

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

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Структура и механические свойства сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25;$
 $0.5; 1$)**

Выпускная квалификационная работа
обучающейся по направлению подготовки
28.03.03 Наноматериалы
очной формы обучения группы 07001313
Гридневой Анастасии Олеговны

Научный руководитель
д.т.н., проф. Салищев Г. А.

БЕЛГОРОД 2017

Содержание

Введение.....	4
1. Обзор литературы.....	5
1.1 Высокоэнтропийные сплавы и их свойства.....	5
1.2 Наблюдаемые фазы в ВЭСх.....	10
1.3 Фазы Лавеса.....	12
Цель и задачи исследования:.....	19
1. Изучить структуру сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$) в исходном состоянии;.....	19
2. Изучить механические свойства сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5$; 1) при одноосном сжатии в интервале 22-800°C;.....	19
3. Изучить изменение фазового состава сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25$; 0.5; 1) после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800 в течение 24 и 100 часов.....	19
2. Материалы и методики исследования.....	20
2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов.....	20
2.2 Методика проведения отжига.....	20
2.3 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям.....	21
2.4 Методика измерения микротвердости по Виккерсу.....	21
2.5 Методика проведения испытаний на одноосное сжатие.....	22
2.6 Методика проведения рентгеноструктурного анализа.....	22
2.7 Растровая электронная микроскопия.....	22
2.8 Просвечивающая электронная микроскопия.....	22
2.9 Определение объёмной доли фаз.....	23
2.10 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих.....	24

2.11 Техника безопасности и охрана труда.....	24
3. Результаты и их обсуждение.....	26
3.1 Исследование исходной структуры сплава AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$).....	26
3.2 Исследование микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов.....	27
3.3 Исследование механических свойств сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) при одноосном сжатии при температурах 22°C , 600°C и 800°C	30
3.4 Исследование микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после длительного отжига при температурах 800 и 1000°C в течение 100 часов.....	32
3.5 Исследование микротвердости по Виккерсу сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800°C в течение 24 и 100 часов.....	38
Выводы.....	40
Список использованных источников.....	42

Введение

В последнее время 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. 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 содержания Zr на структуру и механические свойства высокоэнтропийных сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$), а также исследована фазовая стабильность сплавов при высокотемпературном воздействии.

1. Обзор литературы

1.1 Высокоэнтروпийные сплавы и их свойства

Впервые высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) были представлены в 2004 году [1, 2]. ВЭСы представляют собой класс металлических соединений с комбинацией нескольких основных элементов (не менее пяти), смешанных в приблизительно равных пропорциях.

Особенности высокоэнтропийных сплавов [3]:

- высокая энтропия смешения;
- замедленная диффузия;
- искажения кристаллической решетки;
- эффект перемешивания.

При электронной концентрации в высокоэнтропийных сплавах до 4 эл/ат формируется твердый раствор на базе ГПУ решетки. При электронной концентрации 4.25-7.2 эл/ат образуется только твердый раствор на базе ОЦК решетки или несколько твердых растворов на основе ОЦК решетки. В переходной зоне от 7.3 до 8.3 эл/ат наблюдается формирование двухфазных твердых растворов на основе ОЦК и ГЦК решеток в различной пропорции. И лишь при электронной концентрации выше 8.4 эл/ат формируется твердый раствор на основе ГЦК решетки.

Значительным отличием разработки ВЭСов является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составляющих элементов имеют равную вероятность занять тот или иной узел кристаллической решетки. Комбинирование составляющих элементов приводит к искажениям кристаллической решетки, что сказывается на структуре и свойствах получаемых сплавов. Рост числа составляющих элементов может сопровождаться заметными изменениями структуры.

Потенциальная энергия между узлами кристаллической решетки

изменяется из-за разнородности атомов. Нормированное значение энергии активации диффузии элементов в разных матрицах значительно выше, чем в чистых металлах, а это явный признак замедленной диффузии в высокоэнтропийных системах. Атомы стремятся занять положение с минимальной свободной энергией, поэтому, чем больше изменения потенциальной энергии, при которых увеличиваются потенциальный барьер и энергия активации диффузии, тем более вероятен захват атомов ловушками и, как следствие, ниже коэффициент диффузии.

Низкими значениями коэффициентов диффузии атомов в многокомпонентных системах обусловлены такие их свойства, как медленный рост зерен, прочность при высокой температуре, формирование наноструктур и наноразмерных выделений [4].

Исследование физико-механических характеристик высокоэнтропийных сплавов показало, что в большинстве случаев при электронной концентрации в области 5.4-7.0 эл/ат такие сплавы обладают пониженной пластичностью при $T = 22^{\circ}\text{C}$, однако для всех высокоэнтропийных сплавов отмечаются высокие характеристики жаропрочности [5].

Механические свойства сильно зависят от состава сплава и микроструктуры. Композиция устанавливает упругие свойства и атомные взаимодействия, которые диктуют поведение дислокаций. Состав также определяет присутствующие фазы и их объемные доли. Даже при фиксированном составе и содержании фаз свойства могут резко меняться, изменяя размер, форму и распределение фаз. Наконец, дефекты являются критическими микроструктурными компонентами, которые играют важную роль в механических свойствах. Атомные дефекты включают вакансии, дислокации и границы зерен, а микроскопические или макроскопические дефекты включают 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.

Твердость сплава $Al_xCoCrCuFeNi$ увеличивается с содержанием Al от 0.4 до 0.9 из-за перехода от однофазной структуры ГЦК к ОЦК -ГЦК, а затем к однофазному ОЦК [6]. Аналогичное поведение показано для сплавов $Al_xCoCrFeNi$ в условиях литья и гомогенизации [7]. Первоначально обнаруженные методом рентгеновской дифракции в виде однофазных структур ОЦК, содержат тонкие смеси ОЦК и В2-фаз [8]. Эти фазы имеют сходные параметры решетки и часто когерентны. Высокая плотность между фазами ОЦК и В2 может способствовать высокой твердости сплавов, содержащих Al. Возрастающая твердость с увеличением объемной доли фаз ОЦК - В2 также сообщается для других сплавов [9]. Увеличение объемной доли других интерметаллических фаз, таких как s, фаза Лавеса C14 или C15 в ГЦК или ОЦК–ГЦК значительно увеличивает твердость [10]. Одно из интересных и полезных свойств ВЭСов – возможность регулирования структуры сплава за счет введения микродобавок. Такие ВЭСы можно получить на базе переходных систем, например, системы Al–Co–Cr–Cu–Fe–Ni. Так, есть работы, в которых исследовали влияние микродобавок алюминия на микроструктуру ВЭСа $(Co_{20}Cr_{20}Cu_{20}Fe_{20}Ni_{20})_{100-x}Al_x$ (% ат.). ВЭС с содержанием алюминия $x = 0 - 0.3\%$ (ат.) имели ГЦК структуру, для сплавов с концентрацией алюминия $x = 2.8-3.0\%$ (ат.) характерна ОЦК структура. Данное свойство ВЭСов в свою очередь позволяет регулировать их механические свойства, не прибегая к использованию сложных режимов термической обработки.

Данные о твердости тугоплавких металлов приведены в работах [11, 12,

13, 14]. Величины твердости по Виккерсу варьируются от 3.0 ГПа для NbTiV₂Zr [15] до 5.8 ГПа для AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr [16].

При исследовании ВЭСа FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0,5}, модуль упругости и твердость достигали максимальных значений 11.3 и 18.71 ГПа соответственно. Следует отметить, что после отжига при 900°C твердость снижается на 12% [17].

При изучении механических свойств высокоэнтропийного сплава AlCrCuNiFeCo, подвергнутого интенсивной пластической деформации, было обнаружено улучшение его прочностных характеристик после высокотемпературной обработки (всестороннейковки), по сравнению с характеристиками этого сплава в литом состоянии при комнатной температуре [18].

Сообщается об испытаниях на сжатие для многих сплавов [19, 20, 21, 22]. Почти все сплавы включают CoCrFeNi; Обычно используются элементы Al, Cu и Ti; Mo, Nd, Si, V, Y, Zn и Zr добавляются нечасто. Сжатые 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 σ и фазу Лавеса. Фаза B2 редко сообщается в исследованиях сжатия, хотя большинство сплавов имеют B2-образующие элементы. Учитывая результаты в работах [19, 21], вполне вероятно, что многие сплавы, изученные при сжатии, также могут иметь присутствующую B2 фазу. Предел прочности при сжатии может быть очень высоким в сплавах со значительными объемными фракциями ОЦК и / или B2-фаз и находится в диапазоне от 1300 до 2400 МПа со значениями, достигающими 3300 МПа.

При изучении механических свойств сплавов CrMnFeCoNi и CrFeCoNi, подвергавшихся растяжению в диапазоне температур от -196 до 1000°C, выявлена их высокая пластичность при комнатной температуре. Так,

пластичность и твердость при снижении температуры повышались, при этом предел прочности возрастал практически вдвое, а относительное удлинение до разрушения - в 1.5 раза (до 60%) [23].

Наилучшие механические характеристики показал сплав $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$: предел текучести – 2.26 ГПа, прочность на разрыв – 3.14 ГПа, пластическая деформация – 23.3% [24].

Сравнив механические свойства сплава AlCoCrFeNi при разных температурах, показали, что он обладает превосходными механическими характеристиками как при комнатной, так и при криогенной температурах. Обнаружено увеличение пределов текучести и прочности соответственно на 29.7 и 19.9% при снижении температуры от 298 до 77 К [25].

ВЭС обладают превосходными усталостными характеристиками, и это, вероятно, в первую очередь связано с замечательными механическими свойствами при растяжении. Таким образом, ВЭСы можно рассматривать в качестве перспективных материалов для использования в областях, где усталостные характеристики имеют важное значение.

Свойства сплава TaNbHfZrTi исследованы в диапазоне от 296 до 1473К. Обнаружены три температурных интервала с разными механизмами деформации [26]:

- в области 296-873 К деформационное упрочнение не зависит от температуры; наблюдаются деформация двойникованием, образование полосы сдвига (673-873 К), высокий предел текучести (929 МПа), сильное деформационное упрочнение (3360 МПа);
- при 1073 К формируются очень мелкие равноосные зерна по границам деформированных зерен, отсутствует деформация двойникованием;
- в области 1273 - 1473К резко снижается деформирующее напряжение, отсутствуют трещины, во время деформации протекают процессы рекристаллизации.

Таким образом, при рассмотрении механических свойств ВЭСов установлен ряд любопытных эффектов, увеличение пределов прочности и

текучести при низких температурах; также обнаружены высокие значения пластичности, предела текучести, прочности на разрыв при комнатной температуре, высокая удельная прочность при повышенных температурах, высокие усталостные характеристики.

1.2 Наблюдаемые фазы в ВЭСах

На сегодняшний день в высокоэнтропийных сплавах наиболее распространенными фазами являются: неупорядоченные ГЦК (встречается 465 раз в 410 сплавах) и ОЦК (встречается 357 раз в 306 сплавах) фазы, затем по упорядоченным фазам идет В2 фаза (177 случаев появления в 175 сплавах), S фаза (60 случаев появления в 60 сплавах) и гексагональная фаза Лавеса C14 (встречается 50 раз в 50 сплавах). Фаза ГПУ выделяется только у 7 сплавов. Общее количество раз, когда фаза ГЦК появляется в микроструктуре, нормированная на количество раз ОЦК, ГЦК или ГП фазы, составляет 56%. Фазы ОЦК несколько реже (43%), а фазы ГП составляют 1% случаев ОЦК, ГЦК или ГП. Встречаются однофазные ГЦК сплавы: CoCrFeMnNi [27], CoCr_xFeNi [28], Al_xCoCrFeNi [29], CoCrCuFeNi [30] и CoCrCuFeMnNi [31]. Кристаллическая структура ГЦК в этих сплавах также представляется под влиянием высоких атомных долей ГЦК стабилизирующих элементов такие как Co, Cu, Mn и Ni, а также небольшая разность атомных радиусов между легирующими элементами. Сплав CoCrFeMnNi считается прототипом однофазной ГЦК фазы, однако в нем обнаруживаются три дополнительные фазы, после отжиг при 723 К после тяжелой пластической деформации [27].

Около 45% однофазных сплавов ОЦК относятся к жаропрочным ВЭСам, хотя это семейство сплавов содержит только 7% сплавов от общего числа ВЭСов. Оставшиеся 55% однофазных сплавов ОЦК представляют собой переходные металлы 3d группы. Сплавы содержат Al, Cr и Fe,

некоторые также содержат жаропрочные элементы Si, Ti и ОЦК [32]. Все эти элементы являются стабилизаторами ОЦК фазы в сталях.

Все дулексные (ОЦК и ГЦК) сплавы относятся к 3d переходным металлам. Дулексная структура в этих сплавах формируется при определенных комбинации ГЦК и стабилизирующих элементов ОЦК. Почти все дулексные сплавы содержат более 10 ат.% Al. Те, у кого меньше количества Al или без него обогащены Cr, Ti и / или V.

Общие интерметаллидные фазы включают B2 (встречающуюся в 175 сплавах), S (в 60 сплавов) и гексагональная фаза Лавеса C14 (в 50 сплавов). Фазы Лавеса также имеют кубическую форму - C15, который менее распространен, однако тоже встречается в ВЭСах.

Фаза B2 обычно появляется с фазой ОЦК, и фаза L1₂ обычно видна с фазой ГЦК. Фазы B2 и L1₂ находятся в сплавах, которые содержат Al. S-фаза всегда образуется в 3d сплавах переходных металлов, которые обычно содержат Co, Cr и / или V, Fe и Ni. Фазы Лавеса встречаются, в основном, в 3d переходных металлах с несколькими жаропрочными элементами. Сплавы с фазой Лавеса всегда имеют Cr и (Nb или Ti) и обычно имеют Co, Fe и Ni. Формирование данной фазы поддерживается из-за большой разницы в размерах атомов.

Другие кристаллические структуры, сообщаемые для ВЭСов (Рисунок 1): A5 (b-Sn); A9 (графит); Al₂ (a-Mn); B2 (ClCs, AlNi); C14 (гексагональная фаза Лавеса) (MgZn₂, Fe₂Ti); C15 (кубическая фаза Лавеса) (Cu₂Mg); C16 (Al₂Cu); D0₂ (BiF₃, Li₂MgSn); D0₁₁ (Ni₃Si); D0₂₂ (Al₃Ti); D0₂₄ (Ni₃Ti); D2_b (Mn₁₂Th, AlFe₃Zr); D8₅ (Fe₇W₆, Co-Mo₁₁Fe-Mo); D8_m (W₅Si₃, Mo₅Si₃); E9₃ (Fe₃W₃C, Fe-Ti); L1₀ (AuCu); L1₂ (AuCu₃) и L2₁ (AlCu₂Mn).

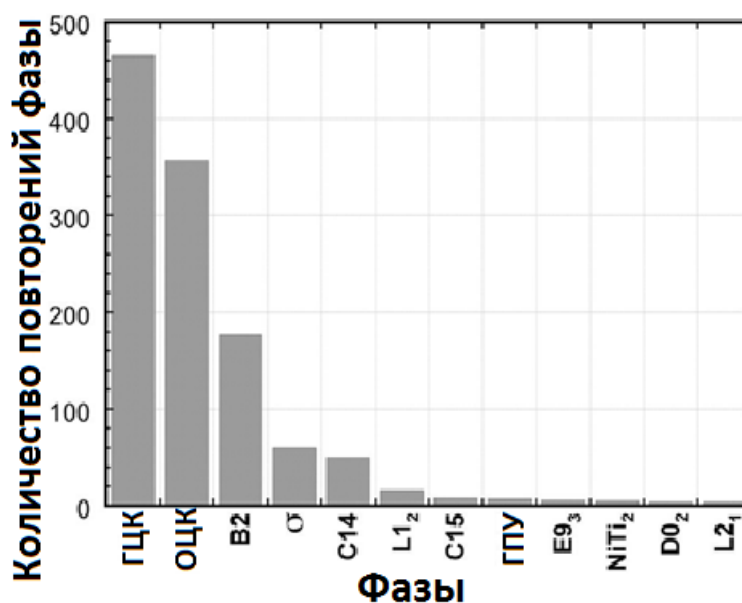


Рисунок 1 – Количество повторений фаз, которые встречаются в ВЭСax [32]

Микроструктуры твердого раствора являются наиболее часто сообщаемыми (48% от всех зарегистрированных микроструктур), и 66 сплавов (10%) только имеют интерметаллидные фазы. Твердорастворные сплавы чаще всего однофазные: 648 отчетов включают 213 однофазных сплавов (33%), 294 отчетов 2- фазные (45%), 105 3-фазных сплавов (16%), 21% 4-фазных сплавов, 8% 5-фазных сплавов и только 2% 6-фазных сплавов.

1.3 Фазы Лавеса

Фазы Лавеса - представляют собой большую группу интерметаллических соединений (химические соединения двух или нескольких металлов между собой), в которой насчитывается более 1400 бинарных и тройных соединений, из которых по опубликованным данным, известно не менее 293 двойных фаз Лавеса [33]. Интерметаллиды образуются в результате взаимодействия компонентов при сплавлении, конденсации из пара, а также при реакциях в твердом состоянии вследствие взаимной диффузии, при распаде пересыщенного твердого раствора одного металла в другом, в результате интенсивной пластичной деформации при механическом

сплавлении. Фазы Лавеса принадлежат к слоистым интерметаллическим соединениям [34]. Для фаз Лавеса характерно стехиометрическое соотношение AB_2 . Одним из основополагающих факторов для образования интерметаллического соединения по типу фаз Лавеса, обладающих тремя видами структур:

- C14;
- C15;
- C36.

Образование плотноупакованных структур, к которым относятся фазы Лавеса, [35] контролируется различными кристаллохимическими и кристаллогеометрическими факторами [36], такими как:

- электроотрицательность;
- размерный фактор;
- электронная концентрация;
- число валентных электронов атомов А и В.

Особое внимание следует уделить влиянию размерного фактора на условия существования фаз Лавеса.

Соединения состава AB_2 (например, $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$) - обычно образуются при определенном соотношении атомных радиусов компонентов $R_A/R_B = 1.1 - 1.3$ и обладают узкими областями гомогенности. Интересно отметить, что расстояния между атомами одного сорта А - А или В - В в этих фазах обычно даже несколько меньшие, чем в кристаллах соответствующих химических элементов. На рисунке 2 приведена гистограмма распределения числа фаз Лавеса от параметра 1.225 (R_A/R_B).

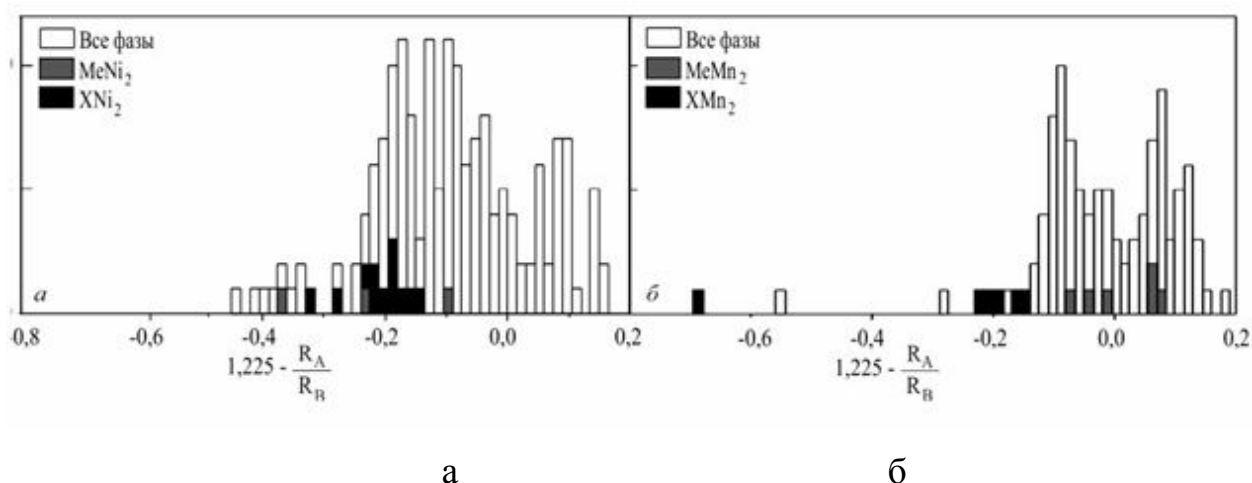


Рисунок 2 – Гистограмма распределения числа фаз Лавеса от параметра 1.225 (R_A/R_B): а–со структурой C15 (Me – Ca, Sc, Y; X – лантаноиды);

б–со структурой C14 (Me–Sc, Ti, Zr, Nb, Hf, Ta; X–лантаноиды и Th)

[37]

Структура фазы C14 имеет гексагональную решетку с 12 атомами в ячейке, фаза Лавеса C15 обладает кубической структурой с 24 атомами на ячейку, а фаза Лавеса C36 имеет гексагональную решетку с 24 атомами в ячейке. Идеальное соотношение атомных радиусов компонентов R_A/R_B в фазах Лавеса равно 1.225 и это соотношение должно быть принято, как идеальное для образования структур C14, C15 и C36. Это является необходимым условием геометрического фактора при максимальном заполнении пространства, когда атомы сорта А касаются друг друга, а атомы В находятся в контакте между собой. Как на самом деле это условие выполняется в фазах Лавеса со структурами C14 и C15, отражается на распределении числа фаз от параметра 1.225 (R_A/R_B). Этот параметр характеризует величину отклонения размеров атомов от идеального соотношения при образовании соединений. Приведенное на рисунок 1б, распределение занимает область значений от -0.2 до +0.2 и имеет вид, близкий к бимодальному с минимумом в области нуля.

Это позволяет утверждать, что часть соединений с фазами Лавеса C14 имеет значения размерного фактора, превышающее идеальное соотношение,

а часть меньше этого значения. При этом среднее значение параметра по всему распределению также близко к нулю. Поскольку размерный фактор является одним из определяющих при образовании фаз Лавеса [37], поэтому 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 [38].

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, на которых фазы Лавеса образуются в результате перитектической реакции (рисунок 3). 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 3). 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.

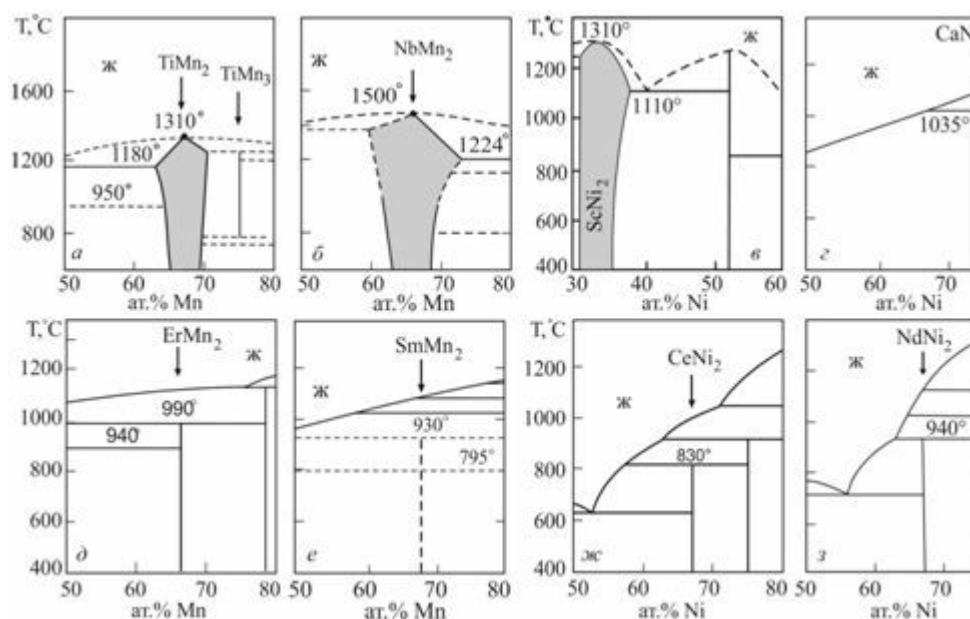


Рисунок 3 – Диаграммы состояния систем с фазами Лавеса: Ti–Mn; Nb–Mn; Sc–Ni; Ca–Ni; Er–Mn; Sm–Mn; Ce–Ni; Nd–Ni [38]

Так, например, в структуре фаз Лавеса MgCu_2 атомы Mg образуют подрешетку со структурой типа алмаза. Атомы Cu расположены в пустотах (порах) этой подрешетки, образуя тетраэдры; центры этих тетраэдров совпадают с центрами тетраэдрических пор подрешетки атомов Mg. Соединения вершин соседних тетраэдров позволяет представить расположение атомов непрерывной вязью тетраэдров по всему кристаллу, что справедливо для всех типов фаз Лавеса (рисунок 4).

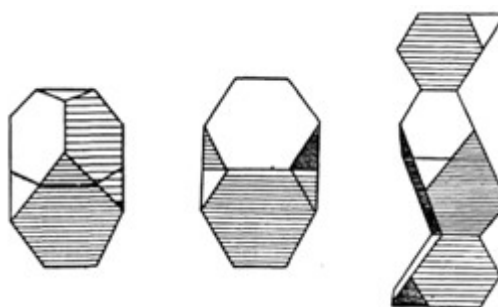


Рисунок 4 – Структурные типы фаз Лавеса в полиэдрах, соответствующих MgCu_2 , MgZn_2 , MgNi_2

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 4). Эта диаграмма позволяет изучить поведение данного элемента в сплаве при помощи двух эллипсов: внутреннего с размерами полуосей $\pm 8\%$, ± 0.2 и внешнего с размерами полуосей $\pm 15\%$, ± 0.4 с центром в месте нахождения элемента, выбранного за основной. Длины этих полуосей соответствуют критериям правил Юм-Розери (ряд правил, которые определяют способность химического элемента растворяться в металле с образованием твёрдого раствора). 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 ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$) со средней растворимостью: элементы от этих систем находятся в области между двумя эллипсами или вблизи второго внешнего эллипса на диаграмме Даркена-Гури (рисунок 4, 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 5, а,б) и растворимость лантаноидов в Mn коррелируют.

На рисунке 5 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 5, б), с никелем данный металл образует соединение со структурой C15, с заметной областью гомогенности (3÷4% ат.)

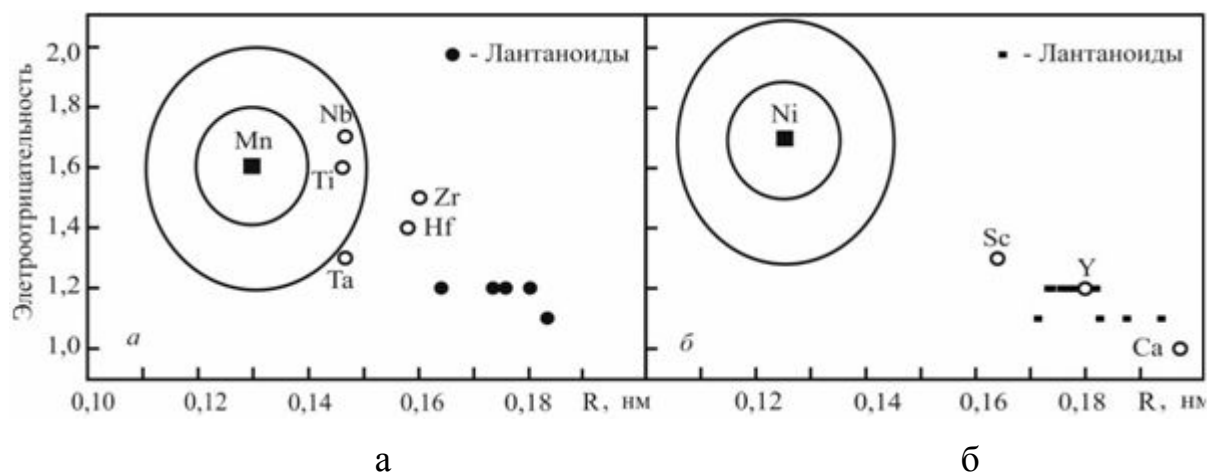


Рисунок 5 – Диаграммы Даркена-Гури для фаз Лавеса: а–со структурой C14 на основе Мпс центром в Mn; б–со структурой C15 на основе Ni с центром в Ni

Цель и задачи исследования:

Исследование влияния содержания Zr на структуру и механические свойства сплава AlNbTiV

1. Изучить структуру сплавов AlNbTiVZr_x (x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1) в исходном состоянии;
2. Изучить механические свойства сплавов AlNbTiVZr_x (x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1) при одноосном сжатии в интервале 22-800°C;
3. Изучить изменение фазового состава сплавов AlNbTiVZr_x (x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1) после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800 в течение 24 и 100 часов.
- 4.

2. Материалы и методики исследования

2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов сплавов

Сплавы AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$) были получены посредством электродугового переплава легирующих элементов с чистотой 99.9 ат.% в атмосфере аргона внутри водоохлаждаемой медной кюветы. Химический состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Обозначение и номинальный состав сплавов в ат.%

Обозначение	Al	Nb	Ti	V	Zr
AlNbTiV	25,0	25,0	25,0	25,0	-
AlNbTiVZr _{0.1}	24,4	24,4	24,4	24,4	2,4
AlNbTiVZr _{0.25}	23,5	23,5	23,5	23,5	5,9
AlNbTiVZr _{0.5}	22,2	22,2	22,2	22,2	11,1
AlNbTiVZr	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

2.2 Методика проведения отжига

Из литых заготовок сплавов были вырезаны образцы размером $6 \times 4 \times 4$ мм³, которые помещались в кварцевую трубку с вакуумом 10^{-2} торр и выдерживались в печи Nabertherm в течение 24 часов при $T=1200^\circ\text{C}$. Затем следовало охлаждение на воздухе. После выдерживали образцы при T 800°C и 1000°C в течение 100 часов.

2.3 Методика пробоподготовки образцов к металлографическим исследованиям

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

2.4 Методика измерения микротвердости по Виккерсу.

Метод измерения микротвердости по Виккерсу заключается во внедрении алмазной четырехгранной пирамидки с углом при вершине 136° (индентора) в исследуемый образец, перпендикулярно его поверхности и измерении сопротивления образца деформации. В ходе испытания подбирается нагрузка (300Н) и время внедрения индентора (15 секунд). Измерение микротвердости производилось на цифровом микротвердомере Micro Vickers Hardness Tester digital auto turret (model 402 MVD). Плоскопараллельный образец помещается на столик, затем выбирается место для внедрения индентора, причем, чистота выбранной поверхности от видимых дефектов играет большую роль в точности определения численных значений твердости. Затем наносится отпечаток с заданной величиной нагрузки 3Н (HV 0.3) и временем выдержки 15 сек. Диагонали полученного отпечатка измеряются и усредняются, и на их основе подсчитываются значения твердости HV (МПа). Количество отпечатков на одном образце должно быть в пределах от 15 до 20, для того чтобы в результате последующей статистической обработки полученные результаты были наиболее близки к истинным, с уменьшением погрешности доверительного интервала.

2.5 Методика проведения испытаний на одноосное сжатие

Механические испытания на сжатие образцов сплавов проводили согласно ГОСТ 8817-82 «Металлы. Метод испытания на осадку». Для испытания были использованы образцы размером $6 \times 4 \times 4$ мм³. Деформацию осуществляли по схеме одноосного сжатия с помощью универсальной гидравлической испытательной машины для статических испытаний Instron 300LX при температурах 22°C, 600°C, 800°C и скорости деформации 10⁻⁴с⁻¹.

2.6 Методика проведения рентгеноструктурного анализа

Рентгеноструктурный дифрактометр Rigaku Ultima-IV был использован для идентификации кристаллической структуры. Съемку проводили с использованием излучения CuK_α в диапазоне углов от 25 до 125°.

2.7 Растровая электронная микроскопия

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

2.8 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования тонкой структуры использовали просвечивающей электронный микроскоп JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и

оснащенный приставкой для локального химического анализа. Для изготовления фольг на просвечивающий электронный микроскоп из исследуемых образцов были вырезаны тонкие пластины толщиной 300 мкм. После механической шлифовки до толщины 90-100 мкм, фольги утонялись на приборе «Dimpling model 200» фирмы «Fischione» до толщины 30-40 мкм. Далее образцы помещались под ионную пушку «Ion Milling model 1010» фирмы «Fischione», где, под определенными углами наклона и при их вращении на 360°, осуществлялось финальное утонение фольги ионным пучком. До образования отверстия образец утонялся под углом наклона 11°, после - 9°, в течении 20-30 мин. Напряжение и ток ионного пучка во время подготовки образцов составляли 5 кВ и 5 мкА соответственно.

2.9 Определение объёмной доли фаз

Объемная доля пор и структурных составляющих определялась согласно ГОСТ Р ИСО 9042-2011 ручным методом с использованием точечной измерительной сетки. Метод заключается в наложении точечной сетки на данную количество полей исследуемой поверхности, подсчете числа точек сетки, находящихся в структурной составляющей. и последующем вычислении ее объемной доли. Объемная доля вычислялось по формуле:

$$V_v = \bar{P} \cdot p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_p(i) \quad (2)$$

где n – количество исследованных полей; $\bar{P} \cdot p$ – среднее арифметическое значение $P_p(i)$;

$P_p(i) = \frac{P_i}{P_t}$ – доля точек сетки, находящихся в рассматриваемой структурной составляющей на i -м поле; P_i – подсчет точек на i -м поле; P_t – полное число точек сетки.

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

Для определения среднего размера зерен/структурных элементов был использован метод подсчета пересечений границ, который состоит в подсчете зерен/структурных элементов, пересеченных отрезком прямой и определении среднего условного диаметра. Для того чтобы провести статистический анализ. Прежде всего, необходимо определиться с количеством измерений. Обычно количество измерений колеблется в пределах 300...500. Для определения среднего размера зерен/структурных элементов на изображениях, полученных при помощи растрового электронного микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии. Было посчитано количество пересечений границ зерен/структурных элементов с проведенными секущими линиями. На основании данных результатов был оценен средний размер зерен/структурных элементов по формуле (3):

$$D_{cp}=L/N \quad (3),$$

где L – длина секущей линии (мм); N – количество пересечений границ зерен с секущей линией.

2.11 Техника безопасности и охрана труда

Охрана труда и техника безопасности представляет собой целый комплекс мероприятий, которые разработаны и направлены на обеспечение безопасности здоровья работников на рабочих местах в рабочее время при выполнении своих обязанностей, при работе с оборудованием.

Работать в лаборатории необходимо в халате, защищая одежду и кожу от попадания и разъедания реактивами. Рабочее место следует поддерживать в чистоте, не загромождать его посудой и побочными вещами. Студентам запрещается работать в лаборатории без присутствия преподавателя или лаборанта, а также в неустановленное время без разрешения преподавателя.

При неисправности в работе электроприбора (например, подсветка в микроскопе) необходимо обратиться к преподавателю. Чинить самостоятельно приборы запрещается.

3. Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование исходной структуры сплава AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$)

На рисунке 6 представлена рентгенограмма сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$). На рентгенограмме сплава AlNbTiV виден ряд высокоинтенсивных брэгговских пиков от фазы B2 (таблица 2). В сплавах $\text{AlNbTiVZr}_{0.1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0.25}$ две фазы: B2 и фаза типа Zr_5Al_3 . А в сплавах $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$ и AlNbTiVZr три фазы: B2 и фаза типа Zr_5Al_3 фаза Лавеса C14 ZrAlV

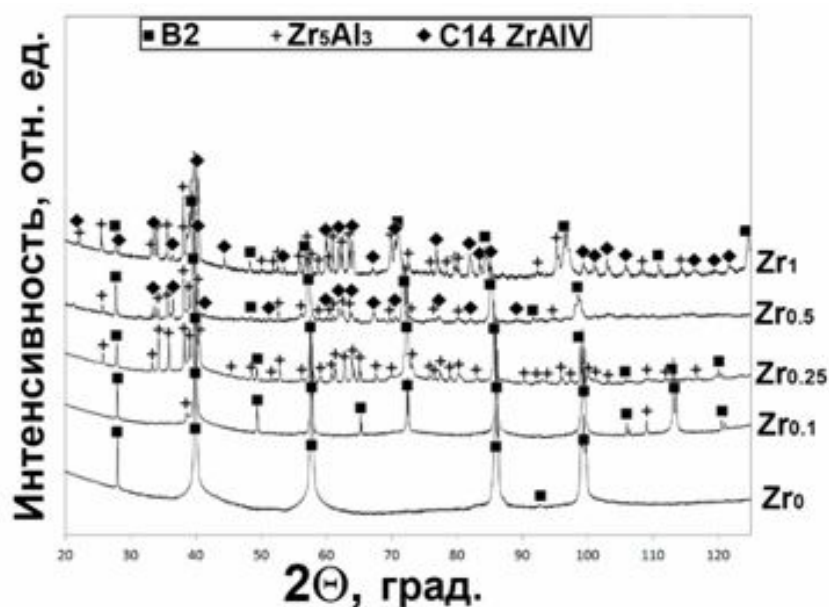


Рисунок 6 – Рентгенограмма сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0.1; 0.25; 0.5; 1$)
в исходном состоянии

Таблица 2

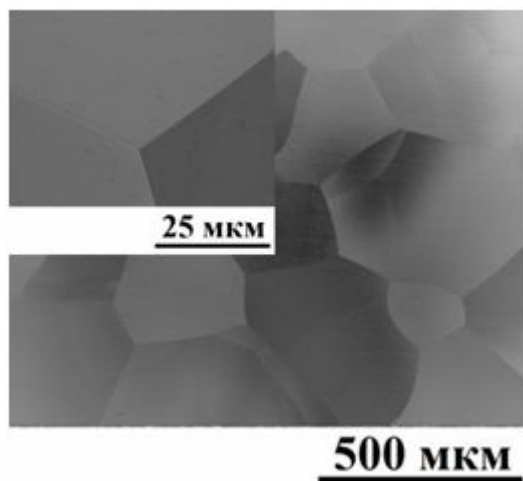
Параметры решетки составных фаз сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0; 0.1; 0.25; 0.5;$
1) после отжига при 1200°C в течение 24 часов.

Фаза	Параметр решетки, нм		
	B2	Фаза типа Zr_5Al_3	Фаза Лавеса C14 типа ZrAlV
Сплав			
$\text{AlNbTiV} (\text{Zr}_0)$	$a = 0.3190 \pm 0.0005$	-	-
$\text{AlNbTiVZr}_{0.1} (\text{Zr}_{0.1})$	$a = 0.3196 \pm 0.0002$	$a = 0.8015 \pm 0.0005, c = 0.5122 \pm 0.0002$	-
$\text{AlNbTiVZr}_{0.25} (\text{Zr}_{0.25})$	$a = 0.3203 \pm 0.0003$	$a = 0.7996 \pm 0.0002, c = 0.5374 \pm 0.0004$	-
$\text{AlNbTiVZr}_{0.5} (\text{Zr}_{0.5})$	$a = 0.3218 \pm 0.0003$	$a = 0.8021 \pm 0.0003, c = 0.5411 \pm 0.0002$	$a = 0.5338 \pm 0.0004, c = 0.8727 \pm 0.0003$
$\text{AlNbTiVZr} (\text{Zr}_1)$	$a = 0.3250 \pm 0.0012$	$a = 0.8029 \pm 0.0002, c = 0.5403 \pm 0.0002$	$a = 0.5332 \pm 0.0003, c = 0.8741 \pm 0.0002$

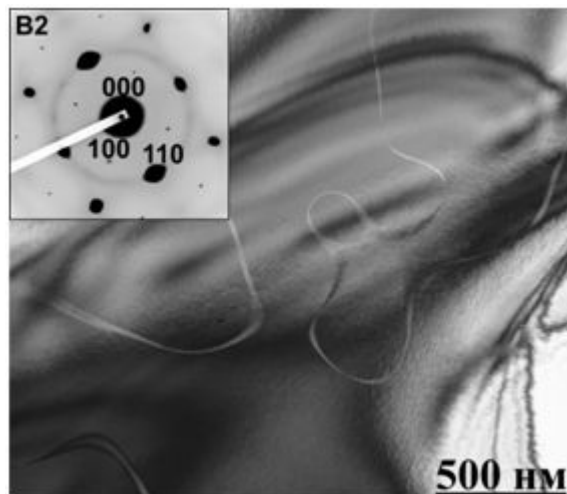
3.2 Исследование микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов

На рисунке 7 представлены микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжига при температуре 1200°C в течении 24 часов. Из рисунка 7а видно, что сплав AlNbTiV имеет однофазную крупнозернистую структуру, представленную B2 фазой. Химический состав приведен в таблица 3. В свою очередь, в сплаве $\text{AlNbTiVZr}_{0.1}$ образуются мелкие частицы второй фазы, обогащенной Al и Zr. Они встречаются по границам зерен матричной фазы. В сплаве $\text{AlNbTiVZr}_{0.25}$ (рисунок 7в) частицы фазы типа Zr_5Al_3 значительно укрупняются и увеличивают объемную долю с 1,5% до 12%. Они расположены, как вдоль зерна, так и в виде дискретной сети внутри зерен матрицы. А сплавы $\text{AlNbTiVZr}_{0.5}$ (рисунок 7г) и AlNbTiVZr (рисунок 7д) имеют уже трехфазную структуру после отжига: матрицу – B2 фазу, частицы типа Zr_5Al_3 , и частицы фазы Лавеса C14 ZrAlV . С увеличением

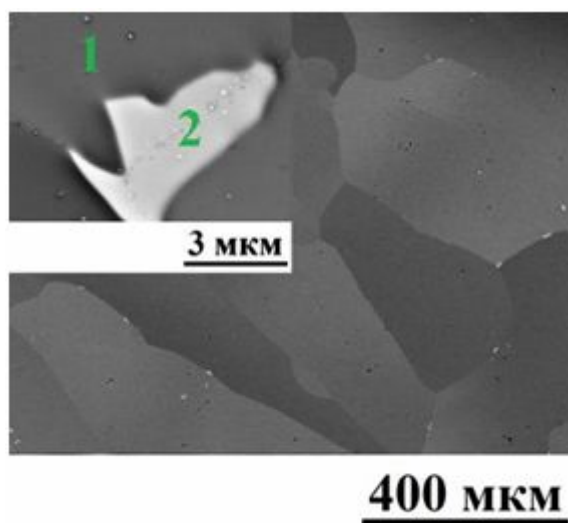
содержания циркония происходит укрупнение частиц и изменение их объемной доли (таблица 3). В сплавах частицы фазы $ZrAlV$ находятся преимущественно по границам зерен матрицы, рядом с ними, как правило, располагаются частицы фазы типа Zr_5Al_3 ; и те, и другие наблюдаются внутри матричной B2 фазы.



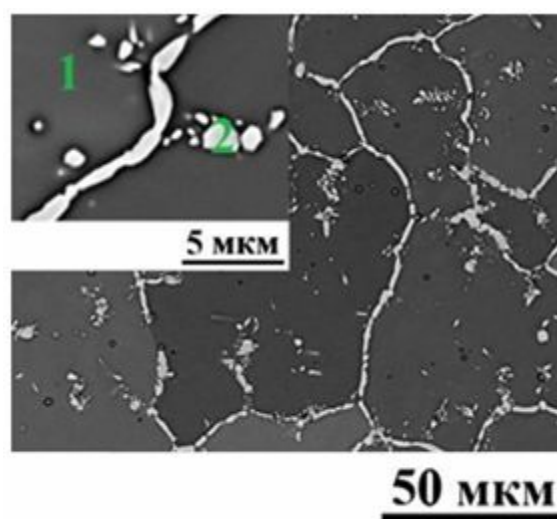
а



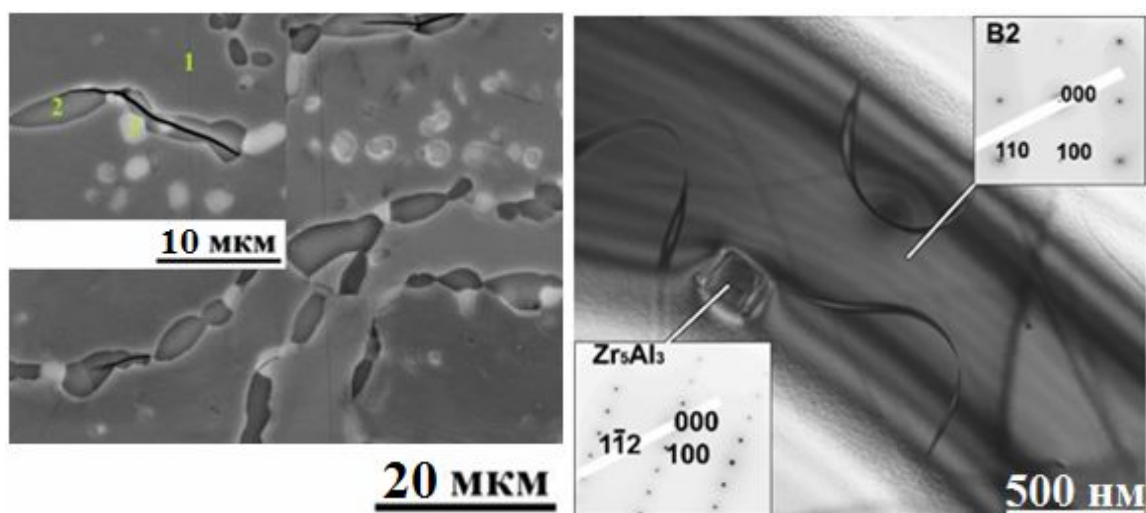
б



в

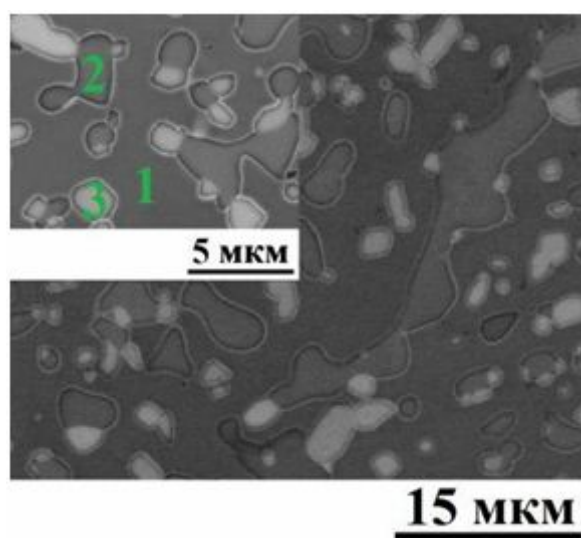


г



д

е



ж

Рисунок 7—Микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0$ (а); 0 – ПЭМ (б); 0,1 (в); 0,25 (г); 0,5 (д); 0,5 – ПЭМ (е); 1 (ж)) после отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов

Таблица 3

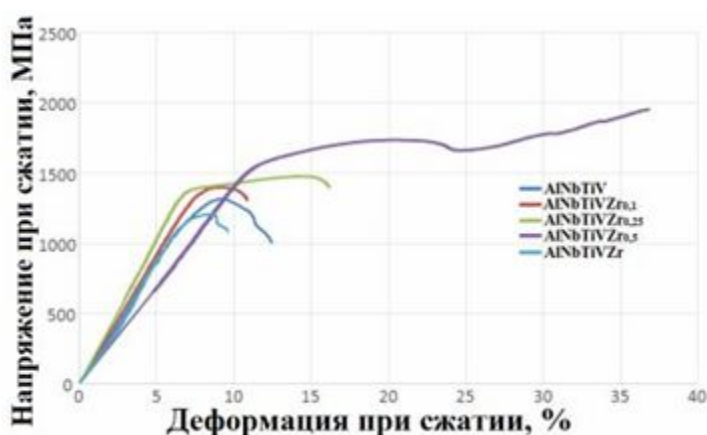
Химический состав структурных составляющих сплавов AlNbTiVZr_x
 $(x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1)$ после отжига при температуре 1200°C в течение 24
 часов

Элемент.ат.%		Al	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля. %	Средний размер. Мкм		
									поперечный	продольный
Составляющие		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	-				
AlNbTiVZr _{0,1}										
1	B2	25,4	23,3	24,8	23,2	3,2	88,5	-		
2	Zr ₅ Al ₃	35,1	15,9	14,3	5,2	29,5	1,5	3,6±9,4	16,9±5,1	
Состав сплава		25,6	23,5	24,7	22,8	3,3	-	-		
AlNbTiVZr _{0,25}										
1	B2	24,1	23,2	25,1	22,9	4,6	87,9	-		
2	Zr ₅ 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	-	-		
AlNbTiVZr _{0,5}										
1	B2	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	82,1	-		
2	Zr ₅ Al ₃	37,7	13,4	10,7	4,8	33,4	7,0	9,1±3,3	12,5±5,6	
3	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	-	-		
AlNbTiVZr										
1	B2	18,3	24,2	23,6	19,5	14,2	65,6	-		
2	Zr ₅ Al ₃	38,6	9,4	8,3	3,6	39,8	12,0	2,1±0,7	2,9±1,5	
3	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	-	-		

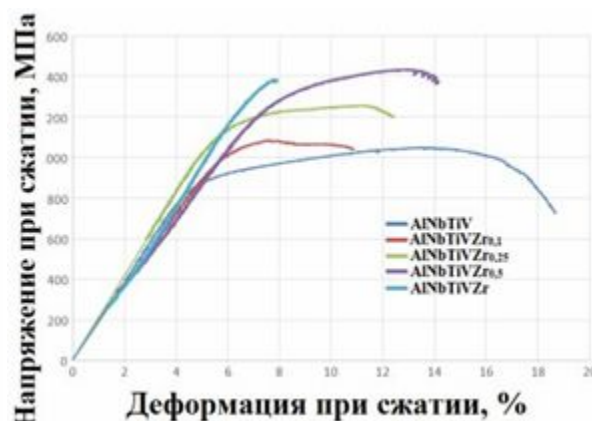
3.3 Исследование механических свойств сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) при одноосном сжатии при температурах 22°C , 600°C и 800°C

На рисунке 8 представлены кривые напряжения-деформация сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$), полученные в ходе одноосного сжатия при температуре 22°C , 600°C и 800°C . В таблице 4 приведены значения предела

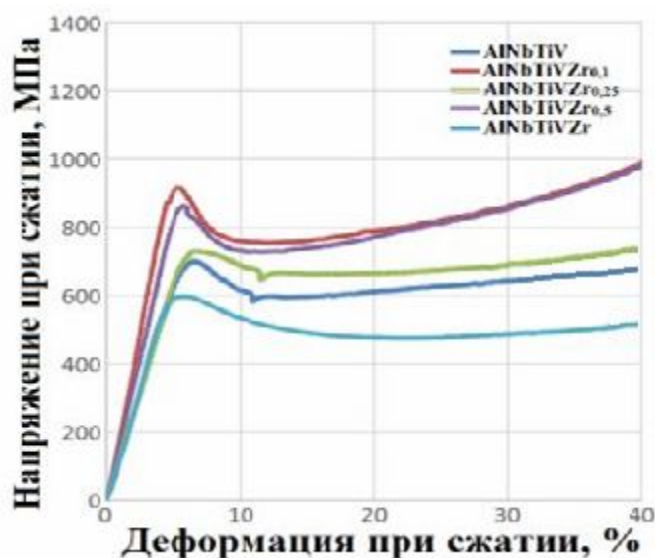
текучности, $\sigma_{0,2}$, пиковых напряжений $\sigma_{\text{пик}}$, и относительной деформации ε . В процессе одноосного сжатия при $T = 22^\circ\text{C}$ (рисунок 8а) максимальный предел текучести у сплава AlNbTiVZr $\sigma_{0,2}=1500$ МПа, $\varepsilon \approx 3\%$, а минимальный у AlNbTiV 1000 МПа. Из всех образцов при данной температуре только сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ выдерживает заданную степень деформации 50 %, $\sigma_{0,2} = 1485$ МПа. При $T = 600^\circ\text{C}$ (рисунок 8б) наиболее прочным оказался сплав AlNbTiVZr , с показателями $\sigma_{0,2} = 1155$ МПа, этот сплав менее пластичный и выдерживает деформацию в 1%. Самый низкий предел текучести у сплава AlNbTiV 780 МПа. Однако этот сплав выдерживает деформацию в 14,3%, в то время как деформация других сплавов при данной температуре не превышает 8%. При температуре 800°C (рисунок 8в) все сплавы выдерживают деформацию в 50%, однако наилучшие показатели у сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ 865 МПа, а худшие у AlNbTiVZr 550 МПа (таблица 4).



а



б



В

Рисунок 8 – Кривые напряжения–деформация, полученные в ходе одноосного сжатия сплава AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) при температурах 22°C (а), 600°C (б) и 800°C (в)

Пределы текучести и пределы прочности сплавов при температурах 22°C, 600°C и 800°C представлены в таблице 4.

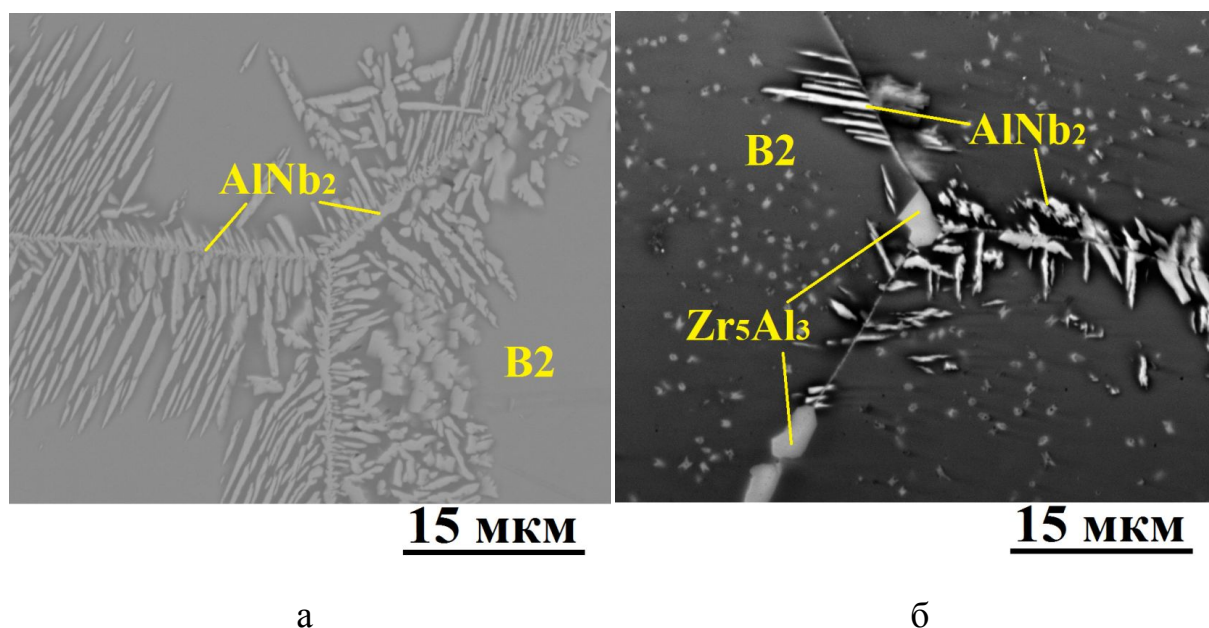
Таблица 4

Механические свойства на сжатие сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) при температурах 22°C, 600°C и 800°C

Температура, °C	22			600			800		
Сплав	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{\text{пик}}$, МПа	ε , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{\text{пик}}$, МПа	ε , %	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{\text{пик}}$, МПа	ε , %
AlNbTiV	1000	1280	6.0	780	1005	14.3	560	700	>50
AlNbTiVZr _{0.1}	1290	1395	3.7	975	1085	5.1	865	920	>50
AlNbTiVZr _{0.25}	1360	1480	9.3	1065	1260	6.5	855	865	>50
AlNbTiVZr _{0.5}	1485	-	>50	1135	1425	7.5	675	740	>50
AlNbTiVZr	1500	1675	3.0	1155	1385	1.0	550	600	>50

3.4 Исследование микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после длительного отжига при температурах 800 и 1000°C в течение 100 часов

На рисунке 9 представлены микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжига при температуре 800°C в течение 100 часов. Во всех сплавах образуется фаза, обогащенная Al и Nb – фаза типа AlNb_2 (таблица 5). Следовательно, сплав AlNbTiV (рисунок 9а) имеет две фазы: B2 и AlNb_2 . С увеличением содержания циркония возобновляется образование фазы типа Zr_5Al_3 , поэтому в сплавах $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ три фазы: матрица - B2, частицы Zr_5Al_3 и AlNb_2 , которые находятся по границам зерен матричной фазы. Сплавы $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ (рисунок 9г) и AlNbTiVZr (рисунок 9д) имеют уже 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. Химический состав приведен в таблице 5.



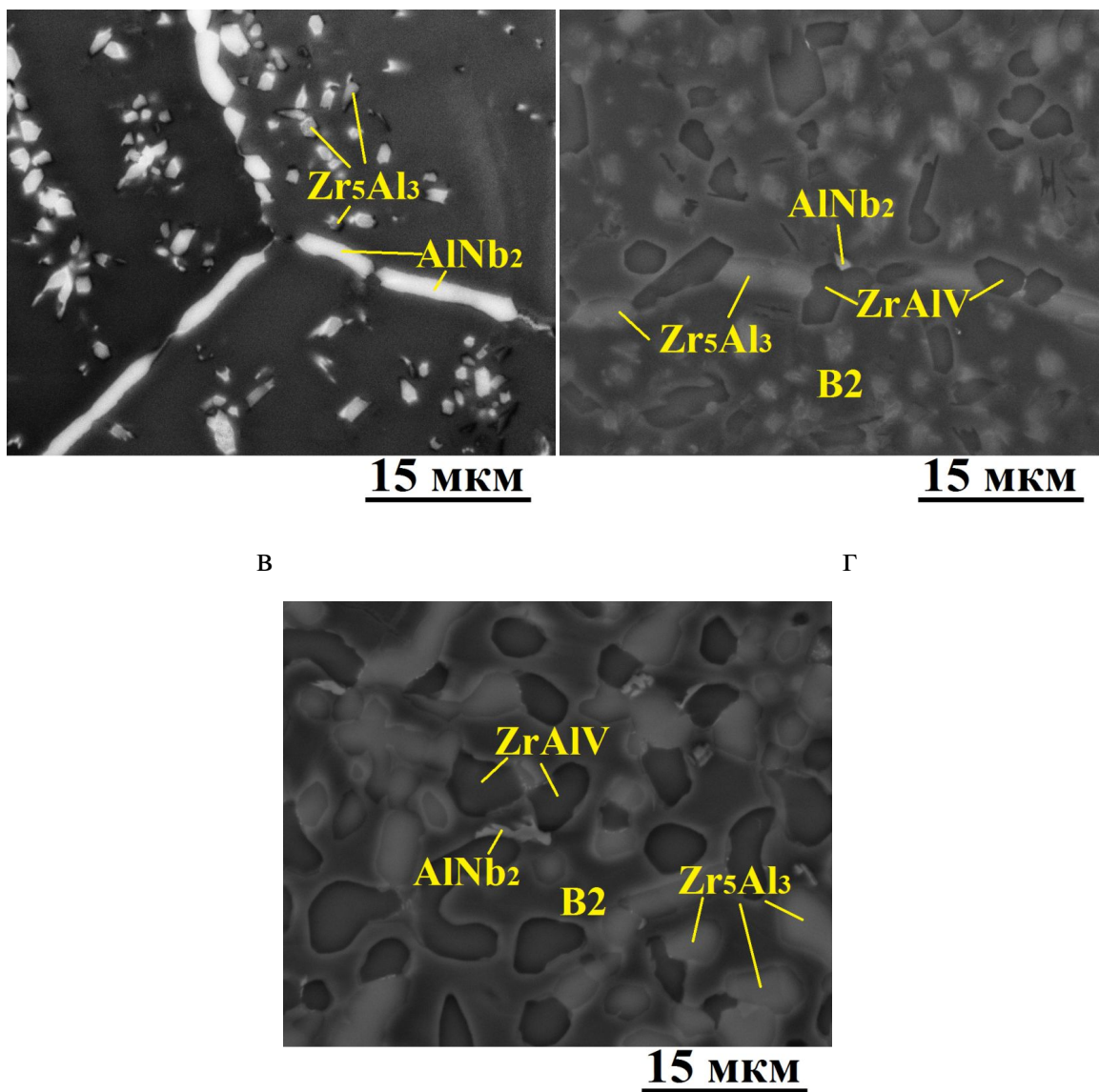


Рисунок 9 - Микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x (x=0 (а); 0,1 (б); 0,25 (в); 0,5 (г); 1 (д)) после длительного отжига при температуре 800°C в течение 100 часов

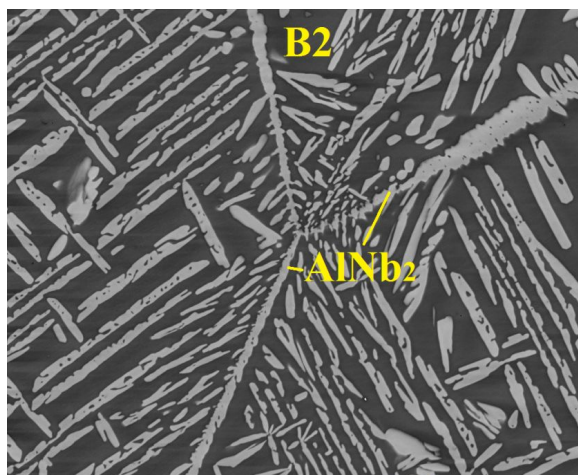
Таблица 5

Химический состав структурных составляющих сплавов AlNbTiVZr_x
 ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжига при температуре 800°C в течение 100 часов

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	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	-	-	-	-
$\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$									
1	B2	25,4	23,3	24,8	23,2	3,2	84,7	-	
2	Zr_5Al_3	37,3	13,6	10,7	4,7	33,6	1,7	$12,9 \pm 4,1$	$23,9 \pm 7,4$
3	AlNb_2	27,7	30,8	20,7	19,2	1,6	13,6	$21,7 \pm 8,6$	$62,7 \pm 4,2$
Состав сплава		23,7	24,6	25,5	23,1	3,0	-	-	-
$\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$									
1	B2 фаза	24,4	24,8	24,2	22,7	3,4	87,1	-	
2	Zr_5Al_3	37,1	14,8	10,9	4,5	32,6	3,5	$1,4 \pm 0,8$	$3,4 \pm 1,3$
3	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	-	-	-
$\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$									
1	B2 фаза	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	79,2	-	
2	Zr_5Al_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	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	Zr_5Al_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	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	-	-	-

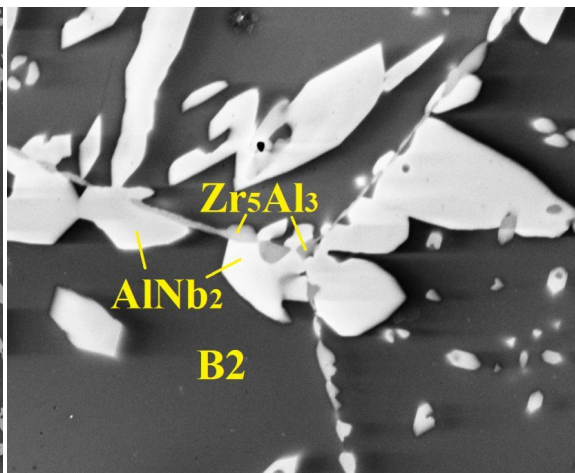
После отжига при температуре 1000°C в течение 100 часов в сплаве AlNbTiV фаза типа AlNb_2 (рисунок 10а) увеличивается. Химический состав приведен в таблице 6. В сплавах $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$, рисунок 10б, три фазы: B2, Zr_5Al_3 и AlNb_2 (таблица 6). Сплавы $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ (рисунок 10г) и

AlNbTiVZr (рисунок 10д) 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 они стали более мелкими (таблица 6).



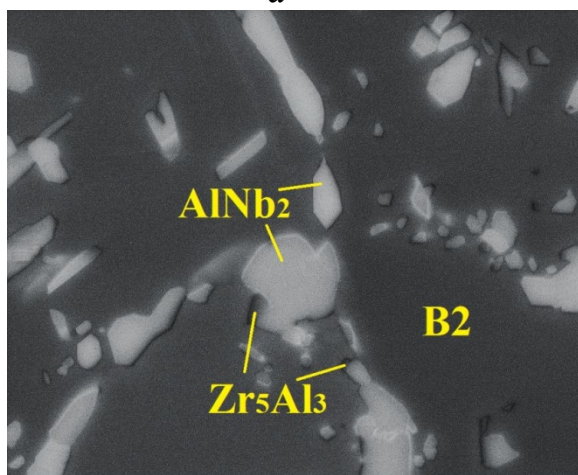
50 мкм

а



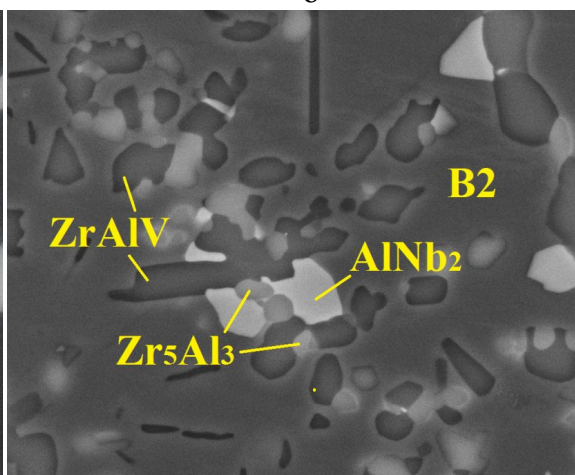
15 мкм

б



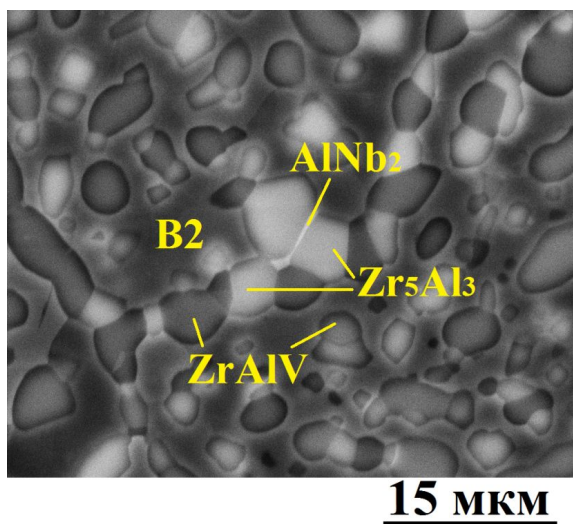
15 мкм

в



15 мкм

г



Д

Рисунок 10 - Микроструктуры сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0$ (а); 0,1 (б); 0,25 (в); 0,5 (г); 1 (д)) после длительного отжига при температуре 1000°C в течение 100 часов.

Таблица 6

Химический состав структурных составляющих сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0$; 0,1; 0,25; 0,5; 1) после отжига при температуре 1000°C в течение 100 часов

Элемент, ат. %		Al	Nb	Ti	V	Zr	Объемная доля, %	Средний размер, мкм	
Составляющие		AlNbTiV							поперечный
№	Обозначение								
1	B2 фаза	23,4	26,2	24,8	23,5	-	75,0	-	
2	фаза типа 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	-	-	-	
$\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$									
1	B2	25,4	23,3	24,8	23,2	3,2	72,0	-	
2	Zr_5Al_3	34,0	14,7	10,2	4,5	34,6	1,8	$1,8 \pm 0,3$	$5,3 \pm 1,1$
3	AlNb_2	28,7	26,9	20,7	22,2	1,6	26,2	$4,9 \pm 2,3$	$11,3 \pm 4,7$
Состав сплава		23,7	24,6	25,5	23,1	3,0	-	-	
$\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$									
1	B2	24,4	24,8	24,2	22,7	3,4	88,8	-	
2	Zr_5Al_3	36,6	16,8	11,0	4,9	32,6	2,4	$2,6 \pm 0,7$	$5,8 \pm 2,3$
3	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	-	-	

Продолжение таблицы 6

$\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$									
--------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

1	B2	21,1	22,8	24,8	23,0	8,2	72,8	-	
2	Zr ₃ Al ₃	30,6	18,4	10,6	11,2	29,2	6,5	3,8±0,4	6,4±1,4
3	ZrAlV	29,0	27,1	7,5	4,8	23,4	17,1	4,3±1,1	11,3±5,1
4	AlNb ₂	27,8	37,2	17,4	9,2	9,0	3,6	4,2±1,5	7,1±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	Zr ₃ Al ₃	34,7	15,8	10,2	4,6	34,5	15,2	4,1±0,9	5,3±1,5
3	ZrAlV	23,3	16,4	13,4	23,9	23,1	23,4	4,4±1,7	6,1±2,1
4	AlNb ₂	28,9	30,2	8,5	22,3	9,8	0,9	1,9±0,4	5,7±1,2
Состав сплава		22,2	22,7	19,4	18,3	17,3	-	-	-

3.5 Исследование микротвердости по Виккерсу сплавов AlNbTiVZr_x (x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1) после отжига при температурах 1200, 1000 и 800°C в течение 24 и 100 часов

После отжига при T=1200°C в течение 24 часов микротвердость увеличивается с ростом содержания Zr от 450 HV для сплава AlNbTiV до 550 HV для сплава AlNbTiVZr (рисунок 11). После отжига при T= 800°C и 1000°C в течение 100 часов микротвердость сплавов AlNbTiV, AlNbTiVZr_{0,5} и AlNbTiVZr значительно возрастает, тогда как микротвердость сплавов AlNbTiVZr_{0,1} и AlNbTiVZr_{0,25} не изменяется.

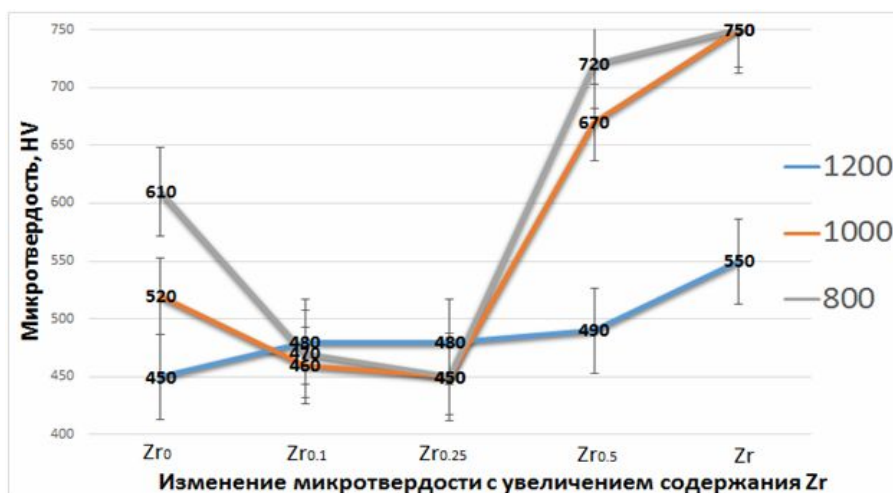


Рисунок 11 – Зависимость микротвердости по Виккерсу сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$) после отжигов при температурах 1200, 1000 и 800°C в течение 24 и 100 часов от содержания циркония

Выводы

В настоящей работе было исследовано влияние содержания Zr и высокотемпературных длительных отжигов на микроструктуру и фазовый состав сплавов AlNbTiVZr_x ($x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$). На основе полученных данных могут быть сделаны следующие выводы:

1. После отжига при температуре 1200°C в течение 24 часов сплав AlNbTiV имеет упорядоченную B2 структуру. В сплавах AlNbTiVZr_x ($x=0,1; 0,25$) выделяется фаза типа Zr_5Al_3 . При более высоких концентрациях Zr ($x = 0,5; 1$) дополнительно образуются частицы фазы Лавеса C14 ZrAlV .

2. В ходе одноосного сжатия при $T = 22^\circ\text{C}$ предел текучести сплавов растет от 1000 МПа для сплава AlNbTiV до 1500 МПа для сплава AlNbTiVZr . При $T = 600^\circ\text{C}$ наиболее прочным также оказался сплав AlNbTiVZr - $\sigma_{0,2} = 1155$ МПа. Однако, при температуре 800°C наиболее высокий предел текучести демонстрирует сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$, в то время как сплав AlNbTiVZr оказывается наименее прочным.

3. В ходе одноосного сжатия при $T = 22^\circ\text{C}$ пластичность растет от 6% для сплава AlNbTiV до 50% для сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$, а затем резко снижается до 3% для сплава AlNbTiVZr . При $T = 600^\circ\text{C}$ пластичность цирконий-содержащих сплавов значительно падает. При $T = 800^\circ\text{C}$ все сплавы могут быть продеформированы до заданной степени в 50% без разрушения.

4. После отжига как при $T = 800^\circ\text{C}$, так и при $T = 1000^\circ\text{C}$ в течение 100 часов во всех сплавах выделяется фаза типа AlNb_2 , которая с увеличением содержания циркония меняет свой размер от крупного к мелкому.

5. После отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 24 часов микротвердость увеличивается с ростом содержания Zr от 450 HV для сплава AlNbTiV до 550 HV для сплава AlNbTiVZr . После отжига при $T = 800^\circ\text{C}$ и 1000°C в течение 100 часов микротвердость сплавов AlNbTiV , $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ и

AlNbTiVZr значительно возрастает, тогда как микротвердость сплавов $\text{AlNbTiVZr}_{0,1}$ и $\text{AlNbTiVZr}_{0,25}$ не изменяется.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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 highentropy 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. Senkov O.N., S.V. Senkova. C. Woodward. D.B. Miracle Low-density. Refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: microstructure and phase analysis. *Acta Materials*, 61, 2013, p.1545-1557.
7. Senkov O.N., S.V. Senkova, C. Woodward, D.B. Miracle Mechanical properties of low-density. refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. *Materials Science and Engineering: A*, 565, 2013, p.51-62.
8. 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.
9. Villars P., Calvert L.D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park, 1986, p.3258
10. Crwik J., Palewski T., Magnetic properties and magnetocaloric effect

in $\text{Dy}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Ni}_2$ solid solutions. Journal of Alloys and Compounds, 2010, p.626 - 630.

11. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., High-Entropy Alloys / Butterworth-Heinemann (Elsevier), 2014, p.218.
12. Swalin R.A. Thermodynamics of solids, 2nd edn. Eds.: E. Burke, B. Chalmers, J.A. Krumhansl, Wiley, NY, 1991, p.21.
13. Hume-Rothery W. The Structure of Metals and Alloys. 1st ed. Institute of Metals, London, UK, 1936, p. 124-138
14. Gali A., George E.P., Tensile Properties of high- and medium-entropy alloys, Intermetallics, 2013, p. 74-78.
15. Kao Y. F., Chen T. J., Chen S. K., Yeh J. W., Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 < x < 2$) high-entropy alloys, J. Alloys Compd., 488, 2009, p.57-64.
16. [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.](#)
17. Li C., Zhao M., Jiang Q., Effect of alloying elements on microstructure [and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys, J. Alloys Compd., 475, 2009, p. 752-757.](#)
18. [Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B., Chuang C. P., Liaw P. K., Refractory high-entropy alloys, Intermetallics, 18, 2010, p. 1758-1765.](#)
19. Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B., 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, 19, 2011, p. 698-706
20. 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, p. 1545-1557.](#)
21. Fazakas E., Zadorozhnyy V., Varga L. K., Inoue A, Louzguine-Luzgin D. V., Tian F, Vitos L., Experimental and theoretical study of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{X}_{20}$ (X

$\frac{1}{4}$ V or Cr) refractory high-entropy alloys, Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 47, 2014, p. 131-138.

22. Wu Y. D., Cai Y. H., Wang T., Si J. J., Zhu J., Wang Y. D., Hui X. D., A refractory $\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and [tensile properties](#), Mater. Lett, 130, 2014, p. 277-280

23. [Zou Y., Maiti S., Steurer W., Spolenak R., Size-dependent plasticity in \$\text{anNb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}\$ refractory high-entropy alloy](#), Acta Mater, 65, 2014, p. 85-97.

24. 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, p. 214-228.

25. 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, p. 11-21.

26. [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 highentropy alloys](#), Mater. Sci. Eng, 572, 2013, p. 30-35.

27. 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, p. 170-185.

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

29. [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, p. 193-199.

30. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Mater. Sci. Eng. A, 375, 2004, p. 213-218.

31. Cantor B., Multicomponent and high entropy alloys, *Entropy*, 16, 2014, p. 4749-4768.
32. 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, p. 184-189.
33. [Kozak R., Sologubenko A., Steurer W., Single-phase high-entropy alloys - an overview, *Z. Krist.*, 230, 2015, p.55-68.](#)
34. [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, p. 58-61.](#)
35. [Braic M., Braic V., Balaceanu M., Zoita C. N., Vladescu A., Grigore E., Characteristics of \(TiAlCrNbY\)C films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 204, 2010, p. 2010-2014.](#)
36. [Green M., Takeuchi I., Hattrick-Simpers J. R., Applications of high throughput \(combinatorial\) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials, *J. Appl. Phys.*, 113, 2013, p. 231101-231153, 231101.](#)
37. [Yin M., Nash P., Standard enthalpies of formation of selected XYZ half-Heusler compounds, *J. Chem. Thermodyn.*, 91, 2015, p. 1-7.](#)
38. [Xie W., Weidenkaff A., Tang X., Zhang Q., Poon J., Tritt T. M., Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds, *Nanomaterials*, 2, 2012, p. 379-412.](#)