

Ким Е. Д., Дзюба Г. С., Щекин А. В., Дорофеев С. В., Войнов А. Р.
E. D. Kim, G. S. Dzyuba, A. V. Shchekin, S. V. Dorofeev, A. R. Voynov

ВЛИЯНИЕ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al_x -Ti-Cr-Ni-V-Zr, ПОЛУЧЕННЫЕ СВС-МЕТАЛЛУРГИЕЙ

THE INFLUENCE OF ALUMINUM ON THE STRUCTURE FORMATION, LIQUATION PROCESSES AND PROPERTIES OF A HIGH-ENTROPY ALLOY OF THE Al_x -Ti-Cr-Ni-V-Zr SYSTEM OBTAINED BY SHS METALLURGY

Ким Евгений Давидович – кандидат технических наук, доцент высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(914)202-27-52. E-mail: jenya_1992g@mail.ru.

Evgenii D. Kim – PhD in Engineering Sciences, Assistant Professor, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042, Khabarovsk; tel. 8(914)202-27-52. E-mail: jenya_1992g@mail.ru.

Дзюба Геннадий Саввич – кандидат технических наук, доцент высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(914)544-88-13. E-mail: 001012@pnu.edu.ru.

Gennady S. Dzyuba – PhD in Engineering Sciences, Assistant Professor, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042, Khabarovsk; tel. 8(914)544-88-13. E-mail: 001012@pnu.edu.ru.

Щекин Андрей Владимирович – кандидат технических наук, доцент высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(914)546-16-98. E-mail: 000396@pnu.edu.ru.

Andrey V. Shchekin – PhD in Engineering Sciences, Assistant Professor, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(914)546-16-98. E-mail: 000396@pnu.edu.ru.

Дорофеев Станислав Вячеславович – кандидат технических наук, доцент высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(924)306-24-68. E-mail: 005541@pnu.edu.ru.

Stanislav V. Dorofeev – PhD in Engineering Sciences, Assistant Professor, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(924)306-24-68. E-mail: 005541@pnu.edu.ru.

Войнов Александр Робертович – кандидат технических наук, доцент высшей школы промышленной инженерии Политехнического института Тихоокеанского государственного университета (Россия, Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; тел. 8(914)774-06-94. E-mail: 006326@pnu.edu.ru.

Alexander R. Voynov – PhD in Engineering Sciences, Assistant Professor, Higher School of Industrial Engineering of the Polytechnic Institute, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel. 8(914)774-06-94. E-mail: 006326@pnu.edu.ru.

Аннотация. С использованием метода электронной сканирующей микроскопии, микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов изучены особенности образования структуры и свойства (твёрдость HRA, микротвёрдость HV) многокомпонентных сплавов системы Al_x -Ti-Cr-Ni-V-Zr. Установлены закономерности изменения структуры исследуемых сплавов (№ 1-3) в зависимости от атомного процента алюминия. Идентифицированы твёрдые растворы исследованных сплавов с различным содержанием алюминия методом микрорентгеноспектрального анализа. Наличие твёрдых растворов в исследованных сплавах подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

Summary. The features of structure formation and properties (hardness HRA, microhardness HV) of multicomponent alloys of Alx-Ti-Cr-Ni-V-Zr system have been studied using electron scanning microscopy, micro-X-ray spectral and X-ray structural analyses. The regularities of structure changes of the studied alloys (No.1-3) depending on the atomic pro-percentage of aluminum have been established. Solid solutions of the studied alloys with different aluminum content were identified by the method of micro-X-ray spectral analysis. The presence of solid solutions in the studied alloys is confirmed by the results of X-ray diffraction analysis.

Ключевые слова: сплав, структурообразование, микротвёрдость, высокоэнтروпийные сплавы.

Key words: alloy, structure formation, microhardness, high-entropy alloys.

Исследования проводились в ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках НИР № FEME-2023-0009.

УДК 669.1

Введение. Спрос на лёгкие (ЛВ) материалы выше, чем когда-либо, из-за растущей потребности в таких областях применения, как автомобилестроение, авиация и другие транспортные отрасли, где энергоэффективность и сокращение выбросов углекислого газа становятся критически важными проблемами [1; 2; 3; 4; 5]. Попытки получить высокопроизводительные ЛВ материалы для целевых применений предпринимались преимущественно с помощью подходов к легированию. В традиционных схемах легирования небольшие количества вторичных элементов включаются в основной материал для улучшения свойств материалов, что успешно использовалось на протяжении столетий. Однако сравнительно недавно была представлена новая стратегия легирования, основанная на нескольких основных элементах, что открыло уникальный путь для разработки огромного количества современных материалов [6; 7].

Эти новые сплавы, называемые высокоэнтропийными сплавами (ВЭС), имеют высокую конфигурационную энтропию из-за состава с почти равным атомным соотношением из пяти или более основных элементов, что позволяет избежать образования интерметаллических (ИМ) соединений и приводит к стабилизации в простых фазах твёрдого раствора [8]. Фактически особый интерес к высокоэнтропийным сплавам обусловлен тем фактом, что они состоят из нескольких элементов переходных металлов (ПМ) и демонстрируют превосходные характеристики, такие как высокая стойкость к коррозии [9], износу [10] и окислению [11], вместе с отличными механическими свойствами при различных температурах [12; 13; 14]. Вдохновлённые этими достижениями, учёные предприняли большие усилия по расширению схемы высокоэнтропийного легирования для включения лёгких элементов, таких как Li, Mg и Al, что привело к получению лёгких высокоэнтропийных сплавов (ЛВЭС) [15].

Плотность ЛВЭС в первую очередь определяется количеством лёгких элементов, таких как Al, Li и Mg, что приводит к общей плотности в диапазоне от 2,67 до 6,09 г/см³ [16; 17; 18]. Однако, в отличие от обычных ВЭС, которые стабилизируются в однофазных твёрдых растворах, таких как объёмно-центрированная кубическая (ОЦК) или гранецентрированная кубическая (ГЦК) решётки, фазы ЛВЭС, о которых сообщалось до сих пор, продемонстрировали разнообразные структурные сложности, включая смешанные фазовые состояния и интерметаллиды, а также однофазные структуры. Например, сплавы ОЦК Al-Li-Mg-Sc-Ti были синтезированы путём механического легирования, которое трансформируется в структуру гексагональной плотно упакованной решётки (ГПУ) при спекании [16]. Сильное взаимодействие между металлами Al/Ti и 3D-технологий легко образует соединения ИМ [19], а микроструктуры ЛВЭС, содержащие Li и Mg, показали смесь различных соединений ИМ [17]. Такие многофазные структуры представляют собой серьёзную проблему для применения ЛВЭС, поскольку полученные сплавы, вероятно, будут демонстрировать высокий уровень хрупкости, который можно обойти путём создания однофазных ЛВЭС.

Таким образом, проведённые исследования других авторов подтверждают перспективность разработки сплавов на основе системы, включающей лёгкие металлы.

Цель работы – исследование структурообразования сплавов $Al_xTiCrNiVZr$, синтезированных СВС-металлургией.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. исследование структурообразования высокоэнтروпийных сплавов № 1-3;
2. определение микротвёрдости твёрдых растворов исследуемых сплавов.

Материалы и методы исследования. Исходными веществами служили NiO (99,5 мас. %, ТУ 6-09-3642-74, ос. ч. 10-2), TiO_2 (99,9 мас. %, ТУ 6-09-2166-77, ч.), Cr_2O_3 (99,9 мас. %, ГОСТ 2912-79, ч. д. а.), V_2O_5 (99 мас. %, ТУ 6-09-4093-75, ч. д. а.), ZrO_2 (99,9 мас. %, ТУ 6-09-4709-79, х. ч.) кальций фтористый CaF_2 (98,0 мас. %, ТУ 2621-007-69886968-2015 с изм. 1), $NaNO_3$ (ГОСТ 4168-79, х. ч.) и порошок алюминия ПА-4 (98,0 мас. %, ГОСТ 6058-73).

В табл. 1 представлены составы исходной шихты, использованные при синтезе, и содержание Al (ат. %) в продуктах реакции.

Таблица 1

Составы исходной шихты и содержание Al в продуктах реакции

№ шихты	Долевые части компонентов шихты	Содержание алюминия в сплаве, ат. %
1	$NiO:TiO_2:Cr_2O_3:V_2O_5:ZrO_2:Al = 5:5:6:5:3,5:10$	30
2	$NiO:TiO_2:Cr_2O_3:V_2O_5:ZrO_2:Al = 5:5:6:5:3,5:12$	40
3	$NiO:TiO_2:Cr_2O_3:V_2O_5:ZrO_2:Al = 5:5:6:5:3,5:14$	45

Синтез высокоэнтропийных сплавов проводили в жаропрочных керамических тиглях, футерованных огнеупорным материалом.

Методика подготовки шихты включает обработку в планетарной микромельнице PULVERISETTE 5 с последующей просушкой в вакуумном сушильном шкафу ШС-90/В при температуре 80 °С.

Исходные компоненты перемешивали в определённом стехиометрическом соотношении в течение 15 минут до однородного состава, засыпали полученную смесь в тигель. В качестве запала – инициатора горения – заранее прибавляли 200 мг магниевого порошка без дополнительных окислителей. При облучении наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) происходило искрение между электродами, погружёнными до дна тигля в термитные смеси, что приводило к инициации СВС-металлургии. С учётом потерь при истирании в мельнице масса каждого образца составляла $63 \pm 0,5$ г. После воспламенения шихты по всему объёму смеси распределяется фронт горения. Далее, за фронтом горения, формируется слой расплава продуктов горения, который состоит из двух фаз: металла и шлака (Al_2O_3). Под действием гравитации, из-за разницы в удельном весе и их взаимной нерастворимости, происходит фазоразделение. Вследствие теплообмена расплав остывает и в завершении процесса кристаллизуется.

В результате реакции образуется двухслойный продукт: компактный металлический слиток в нижнем слое и оксидный шлак – в верхнем, которые легко отделяются друг от друга.

Использовались следующие методы исследования:

- Анализ элементного состава полученных слитков проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан МАКС-GV.

- Микрорентгеноспектральный анализ по определению содержания элементов в различных структурных составляющих сплавов проводили с помощью аналитического исследовательского комплекса на базе FE-SEM Hitachi SU-70 (Япония) с энергодисперсионными (Thermo Scientific Ultra Dry) и волновыми (Thermo Scientific Magna Ray) приставками для микрорентгеноспектрального анализа.

- Испытание на микротвёрдость (HV) проводили на приборе Shimadzu HNMV-G21DT.

Результаты и их обсуждение. Исследовали 3 состава синтезированных сплавов системы $Al_x-Ti-Cr-Ni-V-Zr$ ($x = 30...45$ ат. %). В табл. 2 приведён химический состав в атомарных долях литых сплавов.

Таблица 2

Химический состав в атомарных долях литых сплавов

№ серии	Синтезированный сплав	Среднее содержание элементов, мас. %					
		Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr
1	с 30 ат. % Al	18,35	15,97	15,37	23,49	22,24	4,57
2	с 40 ат. % Al	25,52	15,21	13,19	21,27	18,47	6,34
3	с 45 ат. % Al	27,78	15,47	12,70	20,47	17,36	6,21

Содержание Al в сплавах колебалось от 30 до 45 ат. %, при этом соблюдалось эквиатомное соотношение остальных элементов.

На рис. 1 показаны микроструктура и точки анализа элементов по точкам сплава, синтезированного из шихты № 1. В табл. 3 представлено распределение элементов по структурным составляющим сплава.

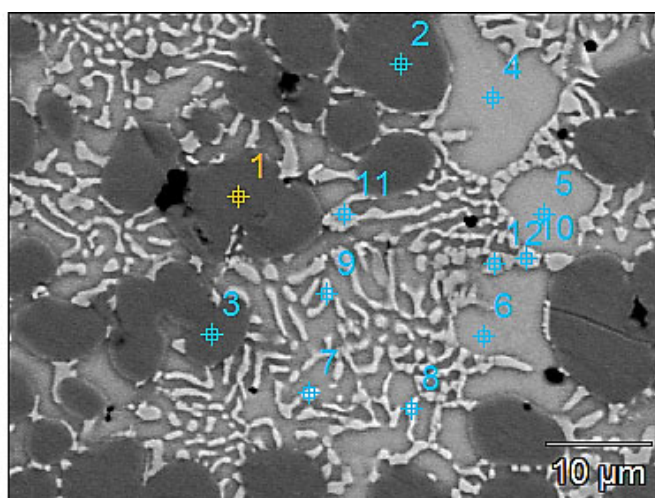


Рис. 1. Микроструктура, точки анализа элементов сплава $Al_xTiCrNiVZr$ ($x = 30$ ат. %)

Таблица 3

Распределение элементов в структурных составляющих сплава $Al_xTiCrNiVZr$ ($x = 30$ ат. %)

Структурные составляющие	Точки анализа	Содержание элементов, ат. %					
		Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr
I	1...3	21,35	6,41	27,81	40,13	4,30	
II	4...6	35,95	23,69	4,93	9,16	20,98	5,30
III	7...12	39,22	14,12	3,04	5,16	37,00	1,46

Как видно, сплав состоит из трёх видов комплексно-легированных твёрдых растворов $Al_xTiCrNiVZr$ с различным содержанием никеля и других легирующих элементов.

На рис. 2 представлены микроструктура и точки анализа сплава $Al_xTiCrNiVZr$, синтезированного из шихты № 2. В табл. 4 представлено распределение элементов по структурным составляющим.

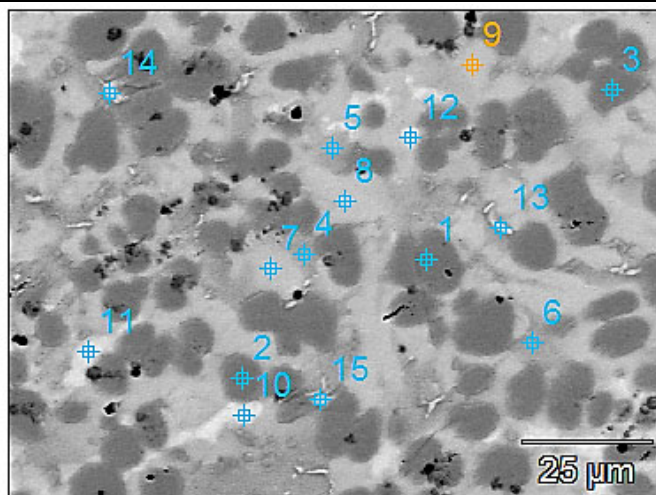


Рис. 2. Микроструктура, точки анализа элементов сплава $\text{Al}_x\text{TiCrNiVZr}$ ($x = 40$ ат. %)

Таблица 4

Распределение элементов в структурных составляющих сплава $\text{Al}_x\text{TiCrNiVZr}$ ($x = 40$ ат. %)

Структурные составляющие	Точки анализа	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr
I	1...3	30,68	7,49	23,89	34,47	3,46	
II	4...12	46,79	17,82	4,00	7,68	18,33	5,39
III	12...15	46,00	9,39	4,06	7,49	32,06	1,00

Сплав также состоит из трёх твёрдых растворов, изменяется объёмная доля структурных составляющих.

На рис. 3 представлены микроструктура и точки анализа сплава $\text{Al}_x\text{TiCrNiVZr}$, синтезированного из шихты № 3. В табл. 5 представлено распределение элементов по структурным составляющим.

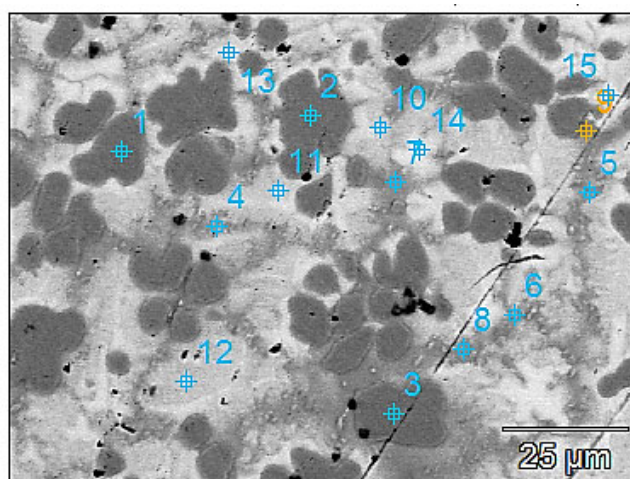


Рис. 3. Микроструктура, точки анализа элементов сплава $\text{Al}_x\text{TiCrNiVZr}$ ($x = 45$ ат. %)

Как видно, с ростом содержания алюминия в сплаве происходит перераспределение элементов в структурных составляющих, при этом твёрдые растворы с повышенным содержанием никеля типа III распределяются в твёрдых растворах типа II в виде нановключений.

Таблица 5

Распределение элементов в структурных составляющих сплава $Al_xTiCrNiVZr$ ($x = 45$ ат. %)

Структурные составляющие	Точки анализа	Al	Ti	V	Cr	Ni	Zr
I	1...3	33,37	8,03	23,43	32,36	2,80	
II	7...15	48,35	16,27	4,94	9,18	17,26	4,01

Таким образом, в сплавах № 1-3 структура представлена твёрдым раствором ОЦК (I) светло-серого и тёмно-серого цветов.

На рис. 4 приведены значения твёрдости HRA (а) полученных сплавов № 1-3 системы $Al_xCoCrFeNi$ и микротвёрдость твёрдых растворов ОЦК (I) светло-серого и тёмно-серого цветов и ОЦК (II) (б).

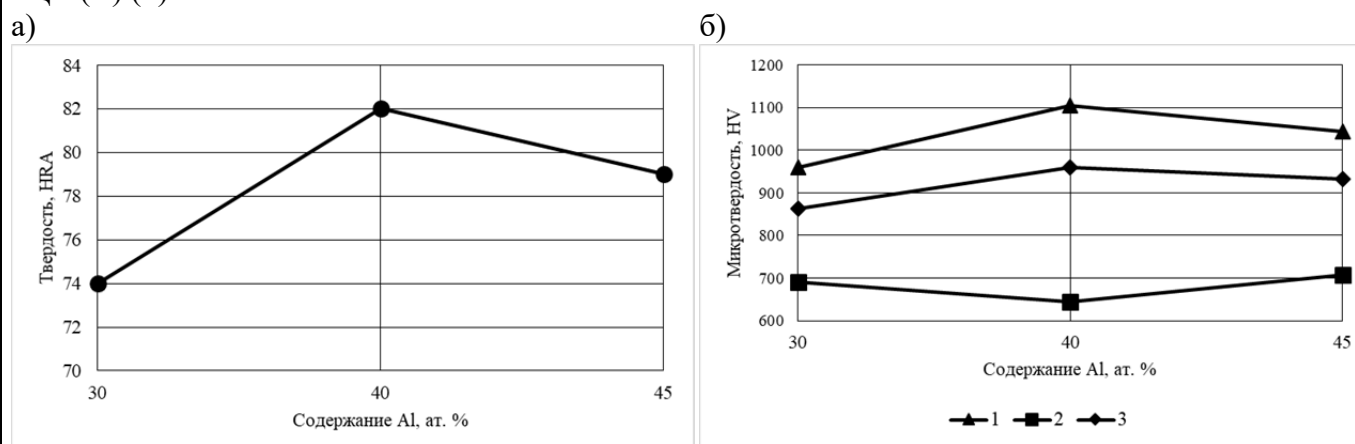


Рис. 4. Твёрдость сплавов (HRA) (а) и микротвёрдость твёрдых растворов ОЦК (I) (б) светло-серого и тёмно-серого цветов и ОЦК (II) сплавов № 1-3

Установлено, что с увеличением содержания алюминия микротвёрдость твёрдых растворов ОЦК (I) светло-серого цвета возрастает с 950 до 1100 HV при содержании 40 ат. % Al с последующей стабилизацией на уровне 1050 HV соответственно для сплава № 3. Экстремальный характер изменения твёрдости сплавов обусловлен формированием композитной структуры сплава. Повышение содержания алюминия способствует росту микротвёрдости металлической основы сплава № 1 → сплава № 3 → сплава № 2.

Выводы:

1. Определён характер распределения легирующих элементов в структурных составляющих, и проведена их идентификация методами микрорентгеноспектрального и рентгеноспектрального анализов сплавов системы $Al_x-Ti-Cr-Ni-V-Zr$ – твёрдых растворов с разным стехиометрическим соотношением.

2. При постоянном содержании V (15,37 мас. %), Cr (22 мас. %), и Ti (15,5 мас. %) максимальная твёрдость (82 HRA) достигается у сплава № 2. Наибольшая микротвёрдость металлической основы составляет 1100 HV. Разница значений твёрдости сплавов обусловлена наличием высокой объёмной доли упрочняющих твёрдых растворов в структуре сплава.

ЛИТЕРАТУРА

- Kumar V. et al. Serrated yielding during nanoindentation of thermomechanically processed novel Mg–9Li–7Al–1Sn and Mg–9Li–5Al–3Sn–1Zn alloys // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – Т. 46. – № 14. – P. 145304.
- Kumar V. et al. Microstructure evolution and texture development in thermomechanically processed Mg–Li–Al based alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2012. – Т. 547. – P. 38-50.

3. Devaraj A. et al. A low-cost hierarchical nanostructured beta-titanium alloy with high strength // Nature communications. – 2016. – T. 7. – № 1. – P. 1-8.
4. Chen G. et al. Polysynthetic twinned TiAl single crystals for high-temperature applications // Nature Materials. – 2016. – T. 15. – № 8. – P. 876-881.
5. Cheah L. W. Cars on a diet: the material and energy impacts of passenger vehicle weight reduction in the US: дис. – Massachusetts Institute of Technology, 2010.
6. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – T. 375. – P. 213-218.
7. Yeh J. W. et al. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Si alloy systems with multi-principal elements // Materials chemistry and physics. – 2007. – T. 103. – № 1. – P. 41-46.
8. Yeh J. W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advanced engineering materials. – 2004. – T. 6. – № 5. – P. 299-303.
9. Chen Y. Y. et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel // Corrosion science. – 2005. – T. 47. – № 9. – P. 2257-2279.
10. Poletti M. G. et al. Development of a new high entropy alloy for wear resistance: FeCoCrNiW0.3 and FeCoCrNiW0.3+5 at.% of C // Materials & Design. – 2017. – T. 115. – P. 247-254.
11. Nong Z. S., Lei Y. N., Zhu J. C. Wear and oxidation resistances of AlCrFeNiTi-based high entropy alloys // Intermetallics. – 2018. – T. 101. – P. 144-151.
12. Gludovatz B. et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures // Nature communications. – 2016. – T. 7. – № 1. – P. 10602.
13. Juan C. C. et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys // Intermetallics. – 2015. – T. 62. – P. 76-83.
14. Senkov O. N. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. – 2011. – T. 19. – № 5. – P. 698-706.
15. Maulik O. et al. Structure and properties of lightweight high entropy alloys: a brief review // Materials Research Express. – 2018. – T. 5. – № 5. – P. 052001.
16. Youssef K. M. et al. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures // Materials Research Letters. – 2015. – T. 3. – № 2. – P. 95-99.
17. Yang X. et al. Phase stability of low-density, multiprincipal component alloys containing aluminum, magnesium, and lithium // Jom. – 2014. – T. 66. – P. 2009-2020.
18. Maulik O. et al. Structural evolution of spark plasma sintered AlFeCuCrMgx (x = 0, 0.5, 1, 1.7) high entropy alloys // Intermetallics. – 2016. – T. 77. – P. 46-56.
19. Feng R. et al. Phase stability and transformation in a light-weight high-entropy alloy // Acta Materialia. – 2018. – T. 146. – P. 280-293.