачастую термодинамическое моделирование как недооценивает, так и переоценивает стабильность той или иной, возможно, критически важной для механических свойств, фазы.

Данные аспекты определили тему исследования, постановку цели и задач.

Цель работы – исследование влияния химического состава на структуру и механические свойства ВЭСов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr и разработка на этой основе композиции с плотностью менее 6 г/см^3 , перспективной для высокотемпературного конструкционного применения.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Определить с помощью феноменологических критериев и термодинамического моделирования композиции сплавов Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr для экспериментальных исследований;
2. Исследовать влияние химического состава сплавов Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr на структуру и ее стабильность при длительных высокотемпературных отжигах;
3. Исследовать механические свойства сплавов Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr;
4. Разработать на основе полученных данных сплав с плотностью менее 6 г/см^3 , перспективный для высокотемпературного конструкционного применения, и исследовать его эксплуатационные свойства.

Научная новизна:

1) Совместно термодинамическим моделированием и расчетом феноменологических параметров показано существование в системе Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr эквиатомной композиции AlNbTiV с однофазной структурой. Построены квази-бинарные фазовые диаграммы систем AlNbTiV-Cr и AlNbTiV-Zr, прогнозирующие образование фазы Лавеса C14 и σ -фазы или фаз типа Zr_xAl_y различной стехиометрии при легировании сплава AlNbTiV, соответственно, Cr или Zr.

2) На основе анализа различных феноменологических параметров и данных по структуре и фазовому составу около 140 ВЭСов разработан критерий формирования фаз Лавеса. Показано, что фазы Лавеса преимущественно образуются, когда средние разницы атомных радиусов, δ_r , и электроотрицательностей по Аллену, $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$, больше 5,0% и 7,0%, соответственно. Данный критерий корректно работает для ВЭСов, состоящих из Al и элементов 4, 5 и 6 групп.

3) Исследовано влияние легирования Cr и Zr на фазовый состав эквиатомного сплава AlNbTiV с однофазной B2 упорядоченной структурой. Установлено, что добавка Cr или Zr приводит к снижению степени упорядочения B2 фазы и выделению вторых фаз: фазы Лавеса C14 в Cr-содержащих сплавах и фаз типа Zr_5Al_3 и Лавеса C14 в сплавах с Zr.

4) Исследовано влияние Cr и Zr на упрочнение однофазного эквиатомного сплава AlNbTiV. Выявлено, что рост прочности в сплаве вызван как снижением степени упорядочения B2 фазы, равно как в сплавах AlNbTiVZr_x твердорастворным, а в сплавах AlCr_xNbTiV также и дисперсионным упрочнением.

5) На основе проведенных исследований разработан сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ с более высокими удельными пределами текучести и ползучести, по сравнению с применяемыми до температуры 600°C сплавами, а также с удовлетворительным сопротивлением окислению и стабильностью структуры и свойств при длительных высокотемпературных отжигах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в том, что проведенные систематические исследования и установление связей между химическим и фазовыми составами, и их влияния на механические свойства ВЭСов на основе тугоплавких металлов, а также определение критерия формирования фаз Лавеса в них могут служить методологической основой для создания практически-значимых композиций, перспективных для высокотемпературных применений. Практическая значимость работы заключается в разработке сплава с плотностью менее 6 г/см^3 для возможного высокотемпературного конструкционного применения (Патент РФ № 2631066).

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих зарубежных ученых в области ВЭСов, государственные стандарты РФ, а также положения физической химии, физических методов исследования, физики прочности и пластичности.

Для достижения поставленной цели и задач в диссертационной работе были использованы следующие **методы**: рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, измерение микротвердости, испытания на одноосное сжатие, сопротивление окислению и ползучести.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1) Результаты термодинамического моделирования и расчетов феноменологических параметров, на основе которых в системе Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr была определена эквиатомная композиция AlNbTiV с однофазной структурой и построены квази-бинарные фазовые диаграммы систем AlNbTiV-Cr и AlNbTiV-Zr .

2) Анализ феноменологических параметров и структуры ВЭСов, приведший к разработке критерия формирования фаз Лавеса.

3) Результаты микроструктурных исследований и механических испытаний, позволившие установить влияние легирования Cr или Zr на структуру и механические свойства эквиатомного сплава AlNbTiV и разработать сплав с высокой удельной прочностью при $T \leq 800^\circ\text{C}$.

4) Экспериментальные данные, полученные в ходе испытаний на сопротивление окислению и ползучести разработанного сплава.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях: VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 10-13 ноября 2015 г., Россия, Москва; Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы», 1-4 июня 2016 г., Россия, Сочи; International Conference on

High-Entropy Materials (ICHEM 2016), 6-9 ноября 2016 г., Тайвань, Синьчжу; XXVI International Materials Research Congress (IMRC), 20-25 августа 2017 г., Мексика, Канкун; IX-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ 2018), 24-26 апреля 2018 г., Россия, Москва; 2nd International Conference on High-Entropy Materials (ICHEM 2018), 9-12 декабря 2018 г., Республика Корея, Чеджу.

Степень достоверности результатов диссертации определяется применением комплекса современной экспериментальной техники и измерительных приборов, комплекса современных методов исследования, а также воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

Вклад автора

Личное участие автора в полученных результатах состоит в выполнении основного объема экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, включающих подготовку объектов исследования, проведение экспериментов, обработку результатов исследования, участие в разработке методик проведения экспериментов и обсуждении полученных результатов, подготовку материалов для статей и докладов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 научных работ в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, определенных ВАК, и 7 тезисов в сборниках трудов конференции, получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы; изложена на 187 страницах, включает 65 рисунков и 25 таблиц. Список литературы содержит 241 наименование.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.т.н. Салищеву Г.А. и к.т.н. Степанову Н.Д. за внесенный идейный вклад в работу и плодотворное обсуждение полученных результатов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** обусловлена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, научная новизна и практическая значимость выполненной работы.

В **первой главе** рассмотрены подходы к разработке ВЭСов, перспективных для высокотемпературных применений, их структура и механические свойства. Проведен анализ существующих методов прогнозирования фазового состава в ВЭСах, таких как феноменологические критерии образования фаз различного типа и термодинамическое моделирование. По результатам аналитического обзора сформулирована цель и задачи работы.

Во **второй главе** представлено описание материалов, методик исследования и проведения испытаний. Моделирование фазовых диаграмм сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr производилось с помощью программы Thermo-Calc и специализированной базы данных для высокоэнтропийных сплавов TCHEA2 «TCS

High Entropy Alloys Database». Для расчетов на соответствие условиям образования однофазных твердых растворов или/и интерметаллидных фаз в ВЭСах были использованы следующие феноменологические параметры:

$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum c_i \ln c_i$, где $\Delta S_{\text{смеш}}$ – энтропия смешения, R – газовая постоянная и c_i – атомная концентрация i -го элемента;

$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum 4\omega_{ij}c_i c_j$, где $\Delta H_{\text{смеш}}$ – энтальпия смешения; ω_{ij} – зависящий от концентрации параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твердом растворе;

$\Omega = \frac{T_{\text{пл}}\Delta S_{\text{смеш}}}{|\Delta H_{\text{смеш}}|}$, где Ω – термодинамический параметр; $T_{\text{пл}}$ – средняя температура плавления сплава;

$\delta_r = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r_i/\bar{r})^2}$, где δ_r – разница атомных радиусов компонентов; r_i – атомный радиус i -го компонента; \bar{r} ($= \sum_{i=1}^n c_i r_i$) – средний атомный радиус;

$KBЭ = \sum c_i KBЭ_i$, где $KBЭ$ – концентрация валентных электронов; $(KBЭ)_i$ – концентрация валентных электронов i -го элемента;

$e/a = \sum c_i e/a_i$, где e/a – среднее число свободных электронов на 1 атом; $(e/a)_i$ – среднее число свободных электронов на 1 атом для i -го элемента;

$\Delta\chi_{\text{Полинг}} = \sqrt{\sum c_i (\chi_i^{\text{Полинг}} - \bar{\chi})^2}$ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{\chi_i^{\text{Аллен}}}{\chi_a})^2}$, где $\Delta\chi_{\text{Полинг}}$ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ – разность электроотрицательностей компонентов по Полингу и Аллену; $\chi_i^{\text{Полинг}}$ и $\chi_i^{\text{Аллен}}$ – электроотрицательность по Полингу и Аллену для i -го элемента, $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i^{\text{Полинг}}$ и $\chi_a = \sum c_i \chi_i^{\text{Аллен}}$ – средняя электроотрицательность.

Плотность сплавов была рассчитана по правилу смеси:

$$\rho_{\text{расчет}} = \frac{\sum c_i A_i}{\sum \frac{c_i A_i}{\rho_i}}$$

где A_i и ρ_i атомный вес и плотность i -го элемента.

В качестве материалов исследования были выбраны композиции AlNbTiV, AlCr_xNbTiV и AlNbTiVZr_x (где x указывает мольную долю компонента и равен 0,25; 0,5; 1; 1,5; если мольная доля не указана, то $x = 1$). Сплавы были получены методом вакуумно-дугового переплава. Слитки размером 6×12×40 мм³ были запаяны кварцевую трубку с вакуумом (10⁻² торр) и гомогенизированы при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 24 часов (далее – исходное состояние). Из гомогенизированных заготовок сплавов вырезались образцы размером 6×4×4 мм³ для исследования структурно-фазовой стабильности, измерений плотности и проведения испытаний на одноосное сжатие. Микротвердость по Виккерсу измеряли при нагрузке и времени выдержки 300 кгс/мм² и 15 сек, соответственно. Микротвердость отдельных фаз сплавов измерялась при нагрузке 50 мН, времени выдержки – 5 сек и скорости нагружения 6,6620 мН/с. Механические испытания на сжатие образцов сплавов проводили при температурах 22°C, 600°C, 800°C, 1000°C и скорости деформации 10⁻⁴с⁻¹. Микроструктура сплавов изучалась с использованием рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Испытания на сопротивление окислению проводились с помощью весового метода по увеличению массы образца в интервале температур 600÷900°C и временах выдержки 0,5, 1, 5, 10, 20, 50, 100 часов. Испытания на ползучесть

осуществляли по схеме одноосного сжатия в среде аргона при постоянной нагрузке при $T = 600, 700$ и 800°C .

В третьей главе проведено термодинамическое моделирование и рассчитаны феноменологические параметры для сплавов системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr, а также разработан критерий формирования фаз Лавеса в ВЭСах. Поскольку ВЭСы содержат несколько основных элементов в отличие от традиционных сплавов, в которых сплавообразующим является один элемент, создание практически значимого ВЭСа предполагает поиск композиций, образующих неупорядоченный или упорядоченный однофазный твердый раствор, который мог бы являться его основой, а затем легирующих элементов, которые привели бы к его упрочнению и/или образованию в нем упрочняющих фаз. К тому же, искомые композиции должны иметь достаточно низкую плотность. В связи с этим, для определения эквивалентной композиции с однофазной структурой и низкой плотностью в системе Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr были выбраны четырехкомпонентные эквивалентные композиции, содержащие Al, а именно AlCrNbTi, AlCrNbV, AlCrNbZr, AlCrTiV, AlCrTiZr, AlCrVZr, AlNbTiV, AlNbTiZr, AlNbVZr, AlTiVZr, общее число которых составило 10. Было проведено их термодинамическое моделирование, а также рассчитаны плотность и основные феноменологические параметры, такие как энтальпия смешения, $\Delta H_{смеш}$, термодинамический параметр Ω , средняя разница атомных радиусов, δ_r , концентрация валентных электронов, $KВЭ$, позволяющие наиболее точно предсказывать формирование однофазного твердого раствора (таблица 1).

Таблица 1 – Рассчитанные основные феноменологические критерии, а также предсказываемые с помощью них и термодинамического моделирования фазовые составы четырехкомпонентных Al-содержащих эквивалентных композиций в системе Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr

Сплав	$\Delta H_{смеш}$, кДж/моль	Ω	δ_r , %	$KВЭ$	Плотность, г/см ³	Фазовый состав (критерии)	Фазовый состав (Thermo-Calc)
AlCrNbTi	-17,500	1,285	5,424	4,500	5,68	ТР* (ОЦК)	Ф. Лавеса С14 + ОЦК
AlCrNbV	-13,500	1,717	5,193	4,750	6,10	ТР (ОЦК)	Ф. Лавеса С14 + ОЦК
AlCrNbZr	-21,750	1,059	7,879	4,500	6,26	ИС*	Ф. Лавеса С14 + ОЦК
AlCrTiV	-16,750	1,245	5,398	4,500	4,89	ТР (ОЦК)	ОЦК
AlCrTiZr	-25,750	0,804	7,898	4,250	5,21	ИС	Ф. Лавеса С14 + ОЦК
AlCrVZr	-21,925	0,976	8,545	4,500	5,57	ИС	Ф. Лавеса С14 + ОЦК
AlNbTiV	-16,250	1,384	3,595	4,250	5,47	ТР (ОЦК)	ОЦК
AlNbTiZr	-21,500	1,039	4,375	4,000	5,70	ИС	ОЦК+Zr _x Al _y
AlNbVZr	-19,675	1,171	6,406	4,250	6,05	ТР (ОЦК)	ОЦК+Zr _x Al _y
AlTiVZr	-23,925	0,865	6,407	4,000	5,04	ИС	ОЦК+Zr _x Al _y

ТР* – однофазный твердый раствор; ИС* – интерметаллидные соединения

Совместный анализ термодинамического моделирования и рассчитанных феноменологических критериев выявил только две композиции, AlCrTiV и AlNbTiV, с предположительно однофазной структурой (таблица 1). Для обеих композиций расчетные фазовые диаграммы предсказывали значительную область гомогенности ОЦК фазы. Также, рассчитанные феноменологические параметры для

данных композиций удовлетворяли критериям ($20 < \Delta H_{смеш} < 5$ кДж/моль, $\Omega > 1,1$ и $\delta_r < 6,6\%$ [7,8], $KBЭ < 6,87$ [9]) формирования однофазного ОЦК твердого раствора. При этом, несмотря на более высокую плотность композиции AlNbTiV ($\rho = 5,47$ г/см³), значение средней разницы атомных радиусов, δ_r , для нее оказалось значительно меньше, чем для AlCrTiV, что могло свидетельствовать о большей склонности AlNbTiV к образованию однофазной структуры (таблица 1). Стоит отметить, что критерий «однофазности» был ведущим при определении композиции для проведения исследований, поэтому в настоящей работе была выбрана именно композиция AlNbTiV, в дальнейшем легированная Cr или Zr.

Термодинамическое моделирование композиций сплава AlNbTiV, легированных Cr или Zr, предсказывало формирование в них частиц вторых фаз, а именно фазы Лавеса и σ -фазы в сплавах с Cr (Рисунок 1а), и фаз Zr_xAl_y различной стехиометрии при введении Zr (Рисунок 1б).

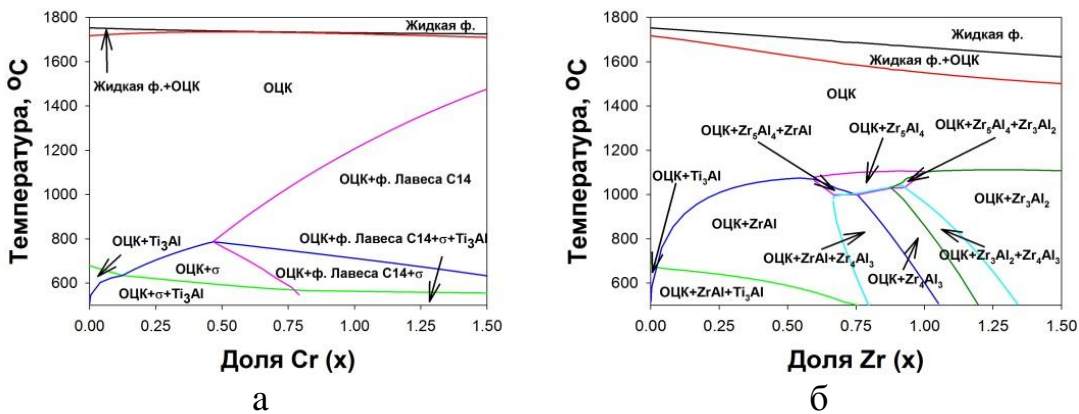


Рисунок 1 –
Квази-
бинарные
диаграммы
состояния
систем
AlNbTiV-Cr (а)
и AlNbTiV-Zr
(б)

Для разработки новых ВЭСов с перспективными свойствами, в частности, для высокотемпературных применений, необходимо контролировать выделение в них фаз Лавеса. С целью выявления параметров, позволяющих предсказывать фазы Лавеса в ВЭСах, мы сопоставили литературные данные по фазовому составу для около 140 ВЭСов с предсказываемыми с помощью таких параметров, как $\Delta S_{смеш}$, $\Delta H_{смеш}$, Ω , δ_r , $KBЭ$, e/a , $\Delta\chi_{Поллинг}$ и $\Delta\chi_{Аллен}$. Поиск велся при помощи построения различных зависимостей между данными параметрами. Среди этих зависимостей был выбран график $\delta_r - \Delta\chi_{Аллен}$, дающий наилучшее граничные условия для формирования фаз Лавеса в ВЭСах (Рисунок 2). Стоит отметить, что попытка использования параметра $\Delta\chi_{Поллинг}$ вместо $\Delta\chi_{Аллен}$ приводила к некорректным результатам. Было установлено, что образование фаз Лавеса ожидается, когда средняя разница атомных радиусов, $\delta_r > 5,0\%$ и средняя разность

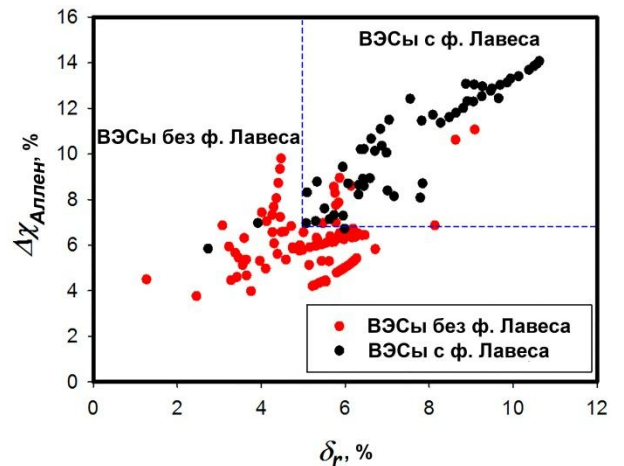


Рисунок 2 – Зависимость между параметрами δ_r и $\Delta\chi_{Аллен}$ для ВЭСов. Граничные условия для формирования фаз Лавеса в ВЭСах выделены пунктирными линиями

электроотрицательностей по Аллену, $\Delta\chi_{\text{Аллен}} > 7,0\%$ (Рисунок 2). Данный критерий позволяет предсказывать формирование фаз Лавеса в ВЭСах более точно, чем ранее разработанные критерии для твердых растворов или интерметаллидных соединений. Критерий способен корректно работать для ВЭСов, состоящих преимущественно из Al и элементов 4, 5 и 6 групп, образующих ОЦК структуры.

Таким образом, на основе результатов термодинамического моделирования и рассчитанных феноменологических критериев была определена композиция AlNbTiV с однофазной структурой, легирование которой Cr или Zr должно приводить к выделению фазы Лавеса и σ -фазы или фаз Zr_xAl_y различной стехиометрии, соответственно. Кроме того, разработан критерий $\delta_r > 5,0\%$ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}} > 7,0\%$, позволяющий достаточно точно предсказывать образование фаз Лавеса в ВЭСах.

В четвертой главе проведено исследование влияния химического состава сплавов Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr на структуру и ее стабильность при длительных высокотемпературных отжигах. Экспериментальное исследование фазового состава и микроструктуры показало, что сплав AlNbTiV в исходном состоянии имеет однофазную упорядоченную по типу В2 структуру (Рисунок 3).

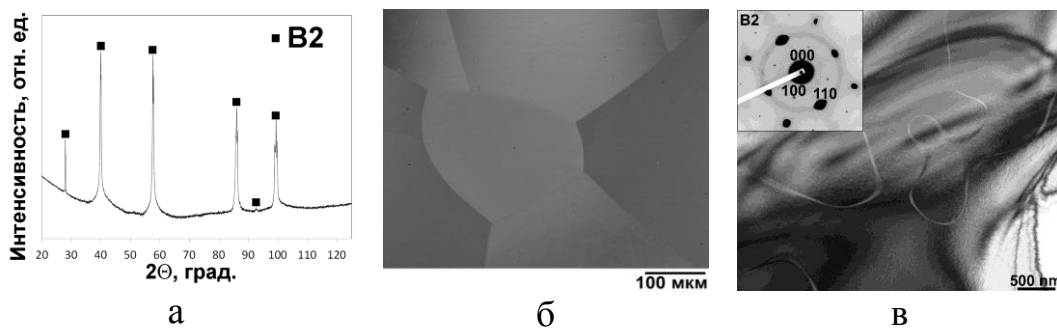


Рисунок 3 – Рентгенограмма (а), СЭМ (б) и ПЭМ (в) изображения сплава AlNbTiV в исходном состоянии

Легирование Cr в долях (x) до 0,5 не изменяет фазовый состав (Рисунки 4а, в), однако при $x = 1$ и 1,5 (Рисунки 4а, г) выделяется фаза Лавеса C14 типа Cr_2Nb , обогащенная Cr и Nb (#2 на Рисунке 4г). Cr приводит к практически линейному снижению степени упорядочения В2 фазы (Рисунок 4б).

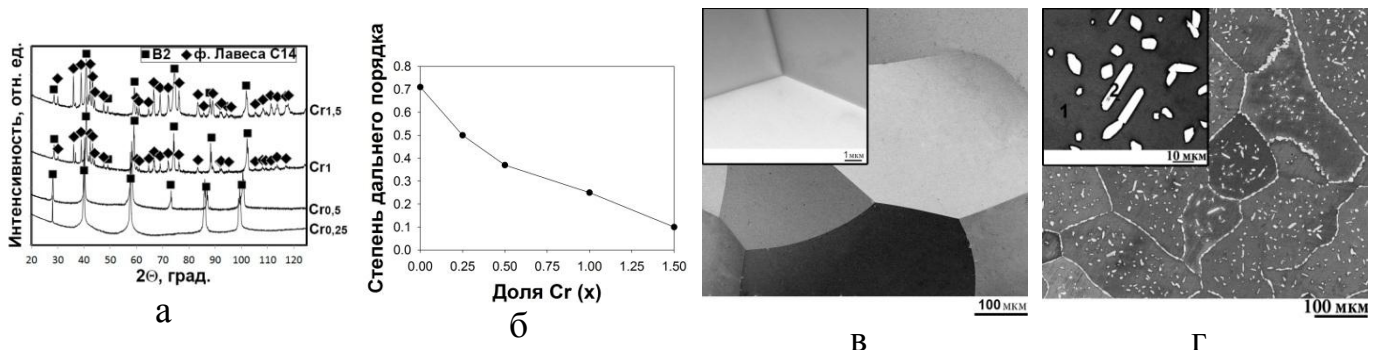


Рисунок 4 – Рентгенограмма сплавов $AlCr_xNbTiV$ ($x = 0,25; 0,5; 1; 1,5$) в гомогенизированном состоянии (а); зависимость степени дальнего порядка В2 фазы от содержания Cr (б); СЭМ-изображения микроструктуры сплавов $AlCr_xNbTiV$ ($x = 0,25$ (в); 1 (г)) в исходном состоянии

Объемная доля фазы Лавеса растет с увеличением содержания Cr от 13% в сплаве AlCrNbTiV до 35% в сплаве $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$.

Добавление Zr с долей $x = 0,25$ приводит к выделению (Рисунки 5а, в) фазы типа Zr_5Al_3 , обогащенной Zr и Al (#2 на Рисунке 5в). При большем ($x \geq 0,5$) содержании Zr отмечается формирование (Рисунки 5а, г) одновременно фазы типа Zr_5Al_3 (#2 на Рисунке 5г) и фазы Лавеса C14 типа ZrAlV , обогащенной Zr, Al и V (#3 на Рисунке 5г). Также, Zr резко снижает степень упорядочения B2 фазы при малых и средних долях с выходом на насыщение при дальнейшем росте содержания (Рисунок 5б). Объемная доля вторых фаз растет с увеличением доли Zr от 5% в сплаве $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ до 50% в сплаве $\text{AlNbTiVZr}_{1,5}$.

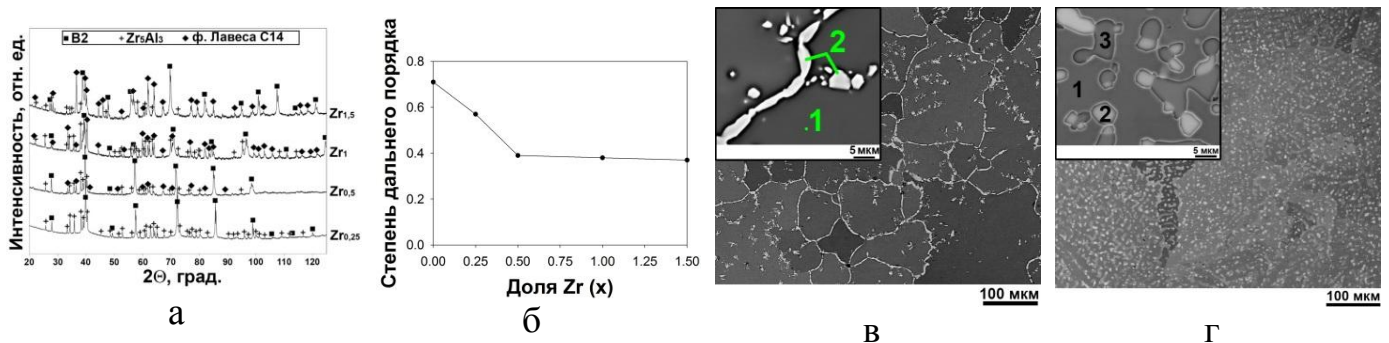


Рисунок 5 – Рентгенограмма сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0,25; 0,5; 1; 1,5$) в гомогенизированном состоянии (а); зависимость степени дальнего порядка B2 фазы от содержания Zr (б); СЭМ-изображения микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0,25$ (в); 1 (г)) в исходном состоянии

Исследование структурно-фазовой стабильности сплавов после отжига в течение 100 часов при $T = 800^\circ\text{C}$ или 1000°C выявило, что в сплавах AlNbTiV и $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0,25 \div 1,5$) выделяется σ -фаза типа Nb_2Al , а в сплавах AlCrNbTiV и $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$ также увеличивается объемная доля фазы Лавеса (Рисунки 6а-г). В свою очередь, в сплавах AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$) заметных изменений фазового состава и микроструктуры не наблюдается (Рисунки 6д, е).

Таким образом, сплав AlNbTiV имеет однофазную упорядоченную по типу B2 структуру. Легирование Cr или Zr приводит к (i) снижению степени дальнего порядка B2 фазы и (ii) выделению различных типов фаз: фазы Лавеса C14 в сплавах с Cr и фаз типа Zr_5Al_3 и Лавеса C14 при введении Zr. Также, установлено, что структура сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$) более стабильна при длительных высокотемпературных отжигах при $T = 800^\circ\text{C}$ или 1000°C , чем структура сплавов $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0 \div 1,5$), в которых отмечается выделение σ -фазы и увеличение объемной доли фазы Лавеса.

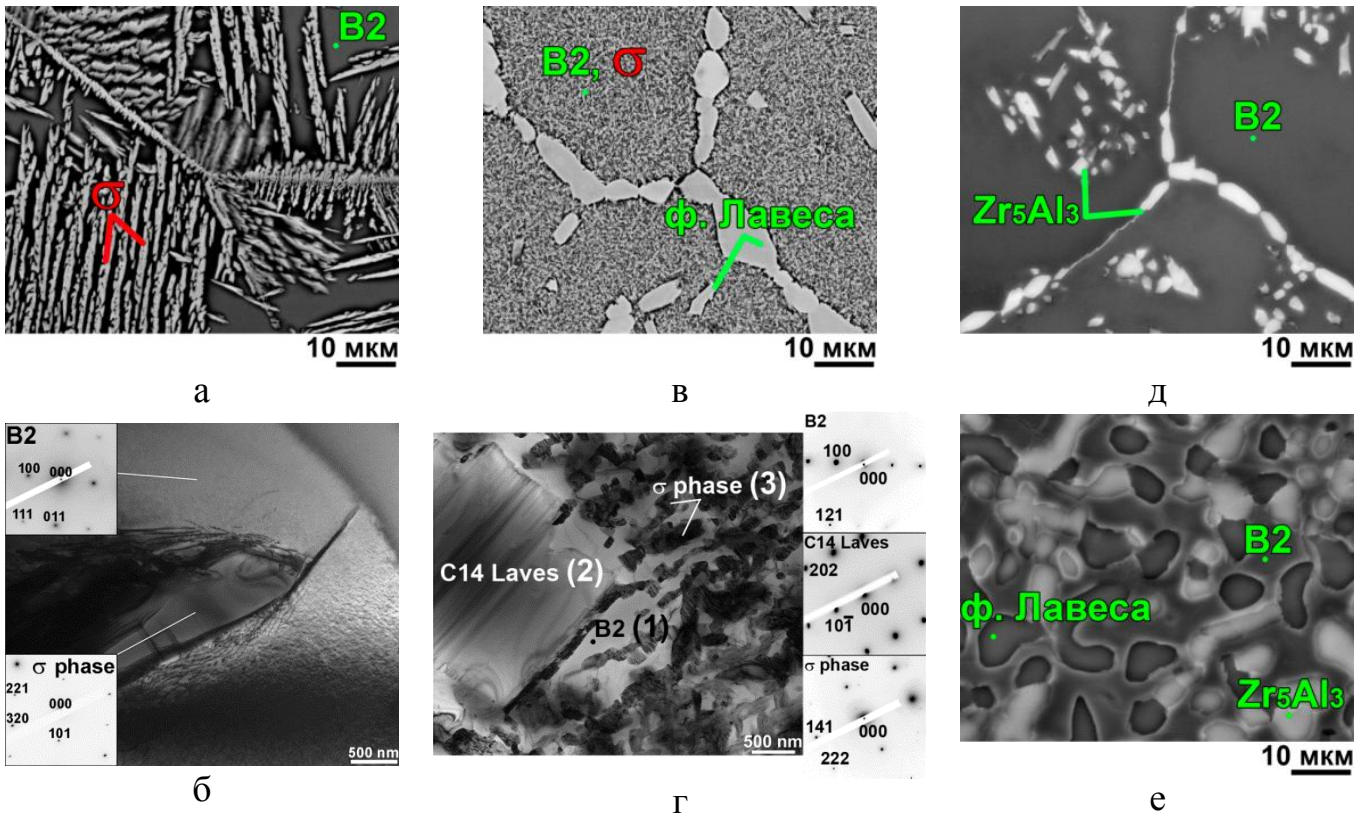


Рисунок 6 – Микроструктура сплавов AlNbTiV (а, б), AlCrNbTiV (в, г), AlNbTiVZr_{0,25} (д) и AlNbTiVZr (е) после отжига в течение 100 часов при 800°С

В пятой главе исследованы механические свойства сплавов Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr и эксплуатационные свойства композиции с наиболее оптимальным комплексом характеристик. Показано, что Cr или Zr повышают прочность сплава AlNbTiV при $T=22\div 600^{\circ}\text{C}$ от $1000\div 780$ МПа до $1700\div 1370$ МПа для сплава AlCr_{1,5}NbTiV (Рисунок 7а) или до $1550\div 1195$ МПа для AlNbTiVZr_{1,5} (Рисунок 7в). При $T = 800^{\circ}\text{C}$ Cr приводит к росту предела текучести от 560 МПа для сплава AlNbTiV до 970 МПа для сплава AlCr_{1,5}NbTiV (Рисунок 7а), тогда как в Zr-содержащих сплавах максимальный предел текучести (855 МПа) имеет сплав AlNbTiVZr_{0,25} (Рисунок 7в). При $T = 1000^{\circ}\text{C}$ прочность всех сплавов резко снижается до $60\div 100$ МПа (Рисунки 7а, в). Проведенный анализ показал, что Cr или Zr могут повышать прочность за счет твердорастворного упрочнения и образования частиц вторых фаз, а сложная зависимость прочности от содержания легирующего элемента, в частности, при 800°C , может быть связана с изменением степени упорядочения B2 фазы.

Установлено, что Cr снижает пластичность при $T = 22\div 600^{\circ}\text{C}$ с $6\div 14\%$ в сплаве AlNbTiV до $0\div 0,8\%$ в сплаве AlCr_{1,5}NbTiV (Рисунок 7б). В тоже время, Zr в долях (х) до 0,5 и при $T = 22^{\circ}\text{C}$ повышает пластичность (Рисунок 7г). Так, сплав AlNbTiVZr_{0,5} может быть продеформирован до 50% относительной деформации без разрушения, что, вероятно, обусловлено разупорядочением матричной B2 фазы (Рисунок 7г). Однако при $T = 600^{\circ}\text{C}$ пластичность Zr-содержащих сплавов снижается. При $T = 800^{\circ}\text{C}$ и 1000°C сплавы AlNbTiV, AlCr_хNbTiV и AlNbTiVZr_х ($x = 0,25\div 1,5$) оказываются пластичными (Рисунки 7б, г). Одной из причин сниженной, по сравнению с Zr-содержащими сплавами, пластичности сплавов AlCr_хNbTiV ($x =$

0,25; 0,5) при комнатной температуре могут быть более высокие значения $KBЭ$. Кроме того, на пластичность как сплавов $AlCr_xNbTiV$, так и $AlNbTiVZr_x$ заметное влияние оказывают частицы вторых фаз и, вероятно, степень упорядочения $B2$ фазы.

Выявлено, что исследуемые композиции сплавов имеют более высокую удельную прочность при $T \leq 800^\circ C$, чем применяемые, в частности, для изготовления компонентов газовых турбин (лопаток, колец и дисков) для указанного интервала температур, железохромоникелевые сплавы ЭП718 и ЭК2 и никелевые суперсплавы Inconel 706, Inconel 718, Nimonic 80A и Mar-M247. При этом наиболее высокий удельный предел текучести (> 150 кПа*м³/кг) при $T = 800^\circ C$ продемонстрировали сплавы $AlCr_{0,25}NbTiV$, $AlCrNbTiV$, $AlCr_{1,5}NbTiV$ и $AlNbTiVZr_{0,25}$ (Рисунок 8).

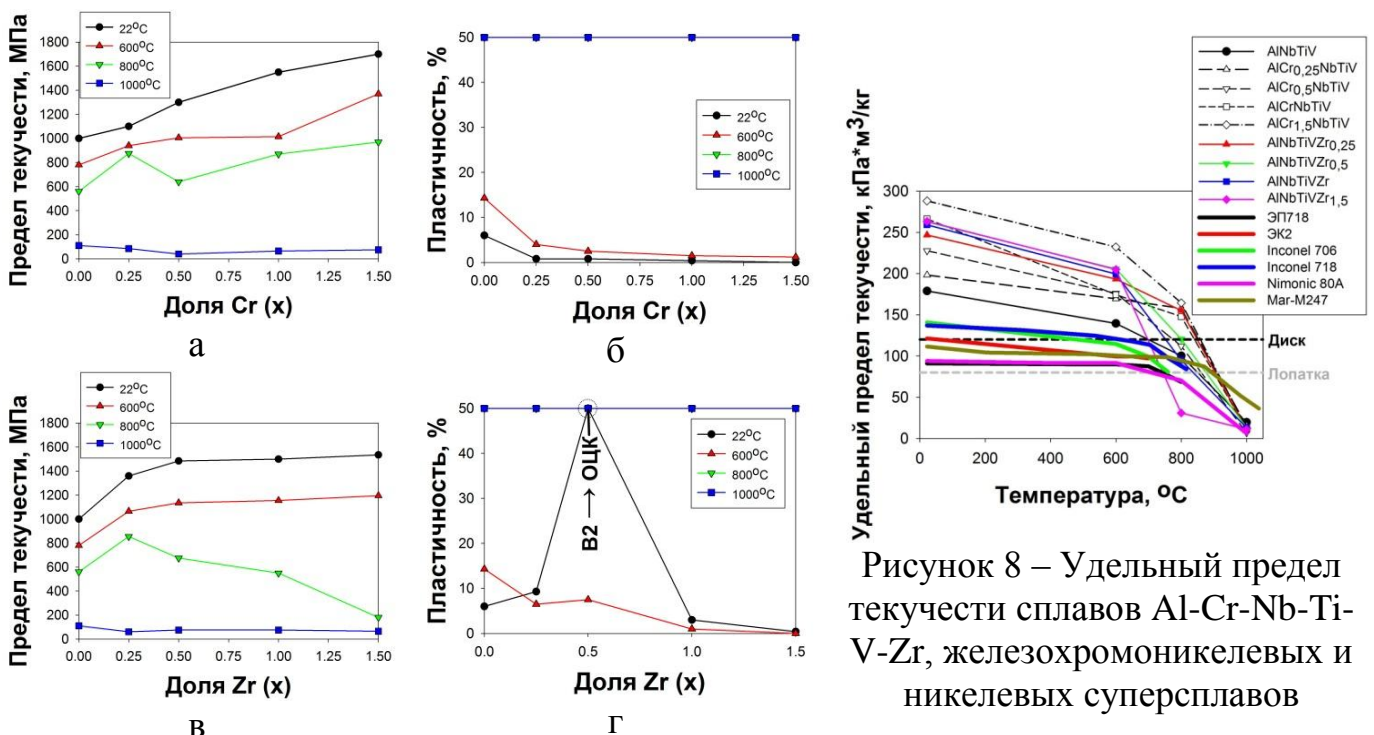


Рисунок 7 – Механические свойства сплавов $AlCr_xNbTiV$ (а, б) и $AlNbTiVZr_x$ (в, г) ($x = 0 \div 1,5$) в исходном состоянии

Рисунок 8 – Удельный предел текучести сплавов $Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr$, железохромоникелевых и никелевых суперсплавов

Проведено исследование влияния отжигов при 800 или 1000°C в течение 100 часов на механические свойства сплавов $AlNbTiV$, $AlCr_xNbTiV$ и $AlNbTiVZr_x$ ($x = 0,25 \div 1,5$) (Рисунок 9). Выявлено, что отжижки сплава $AlNbTiV$ увеличивают микротвердость и прочность, при этом снижая пластичность (Рисунки 9а-в). В сплавах $AlCr_xNbTiV$ ($x = 0,25 \div 1,5$) отжижки приводят к росту микротвердости и охрупчиванию (Рисунки 9а, в). В свою очередь, сплавы $AlNbTiVZr_x$ ($x = 0,25 \div 1,5$) после отжигов демонстрируют сравнимые с исходным состоянием микротвердость и прочность, но несколько пониженную пластичность (Рисунки 9б, в).

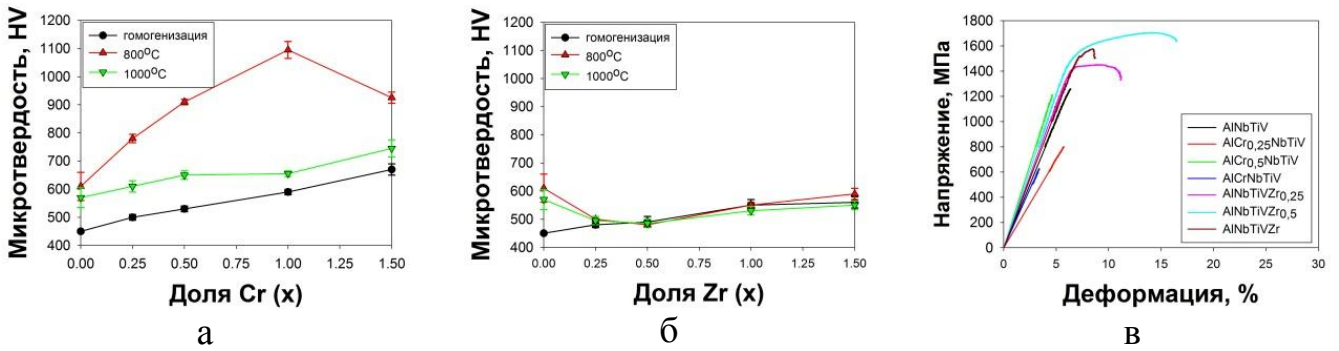


Рисунок 9 – Микротвердость (а, б) и механические свойства при $T = 22^{\circ}\text{C}$ (в) сплавов $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ (а, в) и AlNbTiVZr_x (б, в) ($x = 0 \div 1,5$) после отжигов при 800°C или 1000°C

Таким образом, на основании исследований механических свойств и структурно-фазовой стабильности была определена композиция $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ с оптимальным комплексом свойств, а именно с высокой удельной прочностью $T \leq 800^{\circ}\text{C}$ и относительно стабильными при длительных высокотемпературных отжигах структурой и свойствами.

Исследование сопротивления окислению сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ показало, что прирост массы (Δm) после испытаний при $600, 700, 800^{\circ}\text{C}$ в течение 100 часов и 900°C в течение 50 часов составил 7,2, 38,1, 107,5 и 225,5 $\text{мг}/\text{см}^2$, соответственно (Рисунок 10а). По величине прироста массы разработанный

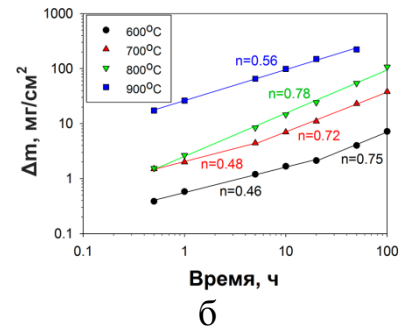
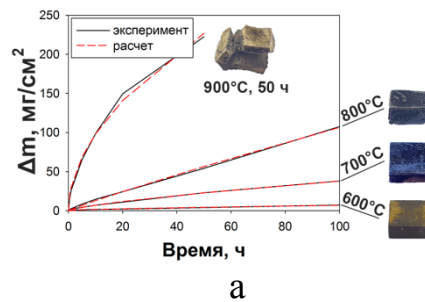


Рисунок 10 - Прирост массы (Δm) от времени на линейной (а) и логарифмической (б) шкалах и внешний вид образцов сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ после выдержки при $T = 600, 700, 800^{\circ}\text{C}$ в течение 100 часов и при $T = 900^{\circ}\text{C}$ в течение 50 часов

сплав значительно уступает никелевым суперсплавам и алюминидам титана, но может быть сравнен со сплавами, имеющими в своем составе V (таблица 2). Для изучения механизмов окисления зависимости прироста массы от времени были проанализированы в соответствии с уравнением:

$$\Delta m = kt^n,$$

где Δm – прирост массы, k – константа роста оксидного слоя, t – время и n – временная константа. Было установлено, что при $600 \div 700^{\circ}\text{C}$ наблюдается двухстадийная кинетика окисления (Рисунок 10б). В течение

Таблица 2 – Сравнение прироста массы (в $\text{мг}/\text{см}^2$) сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ и различных сплавов при 800°C

Сплав	Δm , $\text{мг}/\text{см}^2$
$\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$	107,5
Ti-35,5V-14,6Cr-0,32Si-0,11C	90
Ti-42Al-8V-(2-4)Mo	92,3
Ti-48Al-2Cr-2Nb	0,9
Inconel 690	0,1

первой стадии (0÷20 ч при 600°C и 0÷5 ч при 700°C) окисление развивалось медленно и $n = 0,46 \div 0,48$. В свою очередь, на второй стадии (20÷100 ч при 600°C и 5÷100 ч при 700°C) отмечался резкий рост скорости окисления ($n = 0,75 \div 0,72$). Это могло означать, что после периода окисления в соответствии с параболическим законом, на второй стадии наблюдался эффект схожий со скалыванием. Детальное исследование позволило установить, что скалывание при $T = 600^\circ\text{C}$ вызвано растрескиванием оксидного слоя, которое, возможно, было связано с изменением фазового состава поверхности. Так, согласно рентгеноструктурному анализу, на начальной стадии окисления формировались оксиды VO_2 и TiO_2 , а с увеличением времени испытания начинали появляться оксиды V_2O_5 , Nb_2O_5 , и TiNb_2O_7 . Микроструктурные исследования выявили, что ванадиевые оксиды располагались преимущественно на границе раздела газ-оксидный слой в виде оксидных стержней. Такая морфология оксидов, вероятно, способствовала облегченному проникновению кислорода внутрь материала, что приводило к образованию оксидов Nb_2O_5 , и TiNb_2O_7 на границе оксидный слой-металл, способных, в свою очередь, вызывать сильные растягивающие напряжения и приводить к отслоению оксидного слоя, тем самым активируя нежелательную реакцию окисления газ-металл. В свою очередь, при 700°C скалывание могло быть следствием частичного испарения оксида V_2O_5 , что подтверждалось уменьшением интенсивности и количества дифракционных максимумов на рентгенограмме сплава, по сравнению с $T = 600^\circ\text{C}$. При 800°C окисление было практически линейным ($n = 0,92$). Основной причиной интенсивного окисления были поры, которые служили местами ускоренной диффузии кислорода вглубь металла и возникали вследствие испарения ванадиевых оксидов, а также формирование с самого начала окисления сложных, не образующих защитных пленок оксидов TiNb_2O_7 , AlNbO_4 и $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$. Аналогичные механизмы окисления, но в более ускоренной манере, действовали, вероятно, и при 900°C, что привело к разрушению образца после 50 часов испытания.

По результатам исследования сопротивления ползучести сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ были определены значения предела ползучести, $\sigma_{0,2/100}^{600^\circ\text{C}} \approx 556$ МПа, и удельного предела ползучести, $\sigma_{0,2/100}^{600^\circ\text{C}}/\rho \approx 100$ кПа*м³/кг. Данные величины были сопоставлены с железохромоникелевыми и никелевыми суперсплавами, жаропрочными титановыми сплавами и $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, орто- Ti_2AlNb , $\gamma\text{-TiAl}$ сплавами (Рисунок 12). Обнаружено, что предел ползучести сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ при $T = 600^\circ\text{C}$ превышает пределы ползучести известных отечественных и зарубежных жаропрочных титановых сплавов и $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, орто- Ti_2AlNb , $\gamma\text{-TiAl}$ сплавов (Рисунок 12а), а также многих железохромоникелевых и никелевых суперсплавов, таких как ЭИ961, ЭП517, ЭП768, ЭП866, ЭИ69, ЭП700, IN601, IN617, IN X-750 и Nimonic 81 (Рисунок 12б). В свою очередь, величины пределов ползучести сплавов ЭК2, ЭП718, IN706 и IN718 оказываются заметно выше (Рисунок 12б). Однако, принимая во внимание значения удельных пределов текучести, сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ показывает некоторое превосходство над этими сплавами и вплотную приближается по данному параметру к $\gamma\text{-TiAl}$ сплавам (Рисунки 12в, г).

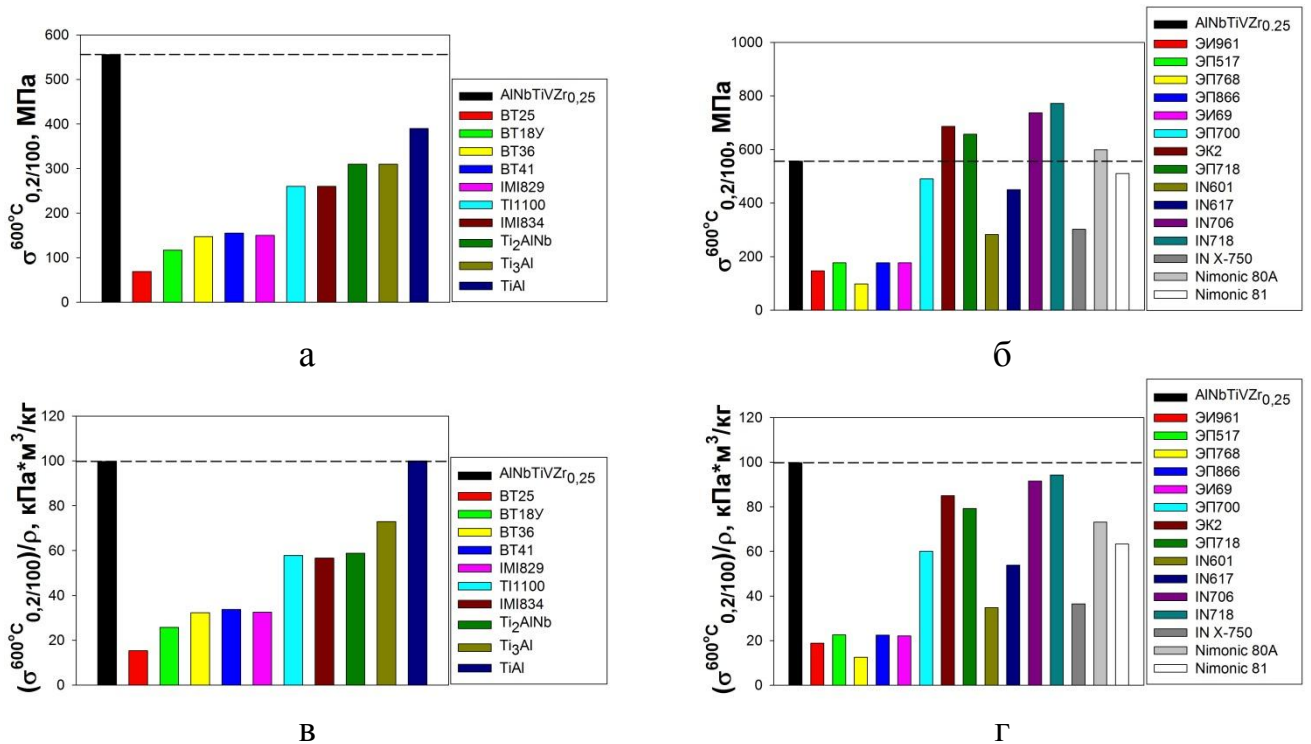


Рисунок 12 – Сравнение пределов ползучести, $\sigma_{0,2/100}^{600^\circ\text{C}}$ (а, б), и удельных пределов ползучести, $\sigma_{0,2/100}^{600^\circ\text{C}}/\rho$ (в, г), сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ и железохромоникелевых и никелевых суперсплавов, жаропрочных титановых сплавов, $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, орто- Ti_2AlNb и $\gamma\text{-TiAl}$ сплавов

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1) Используя программный продукт Thermo-Calc и базу данных для высокоэнтропийных сплавов, а также такие феноменологические параметры, как энтальпия смешения, $\Delta H_{\text{смеш}}$, термодинамический параметр Ω , средняя разница атомных радиусов, δ_r , концентрация валентных электронов, $KBЭ$, определена эквиатомная композиция AlNbTiV , для которой прогнозируется формирование однофазного твердого раствора. Смоделированы диаграммы состояния сплавов AlNbTiV-Cr и AlNbTiV-Zr , предсказывающие образование фазы Лавеса и σ -фазы при легировании Cr и различных алюминидов циркония при добавлении Zr.

2) Исследована возможность прогнозирования фаз Лавеса в высокоэнтропийных сплавах посредством различных феноменологических параметров. На основании полученных данных разработан критерий формирования фаз Лавеса в ВЭСах. Образование фаз Лавеса предсказывается, когда средняя разность атомных радиусов, $\delta_r > 5,0\%$ и средняя разность электроотрицательностей по Аллену, $\Delta\chi_{\text{Аллен}} > 7,0\%$. Критерий способен корректно работать для ВЭСов, состоящих преимущественно из Al и элементов 4÷6 групп.

3) Рентгеноструктурным анализом и методами электронной микроскопии исследованы структура и фазовый состав сплавов AlNbTiV , $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ и AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$). Показано, что сплав AlNbTiV в исходном состоянии имеет однофазную упорядоченную по типу B2 структуру. Легирование Cr или Zr

приводит к (i) уменьшению степени дальнего порядка В2 фазы и (ii) образованию фазы Лавеса C14 типа Cr_2Nb в сплавах $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 1; 1,5$); фазы Zr_5Al_3 в сплаве $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$; фаз Zr_5Al_3 и Лавеса C14 типа ZrAlV в сплавах AlNbTiVZr_x ($x = 0,5 \div 1,5$).

4) Изучено влияние длительных отжигов в течение 100 часов при температурах 800 и 1000°C на структурно-фазовую стабильность сплавов AlNbTiV , $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ и AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$). Установлено, что отжиг сплавов AlNbTiV и $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0,25 \div 1,5$) приводит к выделению σ -фазы и увеличению объемной доли частиц фазы Лавеса в сплавах AlCrNbTiV и $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$. В свою очередь, в сплавах AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$) заметных изменений в структуре не наблюдается.

5) Посредством механических испытаний на одноосное сжатие изучены прочностные свойства сплавов AlNbTiV , $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ и AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$). Показано, что Cr повышает прочность при $T = 22 \div 800^\circ\text{C}$ от 1000 ÷ 560 МПа для сплава AlNbTiV до 1700 ÷ 970 МПа для сплава $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$. В случае Zr-содержащих сплавов, наиболее прочным при 22°C и 600°C оказывается сплав $\text{AlNbTiVZr}_{1,5}$, тогда как при $T = 800^\circ\text{C}$ максимальный предел текучести (855 МПа) имеет сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$. Cr или Zr повышают прочность вследствие твердорастворного упрочнения и выделения частиц вторых фаз, а усложнение зависимости прочности от содержания легирующего элемента, в частности, при $T = 800^\circ\text{C}$, может быть связано с изменением степени упорядочения В2 фазы.

6) Исследованы характеристики пластичности сплавов AlNbTiV , $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ и AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$). Установлено, что Cr снижает пластичность при $T < 800^\circ\text{C}$. Пластичность Zr-содержащих сплавов меняется немонотонно, возрастая до 50% в сплаве $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ при $T = 22^\circ\text{C}$ и снижаясь с дальнейшим увеличением концентрации Zr или температуры до 600°C. При $T \geq 800^\circ\text{C}$ все сплавы оказываются пластичными.

7) Исследовано влияние длительных отжигов в течение 100 часов при температурах 800 или 1000°C на механические свойства сплавов AlNbTiV , $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ и AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$). Показано, что отжики сплава AlNbTiV увеличивают микротвердость и прочность, при этом снижая пластичность. В сплавах $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0,25 \div 1,5$) отжики приводят к росту микротвердости и охрупчиванию. В свою очередь, сплавы AlNbTiVZr_x ($x = 0,25 \div 1,5$) после отжигов демонстрируют сравнимые с исходным состоянием микротвердость и прочность, но несколько пониженную пластичность.

8) По совокупности полученных данных по механическим свойствам исследованных сплавов и их структурно-фазовой стабильности при длительных отжиге разработан сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$, который имеет удельные предел текучести при температурах вплоть до 800°C ($\text{УПТ}_{800^\circ\text{C}} = 154 \text{ кПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$) и предел ползучести при $T = 600^\circ\text{C}$ ($\sigma_{0,2/100}^{600^\circ\text{C}}/\rho \approx 100 \text{ кПа} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$). Данные величины превосходят механические свойства промышленных железохромоникелевых, никелевых и титановых сплавов, применяемых до температуры 600 ÷ 700°C. Сопоставление с титановыми интерметаллидными сплавами выявило превышение по этим характеристикам у сплавов на основе $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ и орто- Ti_2AlNb и равенство с сплавами на основе $\gamma\text{-TiAl}$. По величине прироста массы разработанный сплав

заметно уступает никелевым суперсплавам и γ -TiAl, но может быть сравнен со сплавами, имеющими в своем составе V.

Основные публикации по теме диссертационной работы

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Yurchenko N.Y. Structure and mechanical properties of the $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys / N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, D.V. Skibin, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 652, – P. 266 – 280; 0,9375 п.л. / 0,28125 п.л.; Scopus, Web of Science.
2. Yurchenko N.Y. An $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$ high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility / N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, V.S. Sokolovsky, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 161, – P. 136 – 139; 0,25 п.л. / 0,1 п.л.; Scopus, Web of Science.
3. Yurchenko N.Y. Effect of Al content on structure and mechanical properties of the $\text{Al}_x\text{CrNbTiVZr}$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 1$) high-entropy alloys / N.Y. Yurchenko, N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Materials Characterization*. – 2016. – Vol. 121, – P. 125 – 134; 0,625 п.л. / 0,3125 п.л.; Scopus, Web of Science.
4. Yurchenko N. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys / N. Yurchenko, N. Stepanov, G. Salishchev // *Materials Science and Technology*. – 2017. – Vol. 33 (1), – P. 17 – 22; 0,375 п.л. / 0,1875 п.л.; Scopus, Web of Science.
5. Yurchenko N.Y. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0-1.5$) high-entropy alloys / N.Y. Yurchenko, N.D. Stepanov, S.V. Zherebtsov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Materials Science and Engineering A*. – 2017. – Vol. 704, – P. 82 – 90; 0,5625 п.л. / 0,28125 п.л.; Scopus, Web of Science.
6. Yurchenko N.Y. Structure and hardness of B2 ordered refractory $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$ high entropy alloy after high-pressure torsion / N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, A.O. Gridneva, S.V. Zherebtsov, Y.V. Ivanisenko, G.A. Salishchev // *Materials Science and Engineering A*. – 2018. – Vol. 716, – P. 308 – 315; 0,5 п.л. / 0,15 п.л.; Scopus, Web of Science.
7. Yurchenko N.Y. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys / N.Y. Yurchenko, N.D. Stepanov, A.O. Gridneva, M.V. Mishunin, G.A. Salishchev, S.V. Zherebtsov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 757, – P. 403 – 414; 0,75 п.л. / 0,375 п.л.; Scopus, Web of Science.
8. Yurchenko N. Oxidation Behavior of Refractory $\text{AlNbTiVZr}_{0.25}$ High-Entropy Alloy / N. Yurchenko, E. Panina, S. Zherebtsov, G. Salishchev, N. Stepanov // *Materials*. – 2018. – Vol. 11 (12), 2526; 0,9375 п.л. / 0,5625 п.л.; Scopus, Web of Science.

Патент РФ на изобретение:

9. Жаропрочный высокоэнтروпийный сплав: пат. 2631066 Рос. Федерация: МПК⁵¹ C23C / Г.А. Салищев, Н.Д. Степанов, Н.Ю. Юрченко, С.В. Астафуров; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»). – № 2016142321; заявл. 27.10.2016; опубл. 18.09.2017, Бюл. № 26. – 9 с.; 0,5625 п.л. / 0,225 п.л.

Другие публикации:

10. Юрченко Н.Ю. Исследование влияния хрома на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов системы AlNbTiVCr_x ($x = 0; 0.5; 1; 1.5$) / Н.Ю. Юрченко, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев // Сб. мат. VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 10-13 ноября 2015 г., г. Москва, Россия: Изд-во ИМЕТ РАН, 2015. – С.420; 0,0625 п.л. / 0,0375 п.л.

11. Юрченко Н.Ю. Исследование структуры, механических свойств и термической стабильности высокоэнтропийного сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$ / Н.Ю. Юрченко, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев // Сб. мат. Второго междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы», 1-4 июня 2016 г., г. Сочи, Россия: Изд-во Интерконтактнаука, 2016. – С. 33 – 34; 0,125 п.л. / 0,075 п.л.
12. Yurchenko N. A Novel Non-Equiatomic $\text{Ti}_{40}\text{Nb}_{20}\text{Cr}_{20}\text{V}_{10}\text{Al}_{10}$ High-Entropy Alloy With Attractive Mechanical Properties / N. Yurchenko, N. Stepanov, G. Salishchev // ICHEM 2016, Program and Abstracts, 2016. – P.65-66; 0,125 п.л. / 0,075 п.л.
13. Yurchenko N.Yu. Light-weight refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys / N.D. Stepanov, N.Yu. Yurchenko, G.A. Salishchev // IMRC 2017, General Program, 2017. – P. 200; 0,0625 п.л. / 0,025 п.л.
14. Юрченко Н.Ю. Структура и механические свойства легких жаропрочных высокоэнтропийных сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0-1.5$) / Н.Ю. Юрченко, Н.Д. Степанов, Г.А. Салищев // Сб. трудов IX-ой Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (ПРОСТ 2018), 24-26 апреля 2018 г., г. Москва, Россия: Изд-во ООО «Студио-Принт», 2018. – С. 19; 0,0625 п.л. / 0,0375 п.л.
15. Yurchenko N.Yu. Refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high entropy alloys: phase stability, oxidation and creep resistance / N.D. Stepanov, N.Yu. Yurchenko, G.A. Salishchev // ICHEM, Proceedings. – P. 118; 0,0625 п.л. / 0,025 п.л.
16. Yurchenko N.Yu. A new refractory high-entropy alloy with high specific strength and cold workability / N.Yu. Yurchenko, N.D. Stepanov, E.S. Panina, S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev // ICHEM, Proceedings. – P. 120; 0,0625 п.л. / 0,01875 п.л.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 122. P. 448–511.
2. Senkov O.N. et al. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. 2010. Vol. 18, № 9. P. 1758–1765.
3. Senkov O.N. et al. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys // Intermetallics. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 19, № 5. P. 698–706.
4. Senkov O.N. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis // Acta Mater. 2013. Vol. 61, № 5. P. 1545–1557.
5. Senkov O.N. et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2013. Vol. 565. P. 51–62.
6. Senkov O.N., Senkova S. V., Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2014. Vol. 68. P. 214–228.
7. Zhang Y. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys // Adv. Eng. Mater. 2008. Vol. 10, № 6. P. 534–538.
8. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2012. Vol. 132, № 2–3. P. 233–238.
9. Guo S. et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, № 10.