

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КЛАССА ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ – МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э.П.,

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
Киев, Украина, gvf@ipms.kiev.ua

На примере изготовленных литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭСы) с объемной нанокристаллической структурой продемонстрирован положительный результат термодинамического подхода в решении проблемы создания новых термически стабильных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками при высоких температурах.

В шихтовых составах сплавов в эквиатомном соотношении содержались от 5 до 10 элементов (энтропия смешения находилась в пределах $S_{\text{смеш}} = 13,3\text{--}19,1$ Дж/моль·К); сплавы получены путем охлаждения расплавов со скоростью 100–200 °С/сек; изучено влияние их фазового состава и структуры в различных сочетаниях на механические свойства при $T = 20\text{--}1100$ °С.

В одно- и двухфазных сплавах такие известные факторы упрочнения в ВЭСах как композиционный на уровне кристаллической решетки и структурный в виде объемного нанокристаллического состояния рассмотрены с привлечением тугоплавких металлов Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Кроме того, эти эффекты твердорастворного и наноструктурного упрочнения сплавов рассмотрены в сочетании с упрочнением многокомпонентными интерметаллидными фазами: фаза Лавеса c14 (типа MgZn₂, AlCrTi), σ-фаза (типа VFe, CrFe, MoFe), μ-фаза (типа Fe₃Mo₂, Fe₇W₆).

Установлены следующие закономерности и особенности упрочнения изученных ВЭСов.

Однофазные ВЭСы (с ОЦК- или ГЦК-фазой) представляют собой твердые растворы замещения всех элементов, содержащихся в шихтовом составе. Двухфазные ВЭСы состоят или из двух твердых растворов замещения (ОЦК+ГЦК-фазы) или одного из них в сочетании с интерметаллидной фазой (c14, σ, μ). При этом в каждой из этих фаз присутствуют все элементы шихтового состава, но в разных соотношениях; в результате интерметаллидная фаза, приобретая определенный тип, является многокомпонентной.

Таблица 1. Термическая стабильность механических свойств литых ВЭСов. Влияние режима отжига на характеристики автоматического индентирования при комнатной температуре. Верхние значения характеристик – до отжига, нижние – после отжига.

СПЛАВ состав шихтовой	Режим отжига	$T/T_{\text{сол}}$	$H_{\text{ГТ}}$, ГПа	E^* , ГПа	$\epsilon_{\text{с14}}$, %	$\sigma_{\text{с14}}$, ГПа
Al-Ti-V-Nb-Cr-Mo	1200 °С 10 час.	0,82	8,1 6,0	161 134	1,5 1,4	2,5 1,9
Ti-Zr-V-Nb-Re	1580 °С 3 часа	0,74	11,0 9,0	164 170	2,1 1,6	3,4 2,7
Ti35-Zr15-Co30-Ni5- Cu8-Ga2-Si2 (TK35)	1000 °С 2 часа	0,80	10,5 9,5	130 110	2,5 2,6	3,3 2,8

В однофазных сплавах важным фактором, ответственным за эффект твердорастворного упрочнения и обеспечивающем повышенную термическую устойчивость фазового состава и структурного состояния, а значит, и характеристик механических свойств, является большое количество элементов. Оно обеспечивает высокое значение энтропии сме-

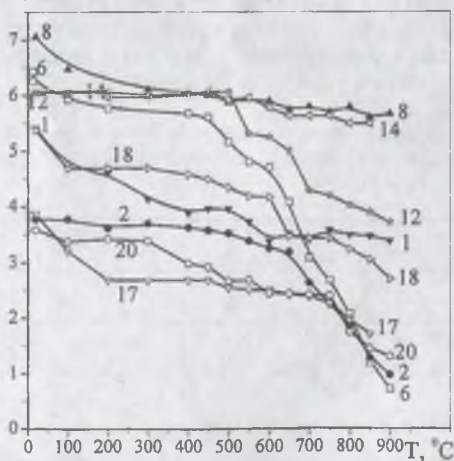
шения ($S_{\text{смеш}} = 8,314 \cdot \ln(n)$). Например, при содержании в сплаве 8–10 элементов в эквивалентном соотношении его энтропия смешения находится в пределах $S_{\text{смеш}} = 17,4$ – $19,1$ Дж/моль·К. В свою очередь, это может быть результатом пониженной диффузионной подвижности элементов в напряженной кристаллической решетке такого сплава.

Таблица 2. Прочность и деформация литых ВЭСов при одноосном сжатии

СПЛАВ состав шихтовой	Состав фазовый, % масс	Сжатие $\sigma_{0,2}$, ГПа		Сжатие $\epsilon_{\text{общ}}$, %		$T/T_{\text{сол}}$
		20°C	750°C	20°C	750°C	
Ti35–Zr15–Co30–Ni5– Cu8–Ga2–Si2 (TK35)	ОЦК1–46; ОЦК2–48; Ti ₃ Si ₂ –6	2,48	1,34	0	25	0,64
Ti–Zr–V–Nb–Ta–Mo	ОЦК–87; c14–13	1,70	0,91	11	50	0,60
Fe–Co–Ni–Cu–Nb–Cr	ГЦК–39; c14–61	1,26	-	0,58	-	0,74
Fe–Co–Ni–Cu–Cr–Ta	ГЦК–41; c14–59	1,39	-	1,53	-	0,75
Fe–Co–Ni–V–Mo	ОЦК–15; σ –85	-	1,62	-	0,42	0,66
Fe–Co–Ni–Cr–Mo	ГЦК–30; σ –70	1,94	1,22	0,34	41	0,64
Fe–Co–Ni–Cr–V	ГЦК–54; σ –46	1,15	0,61	32	50	0,67
Fe–Co–Ni–Cu–Cr–V	ГЦК–69; σ –31	1,04	-	5,39	-	0,71
Fe–Co–Ni–Mo–W	ОЦК–44; μ –56	1,73	1,08	0,1	6,0	0,63
Fe–Co–Ni–Cr–Mo–W	ОЦК–45; ГЦК–15; μ –40	1,73	1,10	1,52	1,75	0,63
Fe–Co–Ni–Cr–W	ОЦК–74; ГЦК–9; μ –17	0,97	0,73	14,2	50	0,61

Наличие тугоплавких металлов IV, V и VI групп Периодической системы элементов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) в ВЭСах обеспечивает дополнительное повышение прочностных характеристик в интервале температур 20–900 °С за счет твердорастворного упрочнения (искажение кристаллической решетки ОЦК- и ГЦК-фаз), наноструктурного (наонокристаллического) состояния междоузельного элемента, а также за счет образования многокомпонентных интерметаллидных фаз.

HV , ГПа



Составы сплавов:

- 1 – Al–Ti–V–Nb–Cr–Mo
- 2 – Ti–Zr–V–Nb–Ta
- 6 – Ti35–Zr15–Co30–Ni5–Cu8–Ga2–Si2
- 8 – Ta–Al–Ti–V–Cr–Zr–Nb–Mo–Sn–Re
- 12 – Fe–Co–Ni–Cu–Nb–Cr
- 14 – Fe–Co–Ni–V–Mo
- 17 – Fe–Co–Ni–Cu–Cr–V
- 18 – Fe–Co–Ni–Mo–W
- 20 – Fe–Co–Ni–Cr–W

Рис. Температурные зависимости твердости ВЭСов.

Присутствие тугоплавких металлов в ВЭСах приводит к следующим эффектам. Понижается термическая стабильность характеристик прочности и упругих свойств: при отжигах до $(0,7-0,8)T_{\text{сол}}$ в течение нескольких часов у них не изменяется фазовый состав и практически сохраняется структурное состояние. Повышается твердость – как кратковременная в интервале температур 20–900 °С (при 900 °С твердость может находиться на уровне 6 ГПа), так и длительной при 700 и 900 °С (ее снижение практически прекращается после 10 минут выдержки под нагрузкой). При высоких температурах ползучесть хотя и проявляется, однако протекает с очень малой скоростью. Значительно повышается предел текучести при одноосном сжатии; при этом повышенные значения прочности ВЭСов сохраняются при высоких значениях гомологической температуры по отношению к их температуре солидуса – до $(0,6-0,75)T_{\text{сол}}$.

Важным фактором в достижении повышенных значений прочности при низких и высоких температурах является не только наличие тугоплавких металлов, но и количество интерметаллидной фазы – ее содержание в ВЭСе выше 50 масс. % приводит к значительному увеличению твердости $H_{\text{ГГ}}$, модуля упругости E^* и предела текучести $\sigma_{0,2}$, однако одновременно и к снижению деформации ϵ .

Тем не менее, при определенных соотношениях элементов, обеспечивающих образование определенных фаз и их количественного соотношения, получены удовлетворительные сочетания технологичности (низкотемпературной пластичности) с повышенными значениями высокотемпературной прочности. Наиболее благоприятное сочетание прочности ($\sigma_{0,2} = 1,0-1,7$ ГПа) и пластичности ($\epsilon_{\text{общ}} = 5-14$ % – обеспечивается технологичность) при комнатной температуре имеют ВЭСы с преобладающим содержанием твердорастворной фазы замещения с ОЦК или ГЦК кристаллической решеткой.

Список литературы

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails // *Current Science*. – 2003. – 85, No. 7. – P. 1404-1406.
2. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J. and Chen S. K. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // *Materials Science Forum*. – 2007. – 560. – P. 1-9.
3. Zhang Y and Zhou Y J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // *Materials Science Forum*. – 2007. – 561-565. – P. 1337-1339.
4. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П., Даниленко Н. И., Карпец М. В. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // *Современные проблемы физического материаловедения*. – 2008. – Вып. 17. – С. 126-139.
5. Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys // *Intermetallics*. – 2010. – 18. – P. 1758-1765.
6. Senkov O.N., Scott J.M., Senkova S.V., Miracle D.B., Woodward C.F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. 509, No. 20. – P. 6043-6048.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В., Самелюк А.В., Пономарев С.С., Ковыляев В.А. Распределение элементов в ОЦК-фазе и механические свойства литых многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов // *Современные металлические материалы и технологии: труды международной научно-технической конференции*. – СПб.: Изд-во Политех. Ун-та. – 2011. – С. 407-408.
8. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // *Материаловедение*. М.: Изд-во «Наука и Технологии». – 2007. – № 11. – С. 26-31.