

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

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ И ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Исследование структуры и свойств неэквивалентного
высокоэнтропийного сплава на основе системы
Ti-Nb-Cr-V**

Выпускная квалификационная работа
обучающейся по направлению подготовки
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов
очной формы обучения, группы 12001739
Паниной Евгении Сергеевны

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

БЕЛГОРОД 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	5
1 Обзор литературы	5
1.1 ВЭСы на основе тугоплавких элементов	5
1.2 Механическое поведение ВЭСов при 400 – 1200 °С	21
1.3 Влияние холодной прокатки на структуру и свойства ВЭСов с ГЦК и ОЦК структурой	25
1.4 Влияние деформационно-термической обработки на микроструктуру и механические свойства ВЭСов на основе тугоплавких элементов	31
1.5 Лазерная сварка ВЭСов	35
1.6 Моделирование ВЭСов с помощью CALPHAD	41
Постановка задачи исследования	45
2 Материалы и методики исследования	47
2.1 Материал исследования и способ изготовления образцов из исследуемого сплава.....	47
2.2 Термодинамическое моделирование.....	47
2.3 Методика проведения прокатки	48
2.4 Методика проведения термической обработки	48
2.5 Пробоподготовка образцов к металлографическим исследованиям	49
2.6 Методика проведения лазерной сварки	50
2.7 Методика проведения измерений микротвердости	51
2.8 Проведение испытаний на одноосное сжатие.....	51
2.10 Растровая электронная микроскопия	52
2.11 Просвечивающая электронная микроскопия	53
2.12 Рентгеноструктурный анализ.....	54
2.13 Определение объёмной доли фаз	54
2.14 Определение среднего размера зерна/структурного элемента по методу случайных секущих.....	55
3 Результаты и их обсуждение.....	56
3.1 Термодинамическое моделирование сплава TiNbCrV	56
3.2 Исследование структуры сплава TiNbCrV в литом, прокатанном (80%), прокатанном и отожженном (при T=1200°C в течение 1 часа) состоянии	56
3.4 Влияние отжига на микроструктуру прокатанного сплава.....	62
3.5 Исследование механических свойств сплава TiNbCrV в литом, прокатанном (5-80%), прокатанном и отожженном (при T=1200°C в течение 1 часа) состоянии.....	68
3.6 Изучение влияния лазерной сварки на микроструктуру и механические свойства сплава TiNbCrV	74

3.7 Анализ экономической целесообразности проведения работ	81
ВЫВОДЫ	84
Список литературы	86

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) принято считать сплавы, состоящие из 4 и более компонентов, взятых в приблизительно равных (эквивалентных) концентрациях. Уже установлено [1-9], что использование неравновесных пропорций элементов, может быть полезно для получения ВЭСов с улучшенными свойствами, превосходящими эквивалентные аналоги. Это обуславливает отсутствие необходимости придерживаться строго эквивалентных пропорций легирующих компонентов в сплавах, и, следовательно, имеет большие перспективы для создания новых композиций. Одним из наиболее привлекательных направлений развития ВЭСов стало создание сплавов для высокотемпературных применений. Эти сплавы состоят из нескольких тугоплавких элементов, взятых в высоких концентрациях с возможным присутствием других нетугоплавких элементов. Такие сплавы часто демонстрируют высокую прочность при повышенных температурах, что делает их перспективными для высокотемпературных применений. Данные сплавы, как правило, имеют структуры, основанные на твердом растворе с ОЦК решеткой, с возможным присутствием других фаз, включая В₂, Лавеса и / или другие фазы. Однако для разработки ВЭСов на основе тугоплавких элементов со сбалансированным комплексом свойств требуются дополнительные исследования. Например, большинство сплавов с высокой прочностью при повышенных температурах имеют низкую пластичность.

Наиболее привлекательной с точки зрения удельных характеристик является система сплавов Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. В данной работе был исследован неэквивалентный сплав, базирующийся на данной системе, а именно TiNbCrV; проанализированы его структура и механические свойства после деформационной и термической обработки, а также лазерной сварки.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Обзор литературы

1.1 ВЭСы на основе тугоплавких элементов

Одними из первых разработанных ВЭСов на основе тугоплавких элементов стали: MoNbTaW и MoNbTaVW (Рис. 1.1) [10]. Сплавы имеют однофазную дендритную объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру.

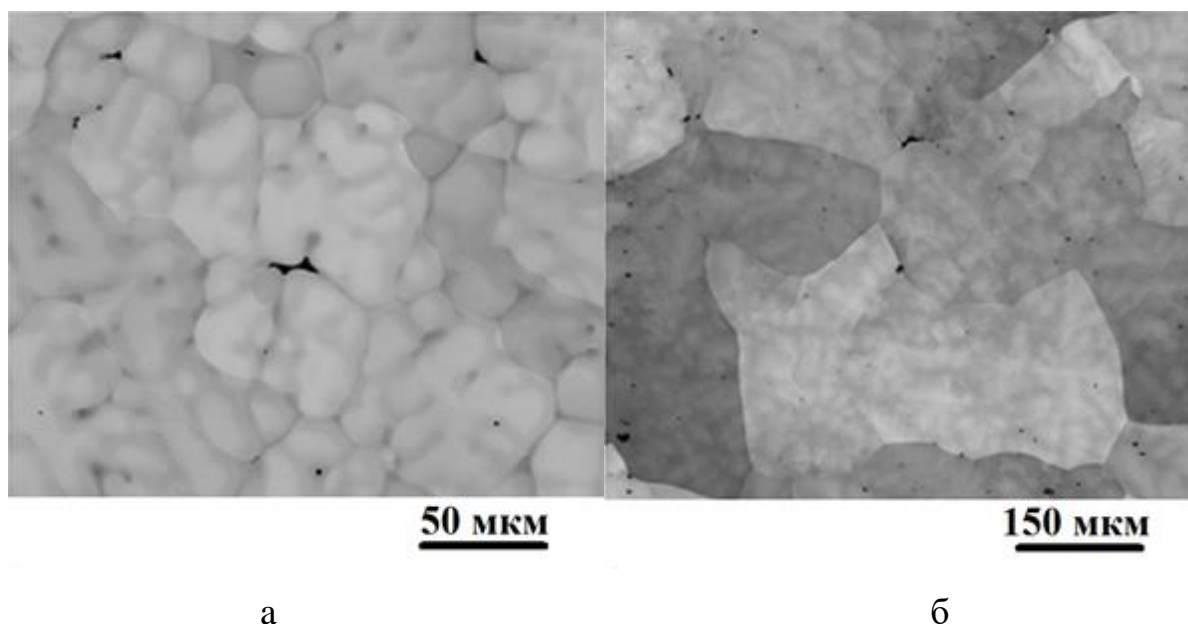


Рис. 1.1 Микроструктура сплавов $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ (а) и $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ (б) [10]

MoNbTaW и MoNbTaVW содержат W и имеют прочность около 2000 К, при температуре $\sim 600^{\circ}C$ оба сплава имеют переход от хрупкого состояния к пластичному и имеют высокую плотность $\rho (> 12 \text{ г/см}^3)$. Механические свойства представлены на рисунке 2. Однако в аэрокосмической промышленности необходимы материалы, имеющие низкую плотность. Это

подтолкнуло ученых на разработку ВЭСов состоящих из элементов с высокими температурами плавления и относительно низкой плотностью, например как Cr, Zr, Ti, V и использованием Al и / или Si.

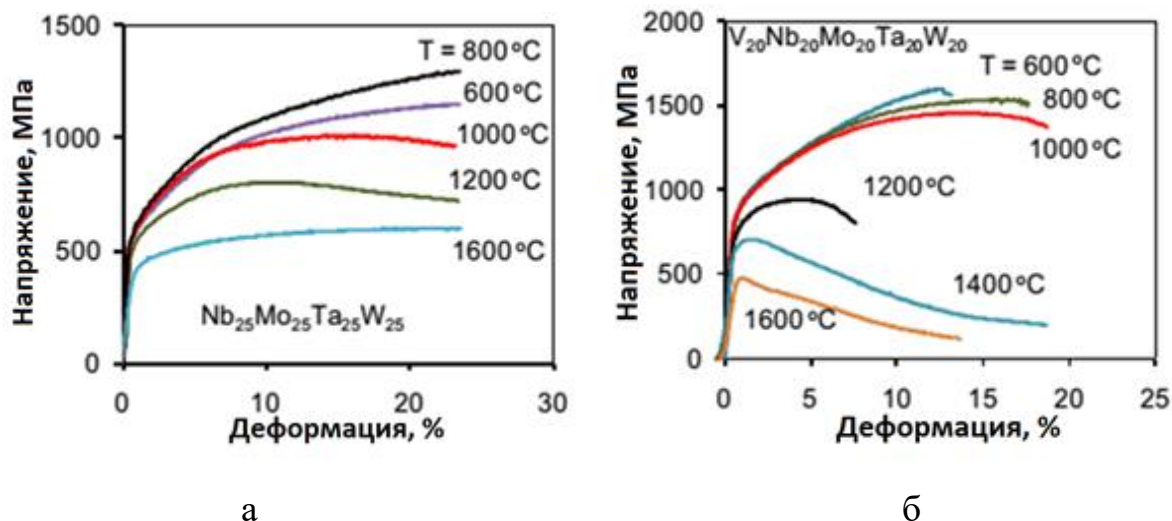
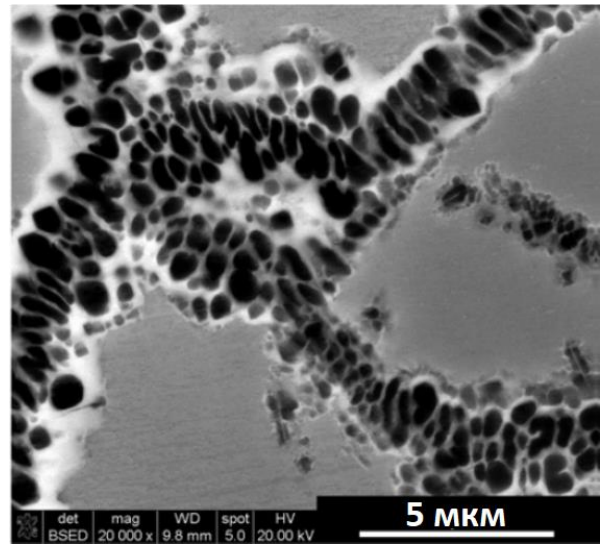
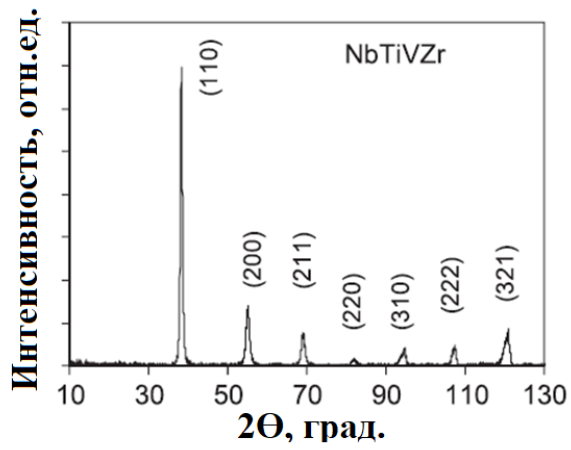
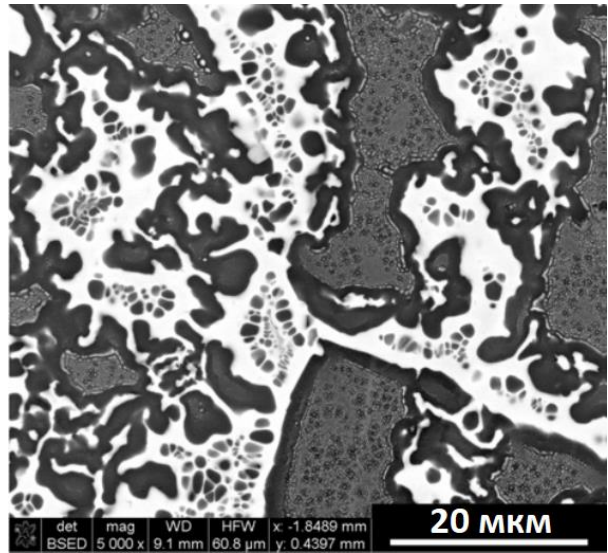
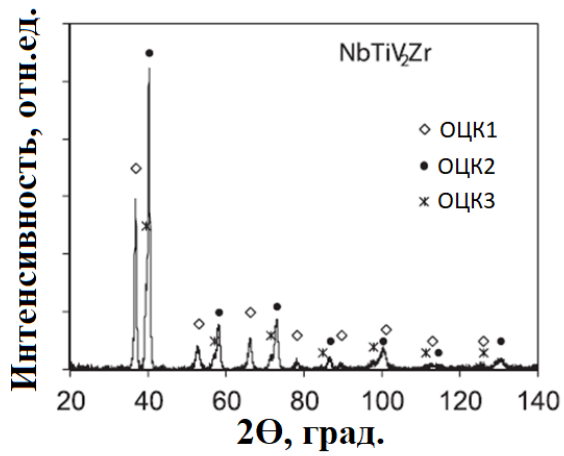


Рис. 1.2 Кривые напряжение-деформация сплава $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ (а) и $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ (б), полученные после одноосного сжатия при повышенных температурах [10]

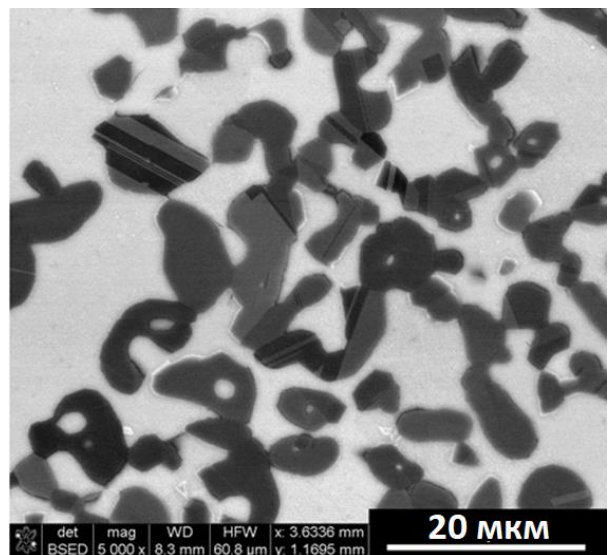
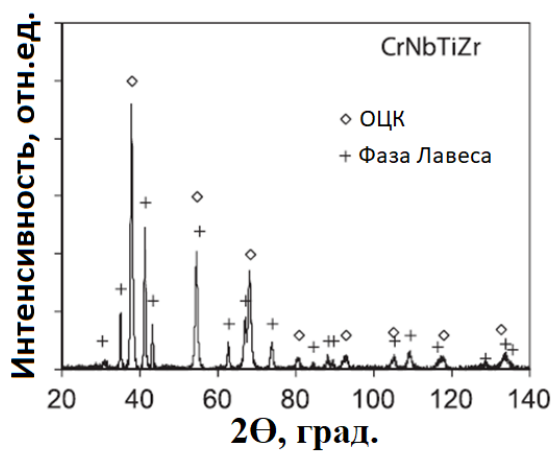
Были созданы новые ВЭСы на основе тугоплавких элементов: $NbTiVZr$, $NbTiV_2Zr$, $CrNbTiZr$ и $CrNbTiVZr$ [11]. Сплав $NbTiVZr$ после гомогенизационного отжига в течение 24 часов при $T=1200^\circ C$ имеет однофазную ОЦК структуру с частицами субмикронного размера, которые выделяются преимущественно на границах зерен и дислокациях (Рис.1.3а). В сплаве $NbTiV_2Zr$ обнаружены три ОЦК-фазы, одна обогащена Zr, вторая – V, а третья имеет состав, близкий к составу сплава. (Рис. 1.3б). Сплавы $CrNbTiZr$ (Рис. 1.3в) и $CrNbTiVZr$ (Рис. 1.3г) состоят из ОЦК фазы с неупорядоченной решеткой и фазы Лавеса с упорядоченной решеткой, объемная доля фаз 35% и 61%, соответственно.



a



б



7

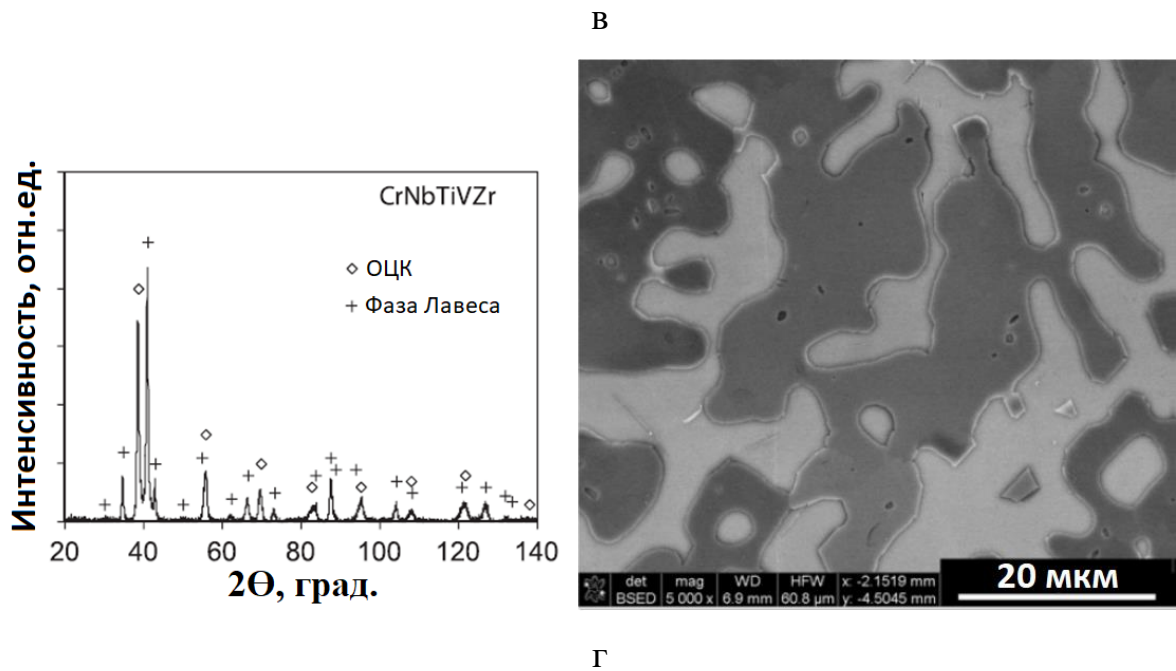


Рис. 1.3 Рентгенограммы и микроструктура сплавов NbTiVZr (а), NbTiV₂Zr (б), CrNbTiZr (в) и CrNbTiVZr (г) [11]

После одноосного сжатия при комнатной температуре в сплавах NbTiVZr (Рис. 1.4а) и NbTiV₂Zr (Рис. 1.4б) наблюдается упрочнение. Сплавы имеют $\sigma_{0,2} = 1105$ МПа и $\sigma_{0,2} = 918$ МПа, соответственно. Прочность сплавов непрерывно увеличивается, повышаясь до 2000 МПа после деформации 40%.

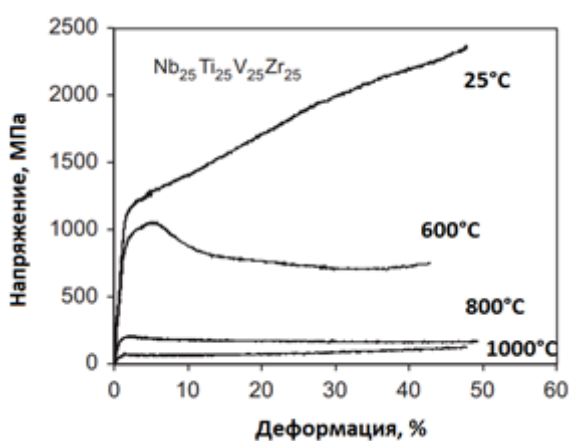
Сплавы CrNbTiZr (Рис. 1.4в) и CrNbTiVZr (Рис. 1.4г) демонстрируют высокий $\sigma_{0,2}$ (1260 МПа и 1298 МПа, соответственно), однако низкую пластичность (деформация сжатия до разрушения 6% и 3%, соответственно) при комнатной температуре. При $T > 600^\circ\text{C}$ сплавы пластичные и выдерживают заданную деформацию без разрушения. $\sigma_{0,2}$ сплавов непрерывно снижается с повышением температуры, сплавы NbTiVZr, NbTiV₂Zr, CrNbTiZr и CrNbTiVZr при температуре 1000°C показали предел текучести 58 МПа, 72 МПа, 115 МПа и 259 МПа, соответственно.

Сплавы NbTiVZr и NbTiV₂Zr при $T = 1000^\circ\text{C}$ имеют однофазную ОЦК-структуру. После деформации при 1000°C фазовые составы сплавов NbTiV₂Zr и NbTiVZr изменяются относительно соответствующих условий после термической обработки при 1200°C в течение 24 часов. В NbTiVZr

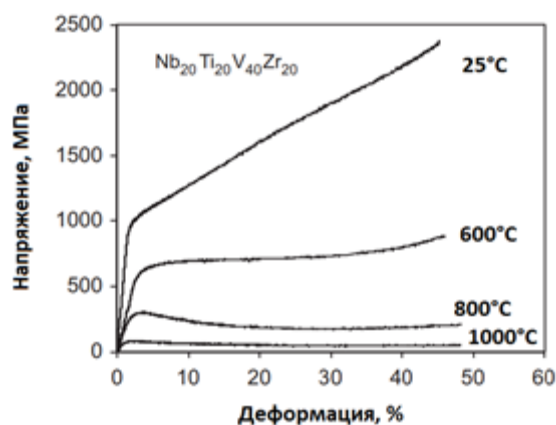
образовались две дополнительные фазы с ОЦК решеткой, преимущественно в зонах деформации. В сплаве NbTiV₂Zr объемная доля одной из трех фаз, наблюдаемых после гомогенизации, значительно снижается после деформации. Исследования показали, что фазы, образующиеся в соответствующих двух сплавах при 22°C, являются метастабильными, которые распадаются при повышенных температурах из-за медленной диффузии легирующих элементов.

После деформации при 1000°C сплавы CrNbTiVZr и CrNbTiZr сохранили двухфазную структуру (ОЦК фазу и фазу Лавеса). Высокотемпературная деформация привела к образованию новых рекристаллизованных зерен внутри матрицы и двойников внутри частиц фазы Лавеса.

Сплав CrNbTiVZr показал высокую прочность при повышенных температурах, меньшую плотность и более высокую температуру плавления, по сравнению с другими тремя исследуемыми сплавами. Для увеличения пластичности при комнатной температуре предлагается микроструктурный подход, который осуществляется путем растворения и контролируемого выделения фазы Лавеса.



а



б

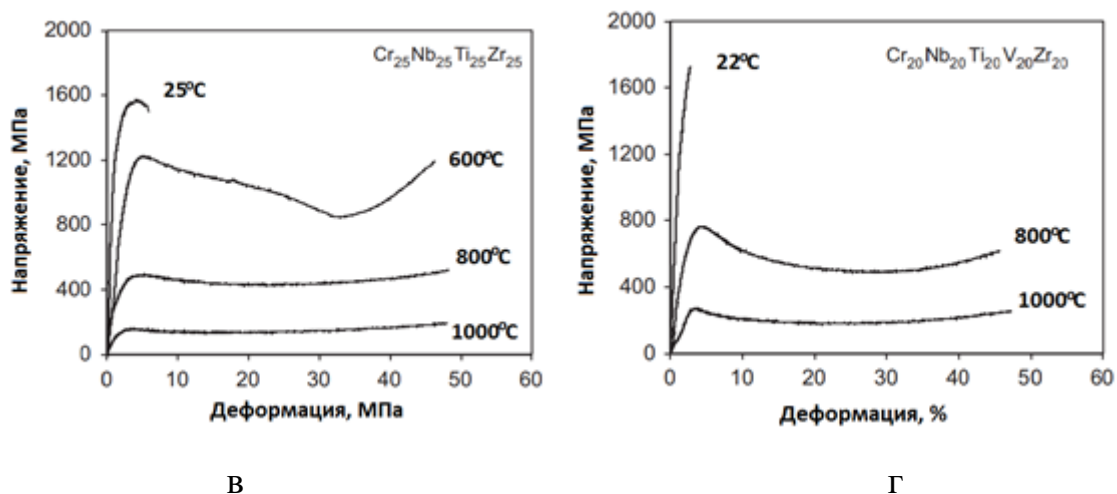


Рис. 1.4 Кривые напряжение-деформация сплавов NbTiVZr (а), NbTiV₂Zr (б), CrNbTiZr (в) и CrNbTiVZr (г) полученные после одноосного сжатия при повышенных температурах [12]

Для уменьшения плотности, роста высокотемпературной прочности и удельных свойств, повышения сопротивления окислению также было предложено ввести Al в некоторые ВЭСы на основе тугоплавких элементов. Интересные свойства показывает система сплавов AlCr_xNbTiV [13]. Повышение содержания Cr приводит к росту плотности сплавов с 5590 кг/м³ для сплава AlNbTiV до 5900 кг/м³ для AlCr_{1,5}NbTiV.

Микроструктуры сплавов AlCr_xNbTiV (x = 0; 0,5; 1; 1,5) после гомогенизационного отжига представлены на рисунке 1.5. На рисунках 1.5а и 1.5б показано, что сплавы AlNbTiV и AlCr_{0,5}NbTiV имеют однофазную крупнозернистую структуру со средним размером зерен 300 ± 25 мкм и 300 ± 55 мкм, соответственно. Наблюдается образование светлых частиц второй фазы в сплаве AlCrNbTiV с более высоким содержанием Cr (Рис. 1.5в). Частицы могут быть идентифицированы как фаза Лавеса. Микроструктура сплава AlCr_{1,5}NbTiV (Рис. 1.5г) схожа с микроструктурой сплава AlCrNbTiV. Объемная доля светлых частиц второй фазы увеличивается с увеличением содержания Cr.

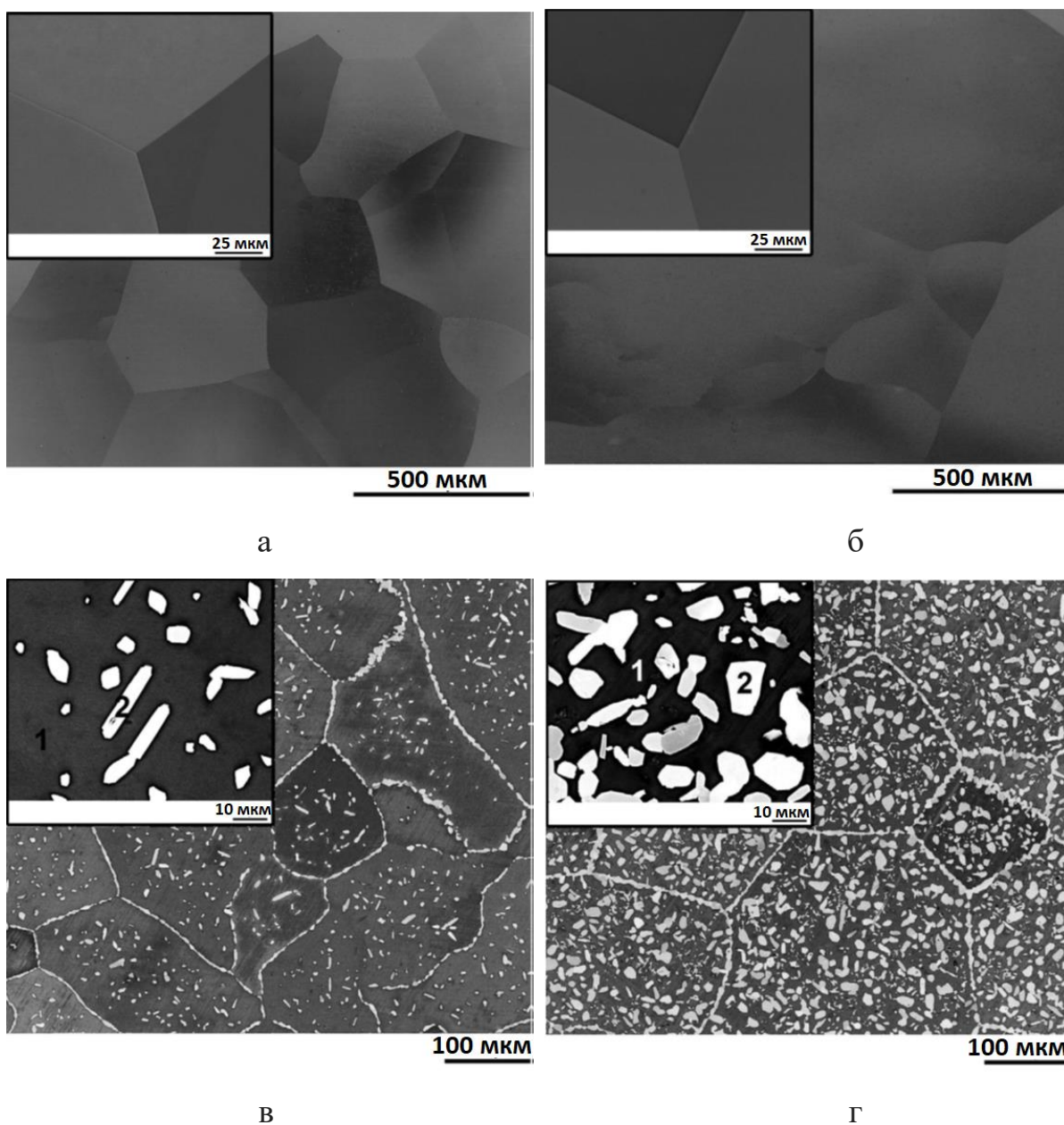


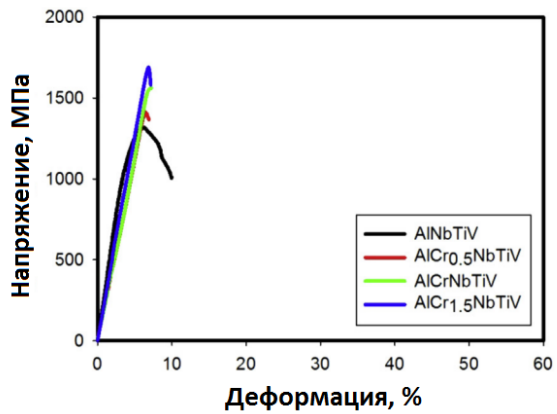
Рис. 1.5 Микроструктура сплавов $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0; 0,5; 1; 1,5$) в гомогенизированном состоянии: AlNbTiV (а), $\text{AlCr}_{0,5}\text{NbTiV}$ (б), AlCrNbTiV (в), $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$ (г) [13]

Все сплавы системы $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ показывают высокий предел текучести, однако имеют ограниченную пластичность при комнатной температуре (Рис. 1.6а). Благодаря увеличению содержания Cr в сплавах $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ увеличивается их прочность. Сплав AlNbTiV показывает $\sigma_{0,2} = 1000$ МПа, $\sigma_{\text{пик}} = 1280$ МПа и $\varepsilon = 5,2\%$, в то время как те же значения для сплава $\text{AlCr}_{1,5}\text{NbTiV}$ составляют, соответственно, 1700 МПа, 1700 МПа и 0%.

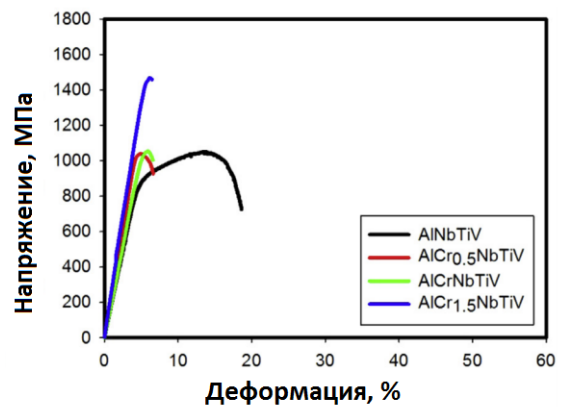
К уменьшению прочности и повышению пластичности сплавов приводит увеличение температуры во время испытания до 600°C (Рис. 1.6б). $\sigma_{0,2}$ сплава AlNbTiV составил 780 МПа, однако деформация до разрушения увеличилась до 12,5%, в то время как сплав AlCr_{1,5}NbTiV продемонстрировал $\sigma_{0,2}$ =1370 МПа и ϵ =0,8%.

При более высокой температуре 800°C можно заметить заметное увеличение пластичности системы AlCr_xNbTiV; сплавы были деформированы до 50% без разрушения (Рис. 1.6в). $\sigma_{0,2}$ сплавов AlCr_{1,5}NbTiV и AlNbTiV уменьшается до 970 МПа и 560МПа, соответственно. $\sigma_{\text{пик}}$ соответствующих сплавов составляют 700 МПа и 1045 МПа. При 800°C, в отличие от деформаций при пониженных температурах, кривые напряжений показывают выраженную стадию разупрочнения после достижения $\sigma_{\text{пик}}$.

При 1000°C $\sigma_{0,2}$ сплавов резко снижается до 75 МПа и 110 МПа для сплава AlCr_{1,5}NbTiV и AlNbTiV, соответственно (Рис. 1.6г).



а



б

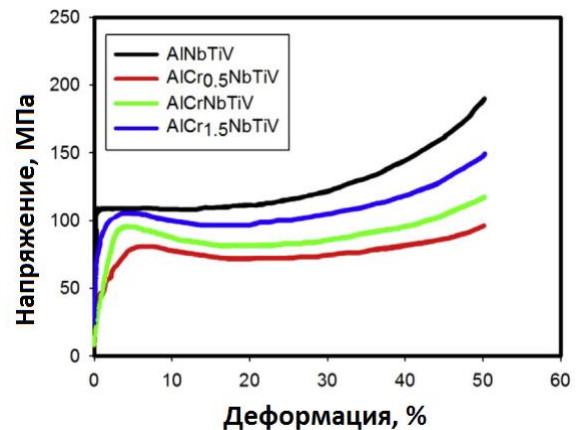
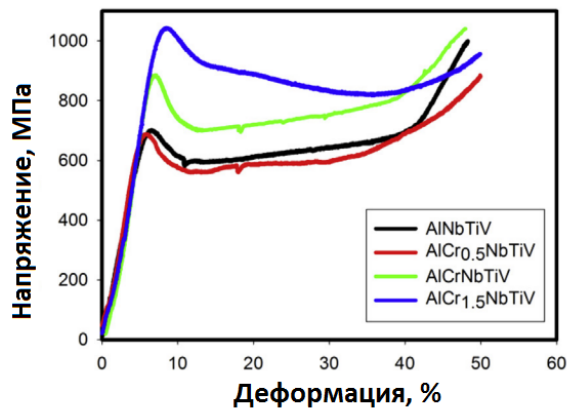


Рис. 1.6 Кривые напряжение-деформация сплавов системы $\text{AlCr}_x\text{NbTiV}$ ($x = 0; 0,5; 1; 1,5$) полученные после одноосного сжатия при температурах 25 (а), 600 (б), 800 (в) и 1000 (г)°С [13]

Еще одной попыткой снижения плотности за счет введения Al стали сплавы $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ и $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$. Рентгенограммы отожженных сплавов $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ и $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$ показаны на рисунке 1.7 [14]. В сплаве $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ идентифицированы две фазы, обе с ОЦК-кристаллическими структурами (Рис. 1.7а). Сплав $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$ имеет однофазную ОЦК-кристаллическую структуру (Рис. 1.7б). Значения плотности, ρ и микротвердости по Виккерсу, H_v для сплава $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$: $\rho = 7,40 \text{ г/см}^3$ и $H_v = 5,8 \text{ ГПа}$, а для $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$: $\rho = 9,05 \text{ г/см}^3$ и $H_v = 4,9 \text{ ГПа}$.

При сравнении кристаллической структуры, плотности и микротвердости сплавов $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ и $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$ со свойствами исходных сплавов, $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ [15] и HfNbTaTiZr [16, 17], соответственно, обнаружены очевидные положительные эффекты от легирования Al. Действительно, замена Cr на Al устраняет хрупкую фазу Лавеса, увеличивает микротвердость с 5,3 ГПа до 5,8 ГПа и снижает плотность с $8,23 \text{ г/см}^3$ до $7,40 \text{ г/см}^3$. Аналогичным образом, частичное замещение Hf на Al значительно увеличивает микротвердость (с 3,8 до 4,9 ГПа) и снижает плотность сплава (с $9,94$ до $9,05 \text{ г/см}^3$), хотя сплав $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$ сохраняет однофазную ОЦК-структуру.

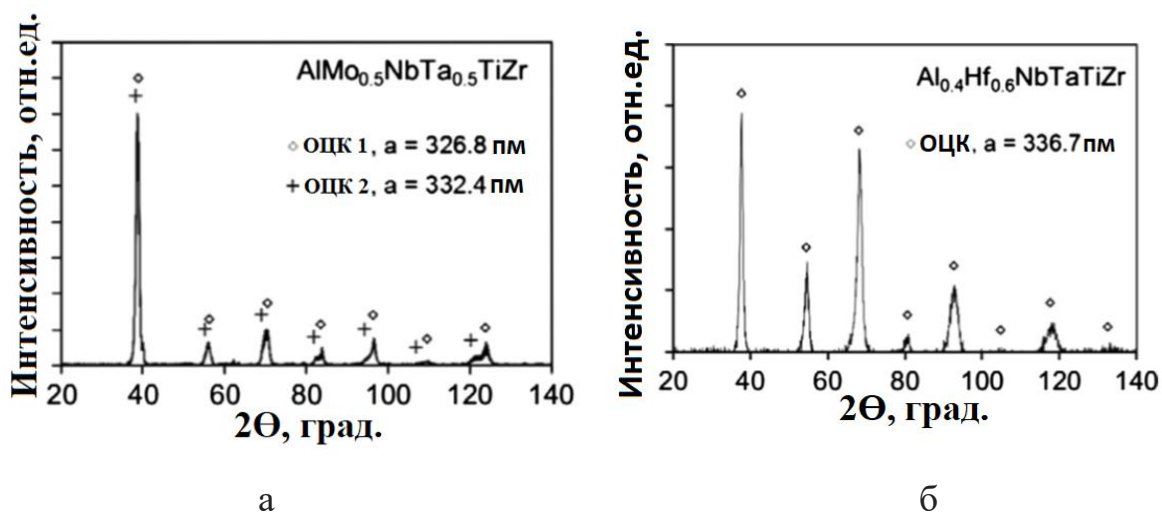


Рис. 1.7 – Рентгенограммы отожженных сплавов: (а) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ и (б) $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ [14]

Кривые зависимости напряжений от деформации образцов сплавов $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ и $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$, испытанных при разных температурах, показаны на рисунке 1.8а и 1.8б, соответственно. Оба сплава показывают очень высокую прочность при комнатной температуре. Сплав $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ имеет $\sigma_{0.2} = 2000$ МПа и $\sigma_{\text{пик}} = 2368$ МПа, а сплав $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ имеет $\sigma_{0.2} = 1841$ МПа и $\sigma_{\text{пик}} = 2269$ МПа. Пластичность при комнатной температуре обоих сплавов одинакова, $\varepsilon = 10\%$, а модуль упругости у $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ ($E = 178,6$ ГПа) значительно выше, чем у сплава $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ ($E = 78,1$ ГПа). С повышением температуры прочность и модуль упругости уменьшаются, а пластичность увеличивается. Снижение прочности происходит быстрее в сплаве $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$, чем в $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$. Например, при $T = 1273$ К и 1473 К предел текучести сплава $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ составляет $\sigma_{0.2} = 745$ МПа и 250 МПа, а у сплава $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ $\sigma_{0.2} = 298$ МПа. и 89 МПа, соответственно. Оба сплава имеют высокую пластичность при сжатии ($\varepsilon > 50\%$) при $T = 1273$ К и 1473 К

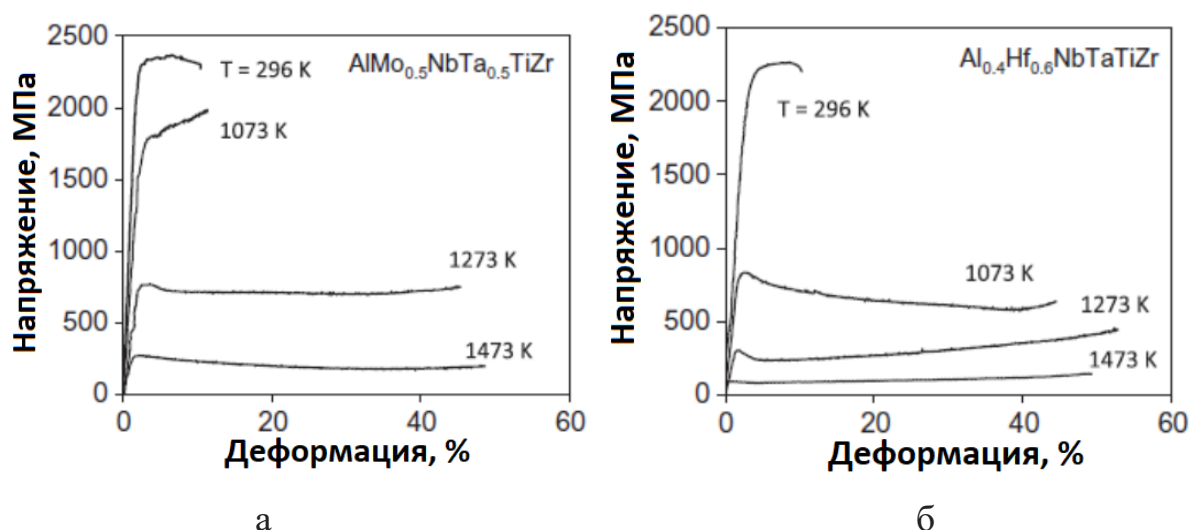


Рис. 1.8 Кривые напряжение-деформация сплавов $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (а) и $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ (б), испытанных при различных температурах в воздухе ($T = 296 \text{ K}$) и вакууме ($T = 1073 - 1473 \text{ K}$) [14]

На рисунке 1.9 приведено сравнение предела текучести сплавов $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ и $\text{Al}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{NbTaTiZr}$ со сплавами $\text{CrMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ и HfNbTaTiZr . Замена Cr на Al увеличивает $\sigma_{0.2}$ при всех исследованных температурах. Эффект особенно важен при высоких температурах. Например, при $T = 1273 \text{ K}$ и 1473 K сплав $\text{CrMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ имеет $\sigma_{0.2} = 546 \text{ МПа}$ и 170 МПа , в то время как сплав $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ имеет $\sigma_{0.2} = 745 \text{ МПа}$ и 255 МПа , соответственно, т.е. увеличение прочности на 36–50%. После частичной замены Hf на Al предел текучести при комнатной температуре почти удваивается. Однако разница в прочности уменьшается с повышением температуры.

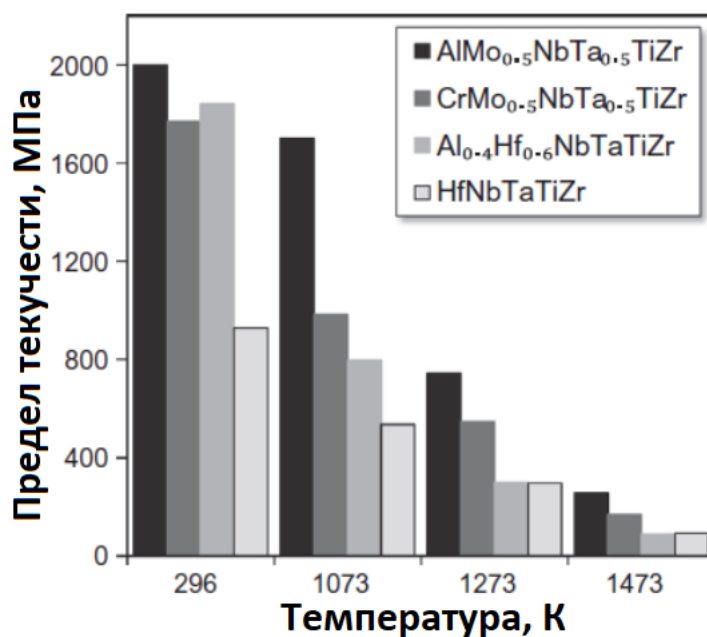


Рис.1.9 Гистограмма зависимости предела текучести сплавов $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$, $\text{CrMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$, $\text{Al}_{0,4}\text{Hf}_{0,6}\text{NbTaTiZr}$ и HfNbTaTiZr , от $T = 296 \text{ K}$, 1073 K , 1273 K и 1473 K [14]

Еще один, созданный на основе тугоплавких элементов, сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$, показал привлекательные механические свойства [18]. На рисунке 1.10 представлена микроструктура сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ после гомогенизации. Рентгеноструктурный анализ (Рис. 1.10а) показывает, что сплав имеет многофазную структуру. Наиболее сильные дифракционные пики принадлежат ОЦК решетке. Обнаружены также две второстепенные фазы - гексагональная (С14) фаза Лавеса и фазы типа Zr_2Al . СЭМ-изображение (Рис. 1.10б) подтверждает трехфазную структуру сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$: матричная фаза содержит два типа частиц - темные и светлые.

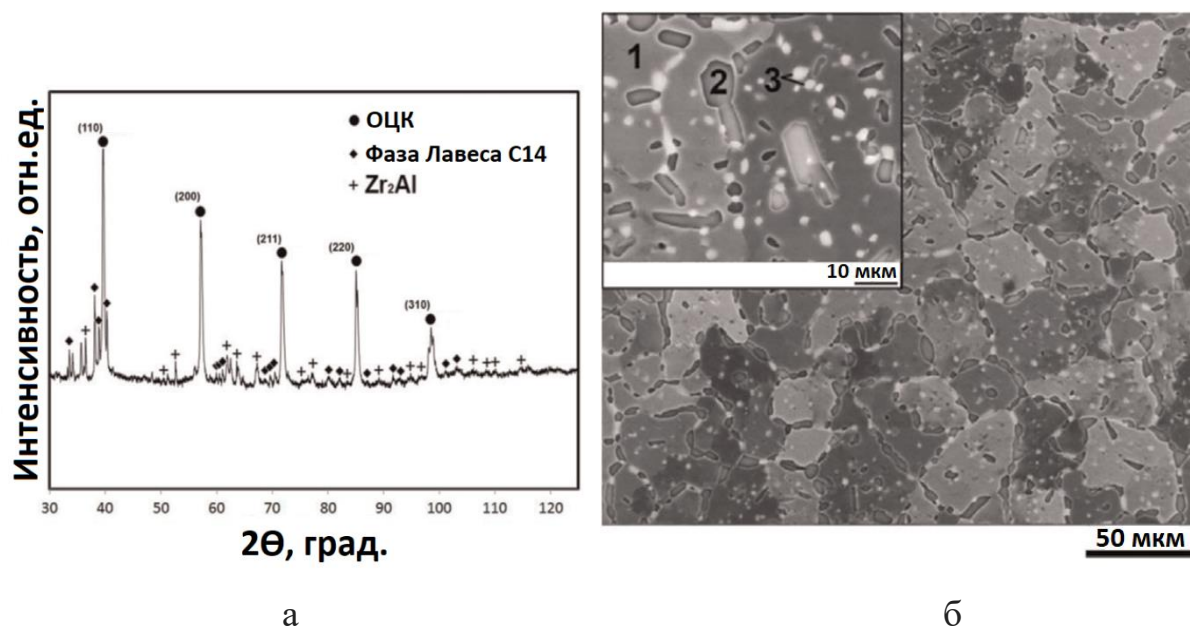


Рис. 1.10 Структура сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ после гомогенизации (а) рентгенограмма; (б) СЭМ – изображение [18]

При комнатной температуре сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ продемонстрировал предел текучести 1480 МПа, затем показал стадию деформационного упрочнения. Заметное падение напряжения наблюдается при $\varepsilon = 12\%$. Даже несмотря на наличие растрескивания, наклон кривой практически не изменяется до достижения заданной степени деформации. Образование трещин наблюдается по граням образца, в то время как центральная часть остается без трещин. С увеличением температуры испытания до 600°C происходит уменьшение $\sigma_{0,2}$ сплава до 1160 МПа. Деформируется сплав до 50% без трещин при температурах 600 – 1000°C. При увеличении температуры до 800°C происходит значительное снижение $\sigma_{0,2}$ до 680 МПа. При температуре 1000°C сплав $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ имеет низкий предел текучести 75 МПа (Рис. 1.11).

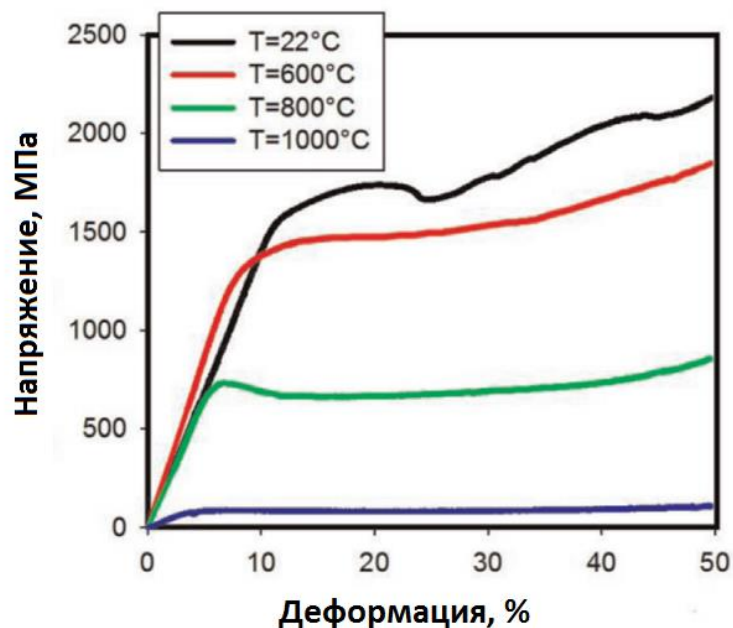
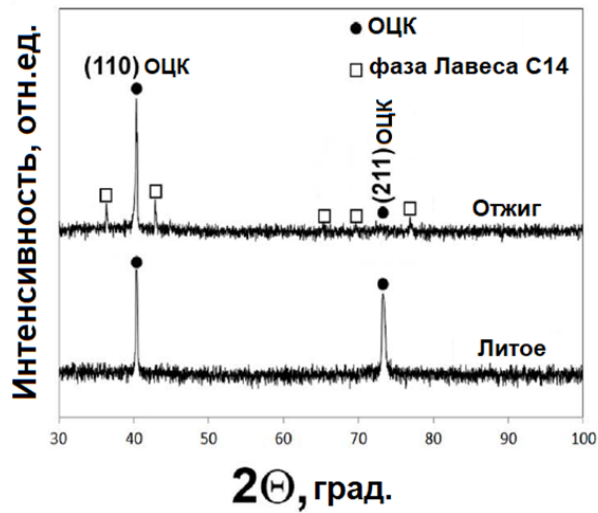
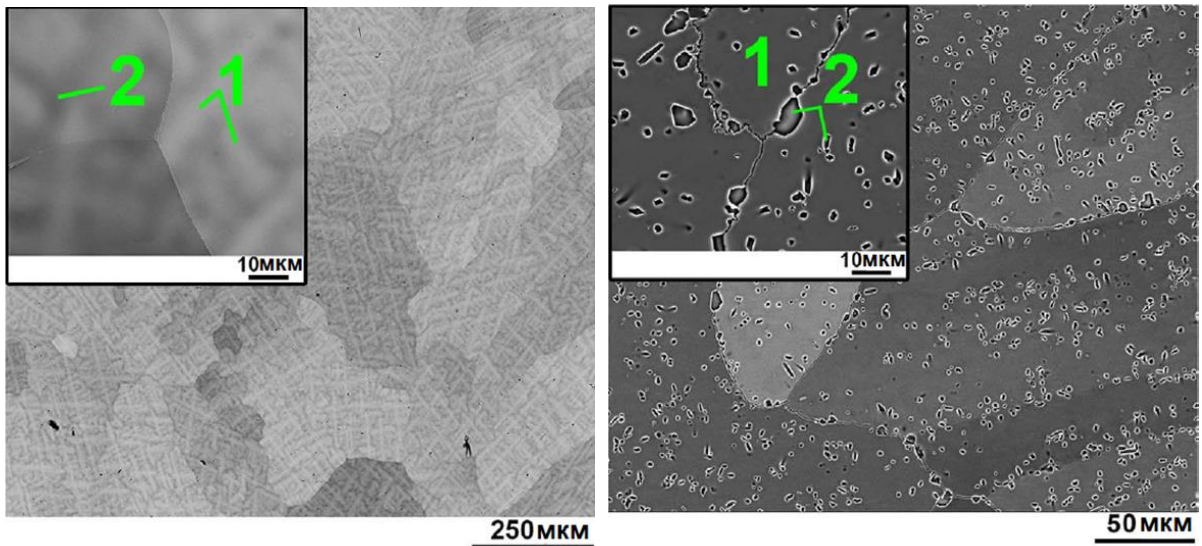


Рис. 1.11 Кривые напряжение-деформация сплава $\text{AlNbTiVZr}_{0,5}$ полученные после одноосного сжатия при температурах 25, 600, 800 и 1000°C [18]

Был разработан сплав $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$ [19], который имеет высокую прочность при комнатной температуре. Структура сплава $\text{Al}_{0,5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0,5}$ показана на Рис. 1.6. Данные рентгеноструктурного анализа для литого состояния (Рис. 1.12а) показывают, что сплав имеет одноцентрированную кубическую (ОЦК) структуру, что подтверждается наблюдениями SEM (Рис. 1.12б). После отжига при 1200°C в течение 24 ч выделяется вторая фаза (Рис. 1.12в), которая идентифицируется как гексагональная плотноупакованная (ГПУ) фаза Лавеса C14. Фаза Лавеса C14 уже наблюдалась в ВЭСах системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr [13, 25]. СЭМ-изображение показывает, что частицы фазы Лавеса в основном расположены внутри ОЦК-зерен в виде однородно распределенных прямоугольных частиц со средней длиной и шириной 8 и 5 мкм, соответственно, и объемной долей 5%.



а



б

в

Рис. 1.12 Структура сплава $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ в литом (а, б) и отожженном ($1200^{\circ}C$) (а, в) состоянии: а - рентгенограммы; б, в - изображения СЭМ [19]

Литой сплав $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ имеет предел текучести 1240 МПа и выраженную деформационную упрочняющую способность, что приводит к хорошей пластичности - сплав выдерживает 50% -ую деформацию без каких-либо признаков разрушения. Отжиг при $1200^{\circ}C$ в течение 24 ч существенно влияет на поведение при сжатии при комнатной температуре сплава

$Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ (Рис. 1.13); предел текучести достигает 1340 МПа, но сплав становится менее пластичным и разрушается после уменьшения высоты на 18,5%. При 600°C отожженный сплав демонстрирует предел текучести 930 МПа и пластичность ~ 30%. Принимая во внимание измеренную плотность сплава ($5,76 \text{ г/см}^3$), удельная прочность отожженного сплава составляет 233 $\text{кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ при комнатной температуре и 163 $\text{кПа}\cdot\text{м}^3/\text{кг}$ при 600°C. При более высоких температурах 800 и 1000°C сплав значительно разупрочняется - соответствующие значения предела текучести составляют 445 МПа и 90 МПа. Он становится очень пластичным и может быть продеформирован до 50% без разрушения.

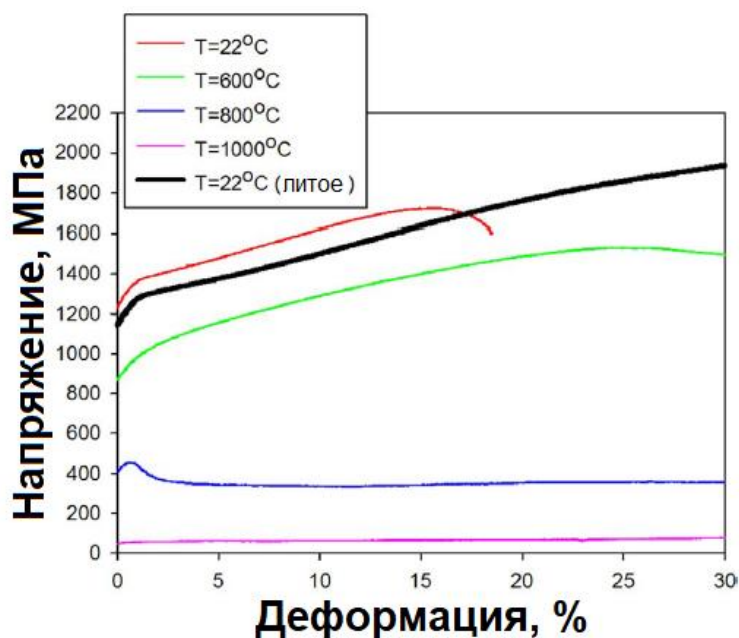


Рис. 1.13 Кривые деформация -напряжение сплава $Al_{0,5}CrNbTi_2V_{0,5}$ в литом состоянии (черная линия) и после отжига при 1200°C в течение 24 часов (цветные линии) [19]

1.2 Механическое поведение ВЭСов при 400 – 1200 °С

ВЭСы на основе тугоплавких элементов, механические свойства которых при $T > 400^\circ\text{C}$ были подробно описаны, это $\text{AlMo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ [14, 20–22], AlCrMoNbTi [23, 24], AlNbTiV [13, 25, 26], HfNbTaTiZr [16, 17] и др. ВЭСы, независимо от количества и типа присутствующих фаз, испытывают переход от хрупкого состояния к пластичному при температуре выше комнатной. Например, однофазные ОЦК сплавы MoNbTaW и MoNbTaVW [10], AlCrMoNbTi [23], HfMoTaTiZr [27] и HfMoNbTaTiZr_{10} являются хрупкими и показывают межзеренное разрушение при $T \leq 600^\circ\text{C}$. ВЭСы, как правило, демонстрируют хорошую пластичность при температуре выше 600 – 800°С. HfNbTaTiZr , вероятно, является единственным ВЭСом, изученным до настоящего времени с переходом из хрупкого в вязкое состояние ниже комнатной температуры. Микроструктура и свойства этого сплава были изучены в широком диапазоне температур и скоростей деформации. Были идентифицированы три температурные области с различным поведением деформации. При температуре до 600°С, HfNbTaTiZr проявляет деформационное упрочнение, хорошую пластичность и деформационное двойникование, сходные с наблюдаемыми при комнатной температуре. При 800°С наблюдались мелкие зерна и распространение трещин по границам зерен, а также выделение частиц на границах зерен из-за нестабильности твердого раствора. При $T \leq 600^\circ\text{C}$ и $T \geq 1000^\circ\text{C}$ HfNbTaTiZr показал однородную деформацию и никаких признаков кавитации или разрушения. Предел текучести уменьшался с увеличением температуры с 535 МПа при 800°С до 92 МПа при 1200°С. Пластическое течение при высоких температурах и скоростях деформации от 10^{-5} до 10^{-1} с^{-1} было описано соотношением Зенера-Холломона с показателем напряжения $n = 3,3 \pm 0,3$ и энергией активации $Q = 226 \text{ кДж / моль}$. Добавление Мо или замена Nb на Мо в эквимольном HfNbTaTiZr повышает предел текучести при сжатии при 1000°С до 814 МПа и при 1200°С до 556 МПа для HfMoNbTaTiZr и, а для

HfMoTaTiZr до 855 МПа и 404 МПа, соответственно [27]. Образование второй фазы, межзеренных трещин и пористости происходит в обоих сплавах во время испытаний на сжатие при 1000 и 1200°C. Фазовые превращения, наблюдаемые во время высокотемпературной деформации, могут происходить из-за метастабильности фаз при комнатной температуре [12, 16, 22, 27].

В случае легких ВЭСов многофазный сплав CrNbTiVZr имеет $\sigma_Y = 1230$ МПа и 615 МПа при 600 и 800°C, соответственно [12]. Низкая плотность этого сплава ($\rho = 6,57$ г/см³) дает удельный предел текучести 187 МПа*см³/г и 94 МПа*см³/г, соответственно, при этих двух температурах испытания. Также были исследованы легкие ВЭСы с Al, включая AlCrMoNbTi [23], Al_{0,4}Hf_{0,6}NbTaTiZr [14], AlNbTiVZr_x ($0 < x < 1,5$) и AlCr_xNbTiV ($0 < x < 1,5$) [13, 25]. Однофазный сплав AlCrMoNbTi не является пластичным при 800 – 1200°C, при 1200°C показывает 24% деформации при сжатии [23]. Его прочность на сжатие составляет 860 МПа при 800°C, но прочность значительно падает при $T \geq 1000^\circ\text{C}$. AlNbTiVZr_x и AlCr_xNbTiV обладают хорошими прочностными свойствами до 600 и 800°C [13, 25]. В интервале температур 20 – 800°C предел текучести AlCr_xNbTiV увеличивается с добавлением Cr из-за образования фаз Лавеса. В этих сплавах AlCr_{1,5}NbTiV имеет самый высокий удельный предел текучести: 160 МПа*см³/г при 800°C. Однако сплавы AlCr_xNbTiV ($0 < x < 1,5$) демонстрируют высокую пластичность при сжатии только выше 800°C. Добавление циркония увеличивают прочность AlNbTiVZr_x до 600°C благодаря эффекту твердорастворного упрочнения. Падение предела текучести AlNbTiVZr_x происходит при $T \geq 800^\circ\text{C}$, что связано с уменьшением дальнего порядка В2 матрицы [25].

Замена Hf для сплавов с высокой плотностью и Cr и /или V для хрупких сплавов на Al может привести к образованию микроструктуры с улучшенными механическими свойствами и пониженной плотностью [14, 20–22]. Это показано для AlMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr, который сохраняет очень

высокий предел текучести при сжатии, равный 1597 МПа при 800°C и 750 МПа при 1000°C. Двухфазная мелкозернистая структура демонстрирует хорошую термическую стабильность [20, 21]. Прочность падает при температуре значительно выше 1000°C. Образование неупорядоченной фазы матрицы ОЦК и В2 фаз во время высокотемпературной деформации улучшает низкотемпературную пластичность этих сплавов. Соответствующие составы ($Al_{0,5}Mo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr$ и $Al_{0,25}NbTa_{0,5}TiZr$) в настоящее время рассматриваются для применения в экстремальных температурных условиях [22].

Достижение высоких прочностей при повышенных температурах в ВЭСах на основе тугоплавких элементов не обязательно требует многофазных структур. Эффект твердорастворного упрочнения, вероятно, играет главную роль в этих сплавах при высоких температурах, по крайней мере, при 1000°C. Такое поведение ВЭСов весьма отличается от суперсплавов на основе Ni, для которых жаропрочность в основном контролируется частицами второй фазы. Применение однофазных высокотемпературных конструкционных материалов может значительно упростить конструкцию сплава.

Для ВЭСов на основе тугоплавких элементов не найдено корреляции между $\sigma_y^{1000^\circ C}$ и $\sigma_y^{25^\circ C}$ для ВЭСов на основе тугоплавких элементов. Это хорошо видно на графике $\sigma_y^{1000^\circ C}$ с соответствующими значениями $\sigma_y^{25^\circ C}$ (Рис. 14). Действительно, разные ВЭСы с одинаковыми значениями $\sigma_y^{25^\circ C}$ могут иметь совершенно разные значения $\sigma_y^{1000^\circ C}$. Например, $AlCr_{0,5}NbTiV$, $AlNb_{1,5}Ta_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}$ и $MoNbTaVW$ имеют почти одинаковый $\sigma_y^{25^\circ C}$ (1300 МПа, 1280 МПа и 1246 МПа, соответственно), но очень разные $\sigma_y^{1000^\circ C}$ (40, 403 и 842 МПа). Двух- и трехфазные ВЭСы обычно имеют более высокую прочность при комнатной температуре, чем однофазные; однако преимущество теряется при 1000°C (Рис. 1.14). Кроме того, многофазные ВЭСы с тем же $\sigma_y^{25^\circ C}$, что и у однофазных, обычно имеют значительно

меньший $\sigma_y^{1000^\circ\text{C}}$, чем соответствующий однофазный ВЭС. Это наблюдение позволяет предполагать, что предел текучести многофазных ВЭСов падает с ростом температуры быстрее, чем предел текучести однофазных ВЭСов. Обнаружение того, что ВЭС, имеющие высокую прочность при комнатной температуре, не обязательно также имеют высокую прочность при высоких температурах (в данном случае 1000°C), имеет решающее значение для проектирования высокотемпературных ВЭСов. Этот вывод указывает на то, что информации о свойствах при комнатной температуре недостаточно для выбора ВЭСа для высокотемпературного применения, поскольку ВЭСы с высокой прочностью при комнатной температуре не обязательно являются прочными при 1000°C . Необходимо установить взаимосвязи между составом, микроструктурой и высокотемпературными механическими свойствами, которые могут сильно отличаться от взаимосвязей, полученных при комнатной температуре.

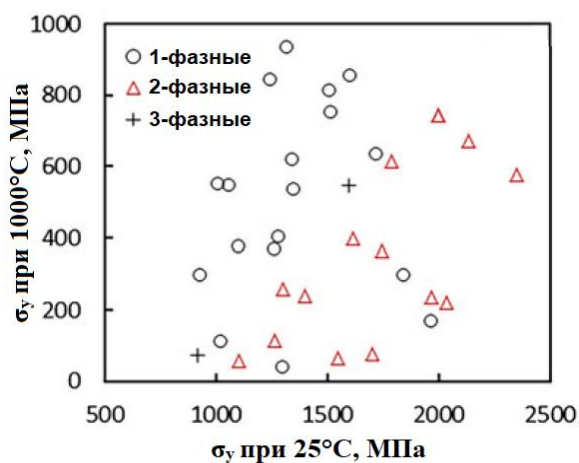


Рис. 1.14 Сравнение напряжений текучести при сжатии $\sigma_{0,2}$ при 1000°C и при 25°C для ВЭСов [29]

1.3 Влияние холодной прокатки на структуру и свойства ВЭСов с ГЦК и ОЦК структурой

Микроструктура сплава CoCrFeNiMn после гомогенизационного отжига, последующей деформации и кратковременного отжига (исходное состояние) показана на рисунке 1.15 [29]. В обоих условиях сплав имел однофазную ГЦК структуру со средним размером зерна 350 мкм после гомогенизационного отжига (Рис. 1.15а) и 200 мкм в исходном (до холодной прокатки) состоянии (Рис. 1.15б). Уменьшение размера зерна в исходном состоянии по сравнению с гомогенизированным состоянием является результатом рекристаллизации. Однако в обоих условиях следует отметить наличие гораздо более мелких зерен с размерами около 50–70 мкм в гомогенизированном состоянии и 30 мкм в исходном состоянии. Объемная доля более мелких зерен составляла 11% и 7% в гомогенизированном и начальном состоянии, соответственно. В исходном состоянии зерна имеют преимущественно равноосную форму; слегка вытянутые зерна также наблюдаются в некоторых областях (~ 15% от объемной доли). Наблюдаемая неоднородность микроструктуры, скорее всего, связана с неравномерным распределением деформации при сжатии. В исходном состоянии двойники отжига не обнаружены. Поскольку в гомогенизированном состоянии наблюдаются некоторые двойники отжига (на рисунке 1.15а они показаны стрелками), можно предположить, что их исчезновение связано с ростом зерен при рекристаллизации [30].

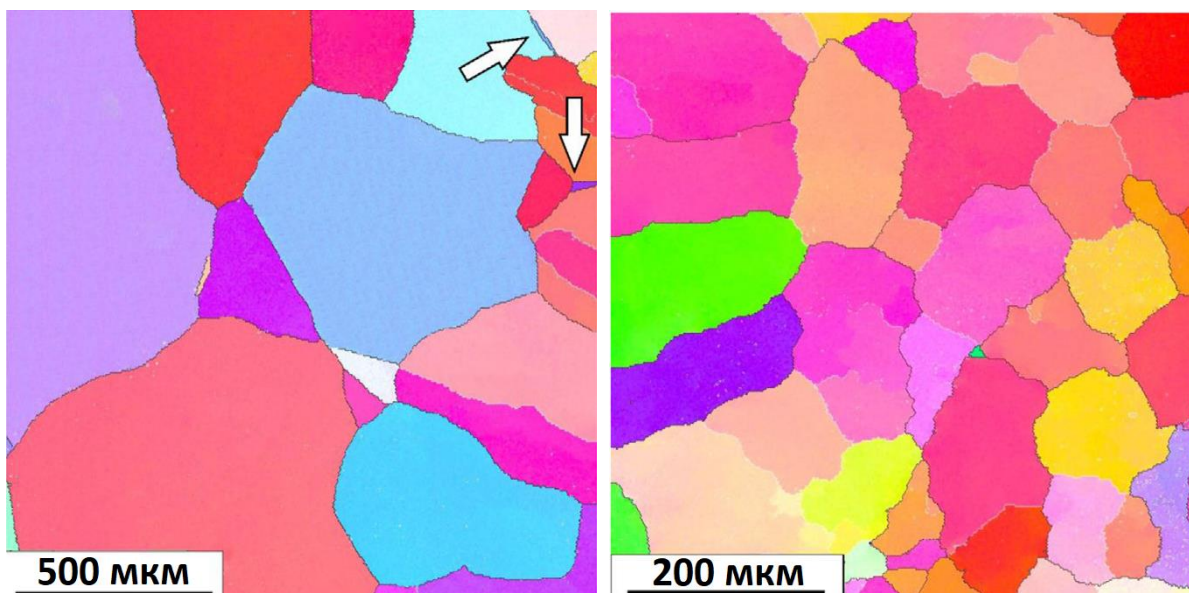


Рис. 1.15 ОПФ - карты сплава CoCrFeNiMn в гомогенизированном состоянии (а) и начальном состоянии (до прокатки) (б) [29]

Эволюция микроструктуры сплава CoCrFeNiMn при прокатке при температурах 77 К и 293 К связана с двойникованием. При $T=77$ К двойникование более обширное с точки зрения доли двойниковых зерен и диапазона деформаций, при которых происходило двойникование, тем самым обеспечивая более быструю общую кинетику эволюции микроструктуры (Рис. 1.16а, г).

Эволюция дислокационной структуры при обеих температурах связана с формированием плотных массивов (в двойниковых областях) или границ ячеек (в не двойниковых областях) при средних значениях прокатки. При дальнейшей деформации плотность дислокаций увеличивается без заметных качественных изменений. Во всем интервале деформации плотность дислокаций ниже при прокатке при $T=77$ К, по сравнению с прокаткой при $T=293$ К (Рис. 1.16б, д).

Упрочнение субструктуры обеспечило заметно меньший вклад по сравнению с упрочнением Холла-Петча при обеих температурах. Однако вклад от упрочнения Холла-Петча в упрочнение может быть завышен из-за

низкой эффективности высокоугловых границ двойников в качестве препятствия для скольжения дислокаций.

Деформация до 80% привела к образованию микроструктуры, состоящей из двойников, повернутых в направлении течения металла и полос скольжения. Образование новых зерен или субзерен не наблюдалось даже в сильно деформированных областях (полос сдвига) при обеих температурах (Рис. 1.16в, е).

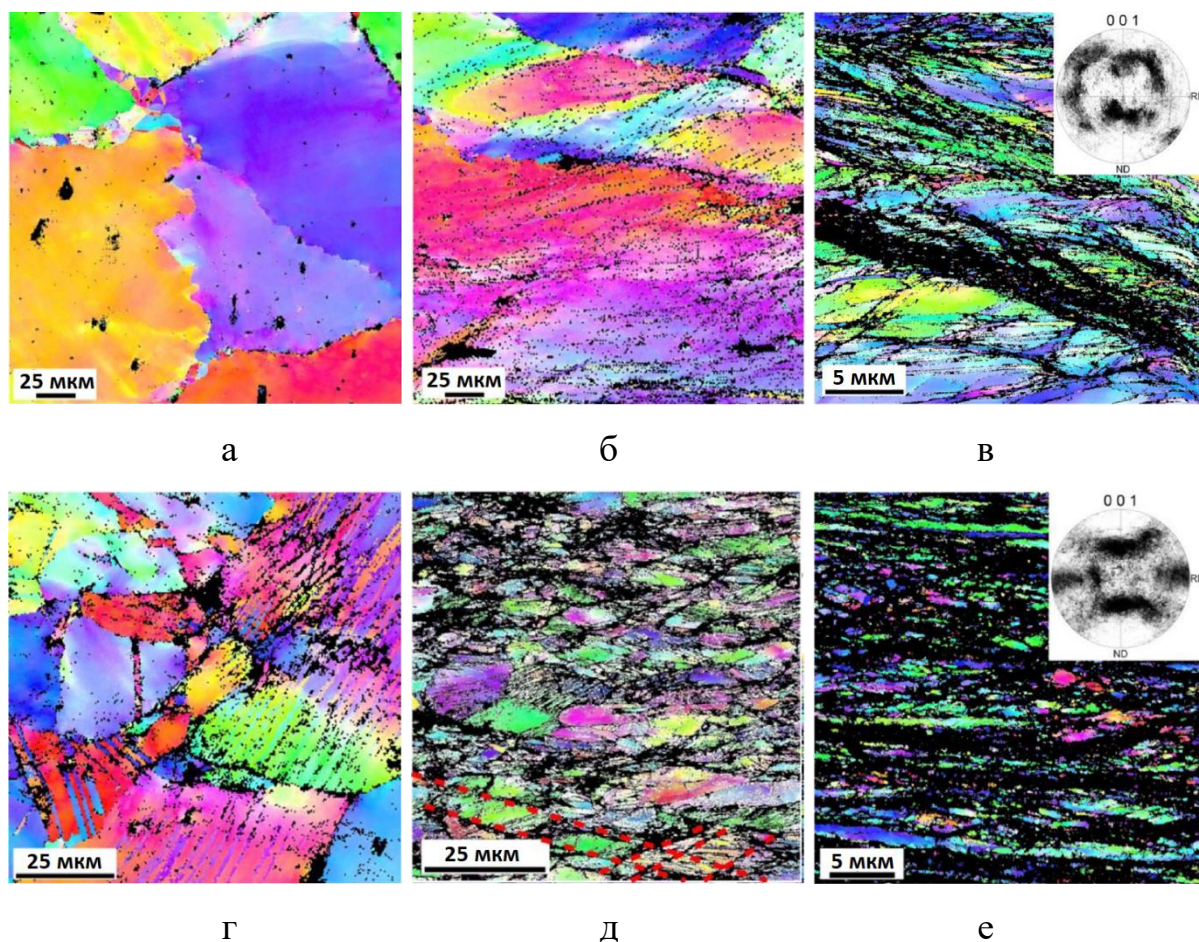


Рис. 1.16 ОПФ - карты полученные на поперечной плоскости сплава CoCrFeNiMn прокатанного при 293 К (а, б, в) и 77 К (г, д, е) на 15% (а, г), 40% (б, д) и 80% (в, е) [29]

В ходе испытаний на растяжение были получены инженерные кривые растяжения для сплава CoCrFeNiMn после гомогенизационного отжига и после прокатки при 77 К и 293 К до $\varepsilon = 80\%$. В исходном состоянии образец

демонстрировал упрочнение до точки при $\varepsilon = 55\%$. Прокатка при обеих температурах привела к существенному устранению стадии деформационного упрочнения и раннего образования шейки, что типично для материалов, подвергнутых сильной холодной обработке. Предельная прочность на растяжение образцов, прокатанных при 77 К или 293 К, оказалась равной 1500 МПа или 1200 МПа, соответственно, в то время как прочность в начальном гомогенизированном состоянии составляла 440 МПа (Рис. 1.17). Однако общее удлинение падает с очень высокого значения 71% в начальных условиях до 12% или 14% в результате прокатки при криогенной и комнатной температуре, соответственно. Форма кривых с устойчивой стадией типична для металлов, которые деформируются двойникованием [31], что указывает на влияние двойникования на упрочнение. Следует отметить, что конец стадии двойникования смещен в сторону более высокой деформации при 77 К по сравнению с 293 К, что еще раз свидетельствует о том, что вклад двойникования в упрочнение при более низкой температуре должен быть более выраженным.

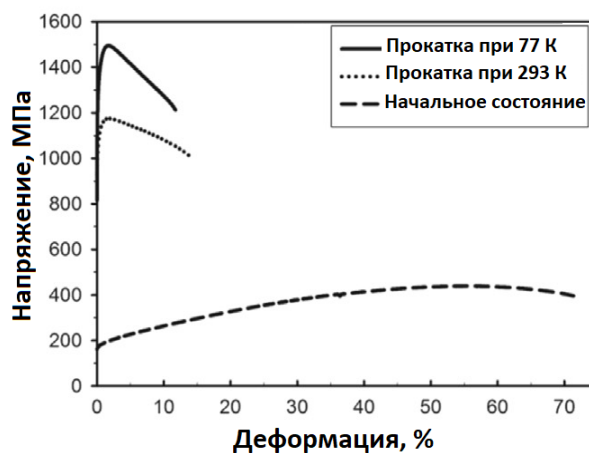


Рис. 1.17 Кривые текучести, полученные при испытании на растяжение высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn в гомогенизированном состоянии и после прокатки при 293 или 77 К до $\varepsilon = 80\%$ [29]

Высокоэнтропийный сплав HfNbTaTiZr при холодной прокатке был успешно деформирован до 86,4% [32]. Это первая удачная попытка прокатать ВЭС с ОЦК решеткой при комнатной температуре.

Холодная прокатка привела к значительному удлинению зерна, формированию структуры с деформационными полосами сдвига внутри зерен и развитию кристаллографических текстур (Рис. 1.18).

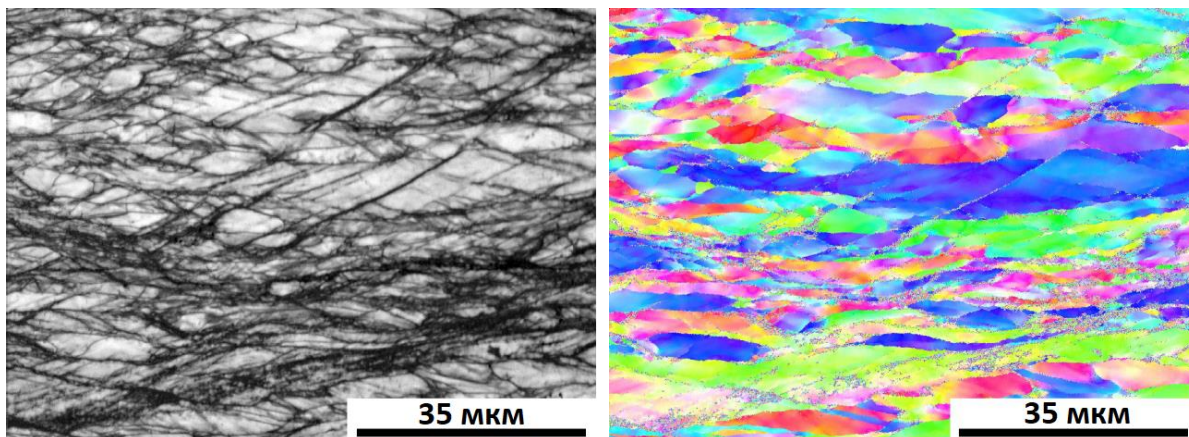


Рис. 1.18 Микроструктура HfNbTaTiZr после деформации на 86,4% (а) и ОПФ карта (б) [32]

Отжиг холоднокатаного листа при температуре 800°C в течение 2 ч приводит к частичной рекристаллизации и выделению второй фазы в нерекристаллизованных областях. Частицы второй фазы обогащены Nb и Ta и имеют ОЦК структуру. Матрица обогащена Hf и Zr, и также имеет ОЦК решетку (Рис. 1.18а).

После отжига при температуре 1000°C произошла полная рекристаллизация холоднокатаного сплава с образованием крупных равноосных зерен. Средний размер зерна увеличивается с увеличением температуры отжига. При деформации 86,4% средний размер зерен составлял ~ 22 мкм. Отожженные образцы имели однофазную ОЦК структуру. Однако они также содержали очень небольшое количество (~ 1–2%) второй фазы (Рис. 1.18б).

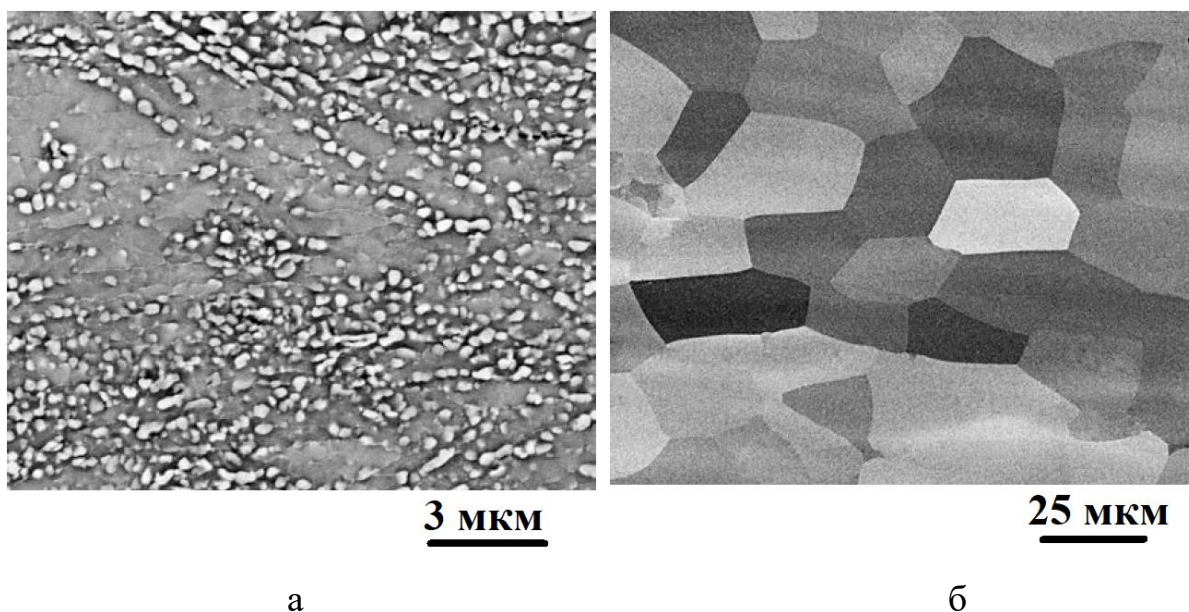


Рис. 1.19 Микроструктура HfNbTaTiZr после деформации на 86,4% и отжига 800°C (а) и 1000°C (б) [32]

На рисунке 1.20 показаны истинные напряжения – кривые истинной деформации образцов после холодной прокатки до 86,4%, прокатки и отжига при 800°C в течение 2 часов, прокатки и отжига при 1000°C в течение 2 часов. Образец после прокатки показал предел текучести, $\sigma_{0,2}$ равный 1202 МПа, пиковое напряжение, $\sigma_{\text{пик}}$ равное 1295 МПа, и полное истинное напряжение, $\epsilon = 0,047$. Кроме того, этот образец показал заметную стадию разупрочнения без признаков макроскопической локализации деформации. Отжиг при 800°C привел к увеличению $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_{\text{пик}}$ до 1303 МПа и 1334 МПа, соответственно, хотя общая истинная деформация снизилась до 0,019. После отжига при 1000°C в течение 2 часов холоднокатаный лист показал очень привлекательную комбинацию свойств на растяжение: $\sigma_{0,2} = 1145$ МПа, $\sigma_{\text{пик}} = 1262$ МПа и $\epsilon = 0,096$ (удлинение 10%). Пластическая деформация этого образца происходила с умеренной скоростью деформационного упрочнения. Коэффициент деформационного упрочнения g (D_s / D_e) составлял 900 ± 100 МПа. Измеренный модуль упругости листа в прокатке составил 93,3 ГПа, а после отжига увеличился до 100 ГПа.

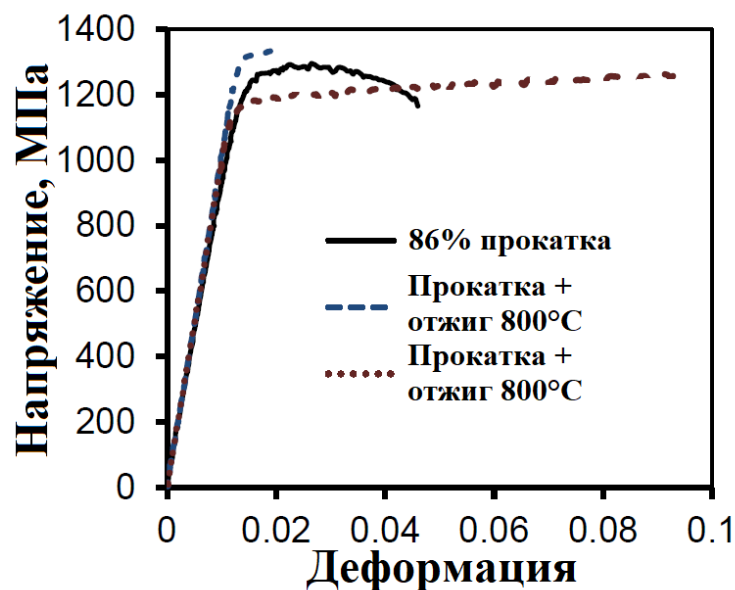


Рис. 1.20 Кривые истинные напряжения - истинная деформация холоднокатаного и отожженного сплава HfNbTaTiZr [32]

1.4 Влияние деформационно-термической обработки на микроструктуру и механические свойства ВЭСов на основе тугоплавких элементов

Сплав AlTiVNb в литом состоянии имеет дендритную крупнозернистую микроструктуру (Рис. 1.21), с размером зерен от нескольких сотен микрометров [33]. Дендриты обогащены Nb, а междендритные области имеют более высокое содержание Al. Сплав AlTiVNb в литом состоянии имеет относительно высокую твердость 6,2 ГПа. Сплав деформируется при кручении под высоким давлением. С увеличением приложенного напряжения твердость увеличивается за счет измельчения зерна. При деформации около 50% достигается плато твердости $7,4 \pm 0,5$ ГПа, предполагающее насыщение при измельчении зерна.

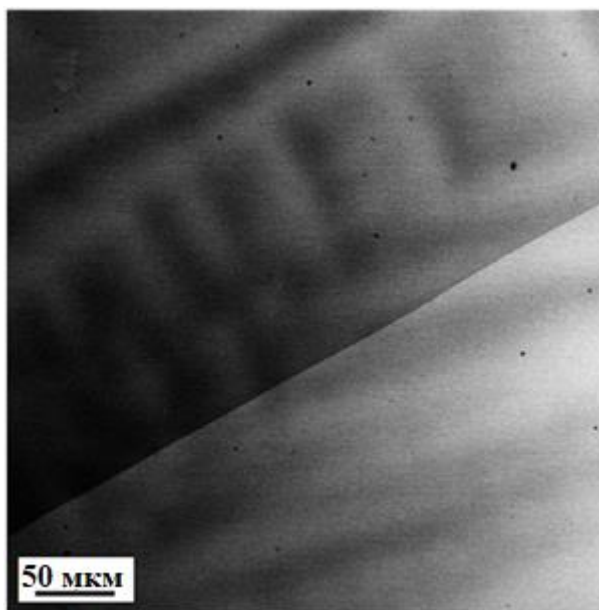


Рис. 1.21 Микроструктура сплава AlTiVNb в литом состоянии [33]

Даже при относительно низких температурах отжига можно обнаружить значительное повышение твердости, которое еще больше возрастает при 700°C и демонстрирует твердость около 10,4 ГПа, это примерно на 3 ГПа выше по сравнению с КВД состоянием. При более высоких температурах отжига твердость начинает снижаться примерно до 8,5 ГПа при $T=1000^{\circ}\text{C}$.

Для определения причин изменений механических свойств во время отжига использовались измерения рентгенофазовый анализ. Как видно на рисунке 1.8а, при относительно низких температурах отжига до 500°C никаких изменений в рентгенограмме не обнаружено. При температуре отжига 700°C можно наблюдать образование дополнительных пиков. Помимо исходной ОЦК-фазы, дополнительные пики предполагают наличие фазы Nb_2Al (Рис. 1.22а, б). Примечательно, что пики для образца при 700°C относительно широкие. Это может быть следствием природы нанокристаллической дополнительной фазы, но также и результатом присутствия другой фазы.

Для образца при 900°C пики стали более многочисленными. Хотя исходная ОЦК-фаза все еще присутствует в материале. Пики,

соответствующие фазе Nb_2Al , стали более выраженными. Из-за уменьшенной ширины пиков, частично перекрывающих друг друга при $700^\circ C$, при $900^\circ C$ пики четко разделены. Рассматривая обычные базы данных и принимая во внимание возможные фазы, которые могут образовываться из известных бинарных систем четырех базовых элементов, выделение Ti_3Al представляется наиболее вероятным. Однако не все пики могут быть связаны с этими фазами (Рис. 1.22б), предполагая, что также может присутствовать дополнительная фаза.

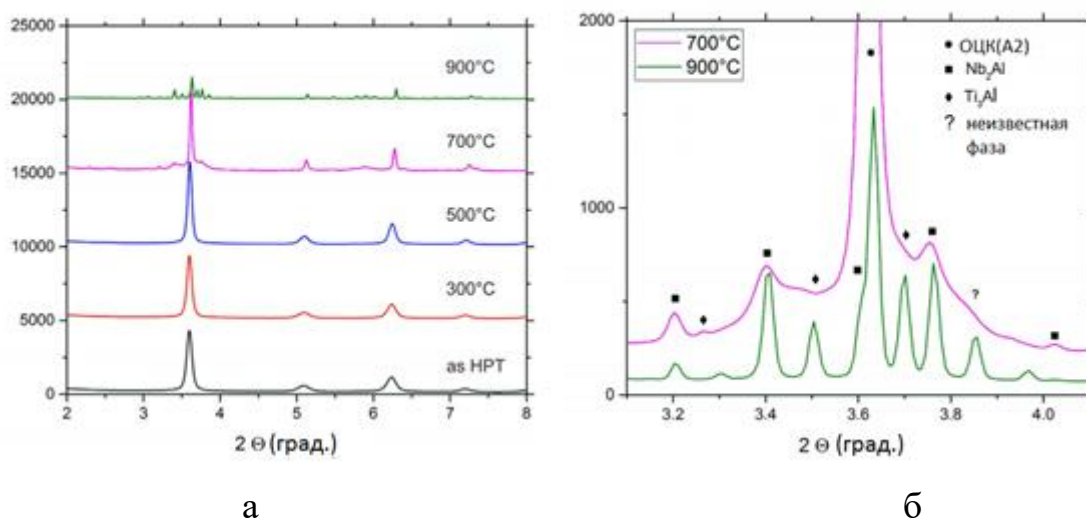


Рис. 1.22 Рентгенофазовый анализ сплава $AlTiVNb$ [33]

На рисунке 1.23а представлена микроструктура отожженного образца в течение 1 часа при температуре $500^\circ C$. По сравнению с состоянием КВД микроструктура выглядит более четкой, хотя границы зерен в целом все еще кажутся нечеткими, а отожженный образец показывает небольшой рост зерен. Электронограмма не показывает значительных изменений по сравнению с деформированным состоянием, все рисунки могут быть проиндексированы как исходная ОЦК-фаза.

Образец, отожженный при $700^\circ C$ в течение 1 часа (Рис. 1.23б), показывает гораздо более выраженные изменения. Микроструктура теперь

более четкая и наблюдается заметный рост зерна. Что еще более важно, на дифракционной картине отчетливо видны дополнительные кольца, которые можно отнести к фазе Nb_2Al . Что касается возможного присутствия Ti_3Al в сплаве при $700^\circ C$, то с помощью исследований на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) не было найдено четких доказательств. При температурах отжига до $700^\circ C$ микроструктура остается мелкозернистой, как видно на рисунке 1.23а. Более высокие температуры отжига приводят к значительному увеличению среднего размера зерна.

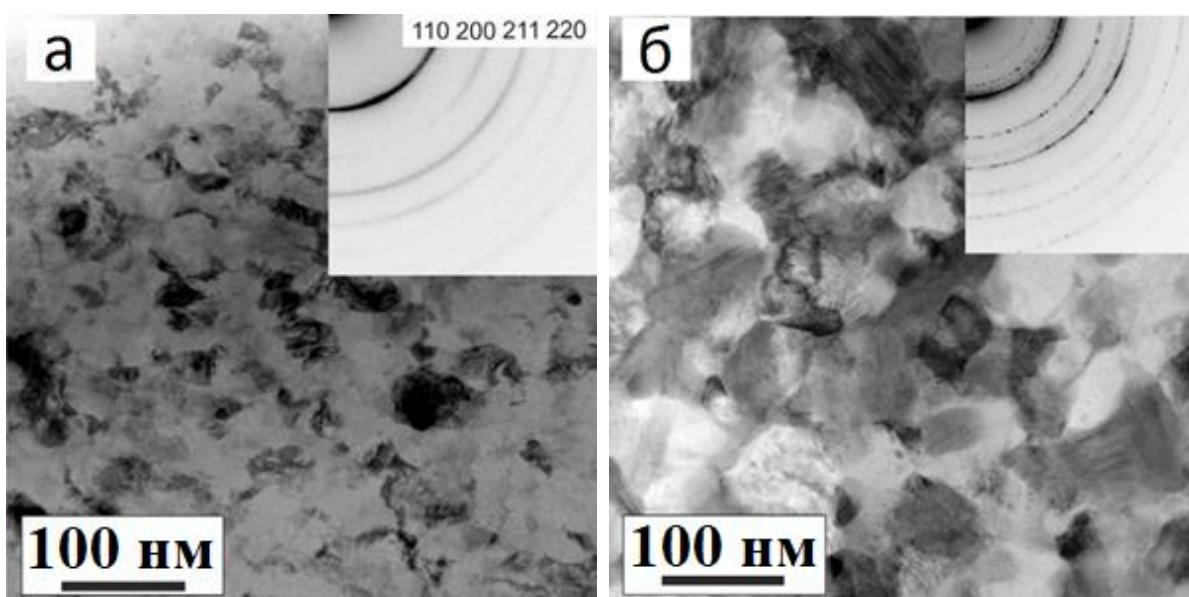


Рис. 1.23 ПЭМ изображение микроструктуры сплава AlTiVNb при температуре отжига $500^\circ C$ (а) и $700^\circ C$ (б) [33]

Для изучения кинетики микроструктурных процессов дополнительно проводили изотермическую термообработку при $700^\circ C$ в течение 5 минут, 1 часа и 15 часов. Даже после 5 минут отжига произошло увеличение твердости на 2,6 ГПа, почти достигая значения, полученного после часовой термообработки. При дальнейшем увеличении времени отжига до 15 ч твердость продолжает увеличиваться, но незначительно.

После термической обработки $800^\circ C$ в течение 1 часа размер зерна составляет около 150 нм (Рис. 1.24а), однако при максимальной температуре

отжига 1000°C зерна уже выросли до среднего размера около 1 - 2 мкм (Рис. 1.24в). Более светлые области обогащены Nb, вероятно являются фазой Nb₂Al.

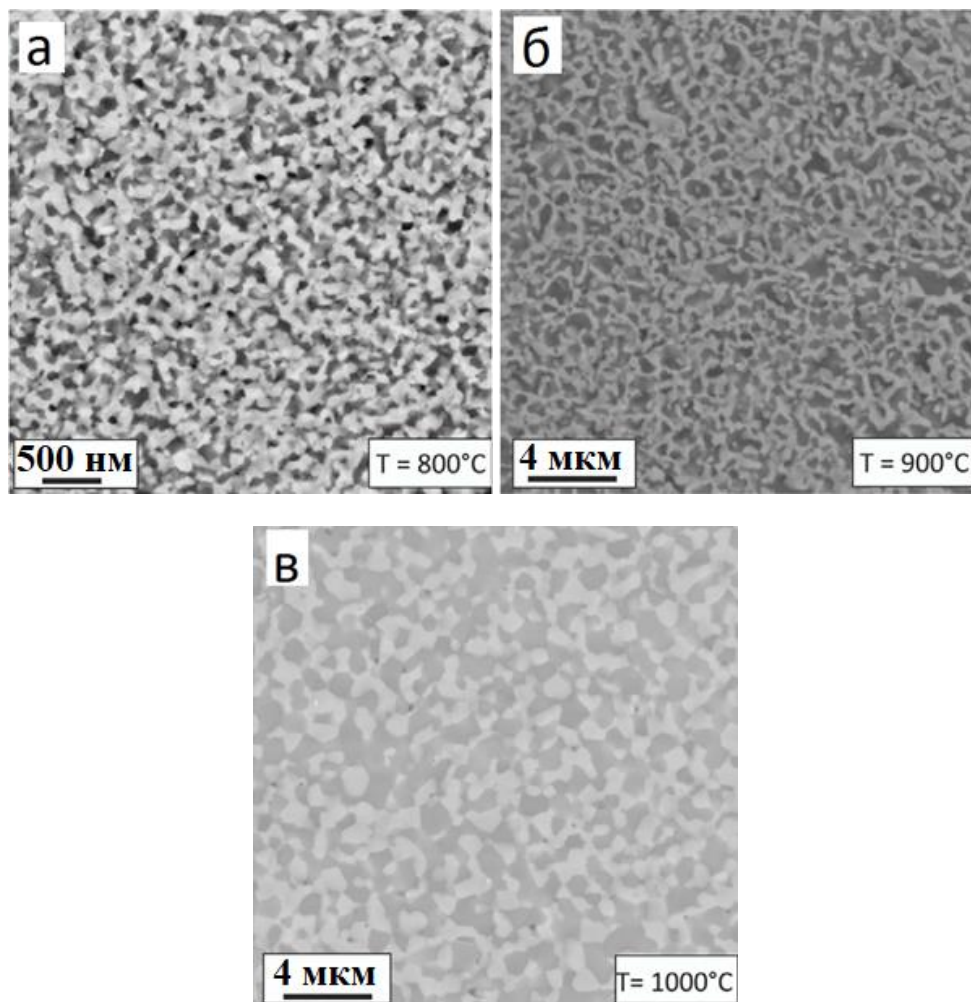


Рис. 1.24 Микроструктура сплава AlTiVNb при температуре отжига 800°C (а), 900°C (б) и 1000°C (в) [33]

1.5 Лазерная сварка ВЭСов

Существует немного сведений о лазерной сварке ВЭСов. Успешная лазерная сварка ВЭСа CoCrFeNiMn была проведена Кашаевым и др. [34]. Сплав CoCrFeNiMn имеет дендритную микроструктуру, содержащую

включения (Рис. 1.25). Химический анализ включений показал, что это MnS-частицы.

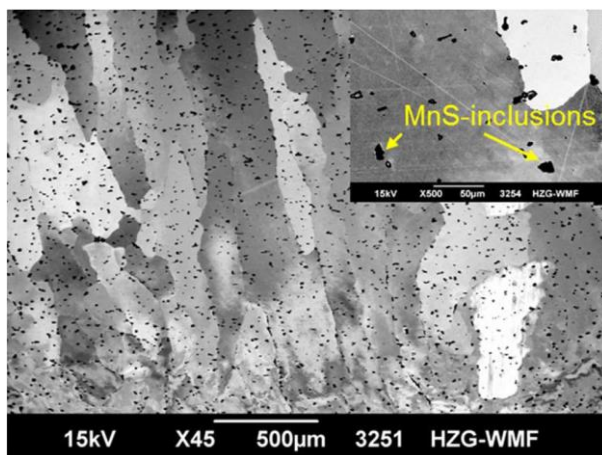


Рис. 1.25 Микроструктура CoCrFeNiMn [34]

Исследования ПЭМ (Рис. 1.26) показали наличие прямоугольных частиц второй фазы с четкими границами раздела. Средняя длина и ширина частиц составляли 130 ± 60 нм и 50 ± 20 нм, соответственно. Большинство частиц были организованы в цепочки (Рис. 26а). Анализ кристаллической структуры частиц по электронно-дифракционным картинам выбранной площади показал, что они являются карбидами типа $M_{23}C_6$ (Рис. 1.26б). Согласно результатам химического анализа, металлическая часть карбидов состояла почти исключительно из Cr.

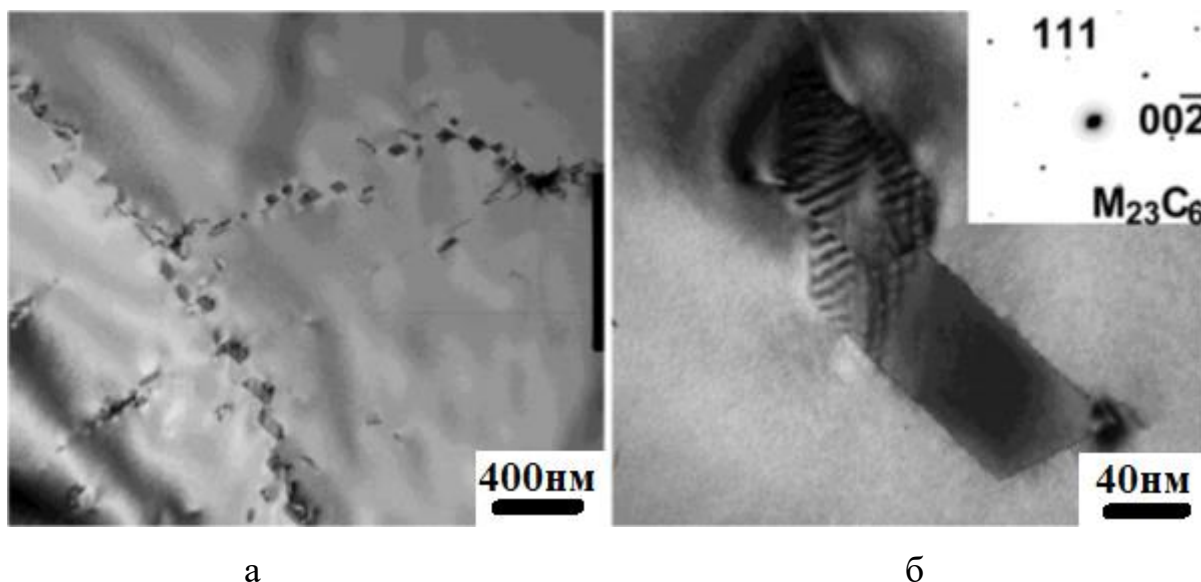


Рис. 1.26 ПЭМ-изображения светлого поля основного материала (а).
 Выбранная площадь электронограммы (SAED) включения показана на (б)
 [34]

Был проведен ряд экспериментов с уровнем мощности лазера 2,0 кВт и четырьмя скоростями сварки (3,0 м/мин, 4,0 м/мин, 5,0 м/мин и 6,0 м/мин) для определения соответствующих параметров сварки, необходимых для получения стыковых соединений правильной формы с полным проникновением.

Во время экспериментов с лазерной сваркой наблюдалось образование сварочного шлейфа, свидетельствующего об испарении материала. Это может быть одной из причин недостаточного заполнения, которое видно в поперечном сечении стыкового лазерного луча, сваренного со скоростью сварки 5 м/мин (Рис. 1.27а). Ширина сварного шва составляла ~ 570 мкм. Сварочные дефекты, такие как поры или трещины, не были выявлены. Чтобы проанализировать влияние скорости сварки на форму сварного шва, измеряли ширину зоны перемешивания в поперечных сечениях стыковых соединений в трех разных положениях: сторону радиационного воздействия, середину шва и сторону корня шва. Результаты показаны на рисунке 1.27б. Лазерная сварка при скорости 3 м/мин привел к большой ширине зоны

перемешивания на стороне радиационного воздействия. При скорости сварки 6 м/мин была получена ширина зоны перемешивания на стороне корня сварного шва 300 мкм. Увеличение скорости сварки выше 6 м/мин привело к частичному проникновению, тогда как снижение скорости сварки ниже 3 м/мин привело к образованию широкого сварного шва. Результаты, показанные на диаграмме (Рис. 1.27б), показывают, что сварка с более «цилиндрической» формой («I») может быть достигнута при скоростях сварки в диапазоне от 4 м/мин до 5 м/мин. «Цилиндрическая» форма может быть предпочтительной для растягивающих свойств сварного шва. Поскольку сварка со скоростью 5 м/мин показала более правильную форму, это стыковое соединение использовалось в дальнейших микроструктурных исследованиях этого исследования.

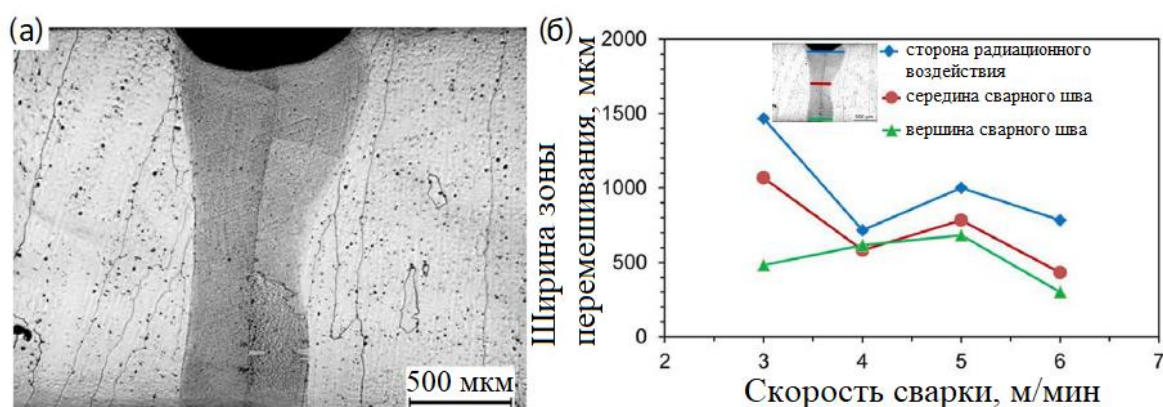


Рис. 1.27 Макрофотография стыкового сваренного соединения, при уровне мощности лазера 2 кВт со скоростью сварки 5 м/мин (а). Ширина зоны перемешивания в зависимости от скорости сварки для стыковых соединений, сваренных при мощности лазера 2 кВт (б) [34]

Различия в микроструктуре и ориентации зерен между зоной основного материала, зоной термического влияния и зоной перемешивания не были значительными (Рис. 1.28а). Средняя длина продольной оси ($408,8 \pm 28,0$) мкм и длина поперечной оси ($151,3 \pm 25,6$) мкм в обоих случаях зоны

термического влияния и зоны перемешивания. Некоторые мелкие зерна были обнаружены вдоль фронта затвердевания. Средние значения углов разориентации составляли $26,7^\circ$ и $36,9^\circ$ для зоны термического влияния и зоны перемешивания соответственно. Изменения в ориентационных полосах кристаллов наблюдались в зоне перехода зоны термического влияния / зоны перемешивания. Полоса ориентации $\langle 103 \rangle // ND$ наблюдалась в зоны термического влияния (Рис. 1.28б). Также наблюдалось снижение осевых интенсивностей с 7,2 мрд до 2,8 мрд (Рис. 1.28в), скорее всего, из-за меньшего размера зерен, которые находятся в ФЗ по сравнению с зернами в ЗТВ.

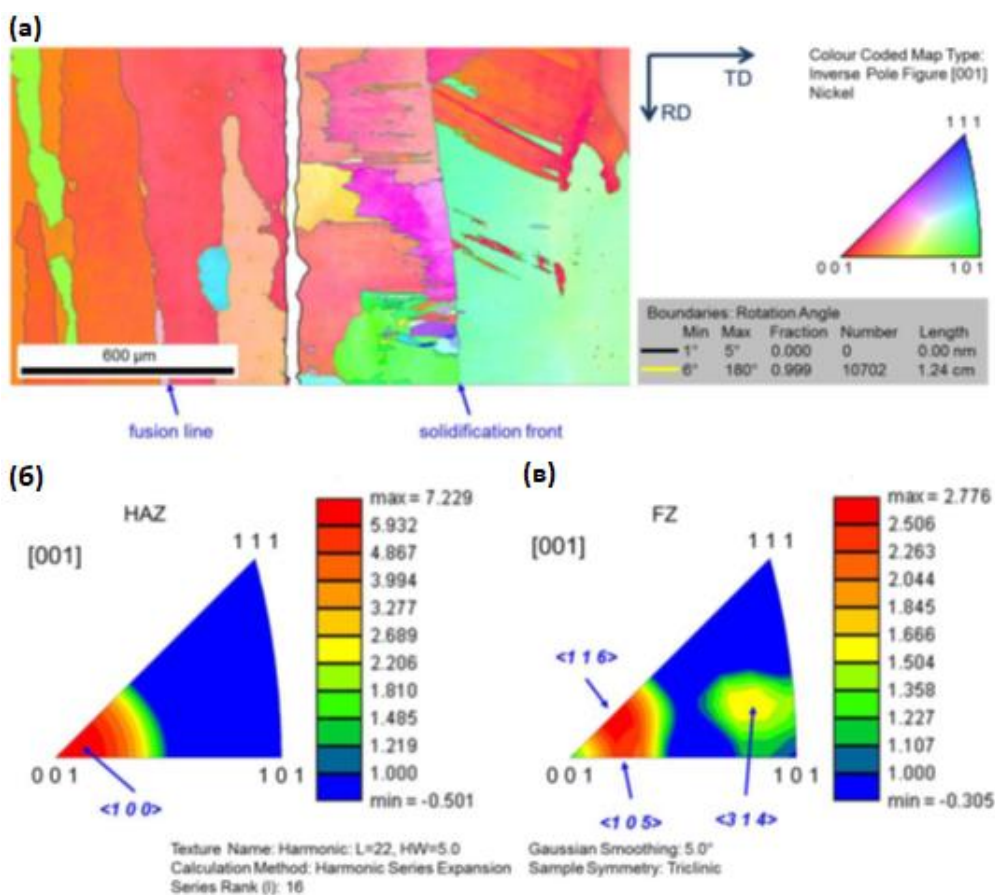


Рис. 1.28 Поперечное сечение стыкового соединения: (а) карта ориентации кристалла и обратные полюсные фигуры (б) зоны термического воздействия и (в) зоны перемешивания [34]

Рис. 1.29 демонстрирует результаты исследования ПЭМ зоны перемешивания. В ГЦК-матрице были обнаружены два типа частиц (Рис.

1.29а). Первый тип - карбид $M_{23}C_6$ почти сферической формы (средний диаметр составлял 110 ± 40 нм) (Рис. 1.29б). Их химический состав заметно не отличался от карбидов в основном материале. Вторым типом частиц были наноразмерные частицы с В2 структурой (Рис. 1.29в и 1.29г). Их доля и средний диаметр составляли $\sim 4\%$ и ~ 5 нм, соответственно. Однако следует отметить, что вокруг частиц карбида могут быть обнаружены участки, не содержащие частиц В2 (Рис. 1.29б).

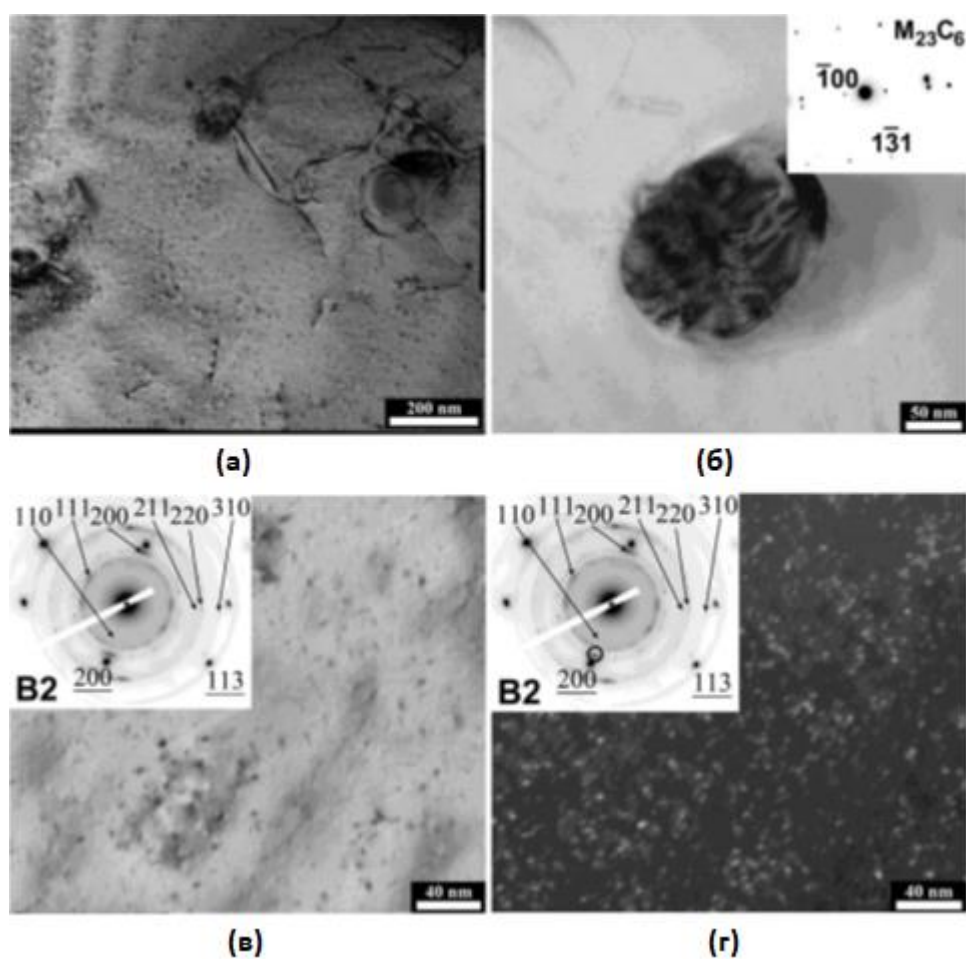


Рис. 1.29 Изображения светлого поля (а – в) и темного поля (г) зоны слияния. Электронно-дифракционные картины (SAED) выделенных участков выделены в (б, в, г) [34]

1.6 Моделирование ВЭСов с помощью CALPHAD

Моделирование CALPHAD, т. е. расчет фазовых диаграмм и термодинамических свойств, является одним из наиболее важных и мощных инструментов для исследования ВЭСов [40-44]. Качество моделирования CALPHAD зависит от качества используемых термодинамических баз данных в расчетах. Прогнозы CALPHAD надежны в диапазонах композиции, для которых уже были построены базы данных. Для правильного прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентного сплава, как правило, должна быть доступна полная термодинамическая оценка соответствующих двоичных и троичных систем. Однако имеющиеся в настоящее время базы данных, даже специально разработанные для ВЭСов [45, 46], имеют ограниченное число элементов, бинарных систем и, особенно, троичных систем и, таким образом, могут быть надежно применены только к ограниченному числу легированных систем. Сеньков и др. [41, 42] рассчитали фазовые диаграммы для более чем 100 000 уникальных эквиатомных сплавов, содержащих 3, 4, 5 или 6 легирующих элементов, с использованием 8 различных термодинамических баз данных, разработанных CompuTherm, LLC (Madison, WI) [46]. Они обнаружили, что доля сплавов, для которых все соответствующие бинарные системы имели полное термодинамическое описание, быстро уменьшалась с увеличением количества компонентов и что ни один из сплавов с 4 или более компонентами не имел полного набора оцененных тройных систем. Сравнение расчетов CALPHAD с экспериментально сообщенными данными для более чем 50 эквиатомных сплавов показывало удовлетворительный результат для типа и количества присутствующих фаз, только в том случае, если доля полностью оцененных бинарных систем превысила 50%. В остальных случаях расчетный результат не совпадал с экспериментальным.

Метод CALPHAD широко использован для развития новых ВЭСов на основе тугоплавких элементов и прогнозирования температуры, состава фаз

и фазовой стабильности. Сеньков и др. [11] использует CALPHAD для разработки легких ВЭСов из системы Cr–Nb–Ti–V–Zr и моделирования равновесных и неравновесных фазовых диаграмм в этих жаропрочных сплавах. Расчеты правильно предсказали однофазную ОЦК структуру в сплавах без Cr и многофазную структуру в отожженных сплавах. Несмотря на прогнозирование правильных тенденций, расчеты CALPHAD не смогли точно предсказать объемные доли и составы фаз Лавеса в Cr-содержащих ВЭСах. Позже CALPHAD был использован для анализа равновесных и неравновесных фаз в $\text{CrMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$, который содержит фазу Лавеса [47]. Хотя расчеты были согласованы с экспериментальными результатами и объясняли различное содержание фаз в литом и отожженном состоянии, сообщалось о заметных количественных расхождениях в объемных долях и составах фаз. Это расхождение объяснялось тем, что CALPHAD моделировал фазу Лавеса как бинарную фазу Cr_2Zr , тем самым истощая другие фазы этими элементами; экспериментальные результаты показали большие концентрации других элементов в фазе Лавеса.

Сеньков и др.[14, 20] также использовали CALPHAD для изучения влияния добавления Al на фазовый состав нескольких ВЭСов на основе тугоплавких элементов. Было предсказано образование двух ОЦК фаз, а затем экспериментально доказано их существование в нескольких ВЭСах, содержащих Al, Ta и Zr. Позже было обнаружено, что CALPHAD (используя базы данных CompuTherm и ThermoCalc) не смог предсказать упорядочение ОЦК фаз в ВЭСах [21, 22, 48] проблема заключается в том, что Al не образует В2 соединений с тугоплавкими элементами, и поэтому в базах данных CALPHAD нет бинарных и троичных моделей для В2фазы в системах с тугоплавкими элементами и Al. Чжанг и соавт. [50, 51], Яо и соавт.[51-53] и Гао и соавт.[56] использовали CALPHAD для исследования однофазных ВЭСов с ОЦК решеткой, таких как $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ [49], MoNbTaTiVW [50], NbTaTiV и NbTaTiVW [51], MoNbTaTiV [52], MoNbTaV [53] и HfNbTaTiVZr [54].

Гао и др. [40] сравнил выбранные эмпирические параметры (энтальпии смешения, разности атомных размеров, Ω -параметра и разности электроотрицательности) и данные предсказанные CALPHAD. Для HfMoNbTaTiVZr и HfMoNbTaTiVWZr эмпирическими параметрами была предсказана однофазная структура, однако первый сплав имел две фазы ОЦК, второй сплав имел несколько фаз в литом состоянии, что свидетельствует о несостоятельности эмпирических подходов. С другой стороны, CALPHAD удалось качественно прогнозировать фазовый состав. Исследование показало, что для этого очень ограниченного числа сплавов, CALPHAD является более эффективным в прогнозировании формирования, чем эмпирические параметры. Использование CALPHAD Гао со соавт. [41] также определило новые однофазные ОЦК ВЭСы HfMoNbTiZr, HfMoTaTiZr, HfMoNbTaTiZr, MoNbTaTiVZr, NbTaTiVZr и HfMoTaTiVZr.

Щух со соавт. [55] использовали CALPHAD для интерпретации экспериментальных данных, в которых вторичные фазы, ГПУ и ОЦК2, выделялись в матрице ОЦК1 в сплаве HfNbTaTiZr в процессе отжига при $T < 700^\circ\text{C}$ и $700^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$, соответственно. CALPHAD подтвердил термодинамическую стабильность этих малых фаз и, в соответствии с экспериментами, показал, что фаза ОЦК2 богата Nb и Ta и стабильна ниже 1020°C , в то время как фаза ГПУ богата Hf и Zr и стабильна ниже 800°C .

Таким образом, анализ литературных данных показывает три уровня согласия между предсказаниями CALPHAD и экспериментами. При наличии достаточного количества бинарных и троичных термодинамических данных прогнозирование количества и типов присутствующих фаз представляется наиболее надежным—это первый уровень согласия. Прогнозирование температур фазовых переходов более сложный уровень, а третий по сложности уровень согласования—для предсказания фазовых составов и объемных долей. Два последних уровня сравнения также сложно установить экспериментально, что, возможно, вносит вклад в более низкие уровни

согласия между предсказаниями CALPHAD и экспериментальными данными.

Что касается прогнозирования присутствующих фаз, то результаты, рассмотренные выше, показывают успех использования CALPHAD для прогнозирования ВЭСов при использовании конкретных легирующих элементов. Однако имеющиеся в настоящее время термодинамические базы данных, как правило, не позволяют моделировать фазы в ВЭСах на основе тугоплавких элементов, содержащие элементы, формирующие интерметаллидные фазы. Термодинамические параметры для В2 фазы часто полностью отсутствуют в базах данных по жаропрочным сплавам, что является ключевым недостатком и возможностью для улучшения. Надежные предсказания фаз Лавеса и сигма фаз также важны для ВЭСов на основе тугоплавких элементов, но текущие термодинамические модели, встроенные в базы данных CALPHAD, не содержат соответствующих элементарных подстановок на подрешетках Лавеса. Для дальнейшего повышения точности баз данных и расчетов CALPHAD для ВЭСов на основе тугоплавких элементов термодинамические данные для троичных систем, которые наиболее важны и наиболее часто встречаются в RHEAs, должны быть разработаны с использованием как экспериментальных, так и расчетных данных.

Постановка задачи исследования

Одним из перспективных направлений в развитии ВЭСов является разработка композиций возможных для применения при повышенных температурах. Изначально основой для таких сплавов служили исключительно тугоплавкие элементы. Такие сплавы показали высокие прочностные свойства вплоть до 1600°C, однако имели очень высокую плотность $> 12 \text{ г/см}^3$ [10]. Стало очевидным, что снижение плотности, пусть и при проигрыше температуры эксплуатации, должно стать первостепенным критерием при разработке композиций ВЭСов. Наиболее перспективным подходом для решения данной проблемы является использование элементов с высокими температурами плавления и относительно низкой плотностью (например, Cr, Nb, Ti, V, Zr) и / или добавление легких металлов, таких как Al. Некоторые из этих материалов показали хорошую пластичность при комнатной температуре [12, 16, 17, 36], высокую прочность при повышенных температурах [1, 5, 28] и улучшенную стойкость к окислению [38-40]. Была представлена система сплавов Cr-Nb-Ti-V-Zr [11], сплав CrNbTiVZr из этой системы показал привлекательные свойства, такие как высокую прочность при повышенных температурах ($\sigma_{0.2} = 615 \text{ МПа}$ при $T=1073 \text{ К}$) и плотность $6,5 \text{ г/см}^3$. Замена Cr в сплаве CrMo_{0,5}NbTa_{0,5}TiZr на Al привела к снижению плотности (с $8,23 \text{ г/см}^3$ до $7,40 \text{ г/см}^3$), предотвращению выделения фазы Лавеса, также были получены высокие значения удельной прочности [14]. Был разработан сплав Al_{0,5}CrNbTi₂V_{0,5} [15], который имеет высокую прочность при комнатной температуре и показывает хорошую пластичность. Недавно опубликованная работа [25] показала, что добавление Al хоть и уменьшает плотность, но приводит к упорядочению и снижает пластичность, поэтому было предложено исключить Al. На основе этих данных был создан сплав TiNbCrV.

Целью данной работы является исследование влияния деформации, термической обработки и лазерной сварки на структуру высокоэнтропийного неэквивалентного сплава TiNbCrV.

Задачи:

1. Термодинамическое моделирование сплава TiNbCrV
2. Изучение структуры сплава TiNbCrV и механических свойств в литом состоянии, после прокатки 5–80%, после прокатки 80% и отжига при $T=800\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 1, 10 и 100 часов.
3. Изучение структуры и механических свойств сплава TiNbCrV в литом состоянии после лазерной обработки при температурах 22–800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2 Материалы и методики исследования

2.1 Материал исследования и способ изготовления образцов из исследуемого сплава

Сплав получен путем электродугового переплава легирующих элементов с чистотой 99,9 ат.% в атмосфере Ar внутри водоохлаждаемой медной кюветы. Химический состав сплавов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Обозначение и номинальный состав сплава в ат.%

Сплав	Ti	Nb	Cr	V
TiNbCrV	42,5	22,5	22,5	12,5

2.2 Термодинамическое моделирование

Моделирование фазовых диаграмм производилось с помощью программы Thermo-Calc с использованием баз данных TCNEA2 (ver.2.0). База данных TCNEA2 позволяет моделировать экзотермические и политермические срезы, а также фазовые диаграммы стабильных и метастабильных диаграмм состояния многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов. База данных TCNEA2 (ver.2.0) позволяет изменять содержание 20 элементов (Al, Mn, N, C, Re, Cr, Cu, Fe, Mo, Nb, Ni, Si, Ta, Ti, W, V, Zr, Hf, Co Ru). Для определенного сплава могут быть рассчитаны фазовый состав и количество фаз от изменения температуры.

2.3 Методика проведения прокатки

Прокатка литых образцов размером $10 \times 10 \times 5$ мм³ при комнатной температуре производилась на прокатном стане ЮМА с обжатием 0,15 мм за проход на степени деформации 5, 10, 20, 40, 60 и 80%.

При работе на прокатном стане необходимо выполнять требования по эксплуатации стана, изложенные в техническом паспорте прокатного стана. Запрещается работа на стане, если отсутствуют или неисправны заземляющие провода, блокирующие устройства, защитные экраны и ограждения. Необходимо быть внимательным, не отвлекаться от работы самому и не отвлекать других работников. Прикасаться к вращающимся частям станка до полной их остановки запрещено. Не передавать предметы через работающий стан, нельзя производить смазку, обтирку и чистку при включенном электродвигателе. Немедленно прекратить работу, если ощущается напряжение (ток) на металлических частях станка или слышен посторонний шум в механизмах.

2.4 Методика проведения термической обработки

Из прокатанных заготовок были вырезаны образцы размером $4 \times 4 \times 6$ мм³. Затем образцы помещались в кварцевую трубку, имеющую вакуум 10^{-2} торр, и выдерживались в печи Nabertherm в течение 1, 10, 100 часов при температуре 800, 1000, и 1200°C. Образцы охлаждались в воде.

Перед работой на высокотемпературной печи необходимо надеть лабораторный халат, термостойкие перчатки, защитные очки. Подготовить необходимые инструменты, оборудование и материалы, убрать с рабочего места легковоспламеняющиеся материалы. Убедиться в наличии защитного заземления с корпусом электропечи. Осмотреть электропечь и проверить ее работу. Включить вытяжную вентиляцию. Требования безопасности во время

работы. Не открывать электропечь во время работы. Перед открытием дверцы печи отключить нагревательные тэны от сети питания. Вынимать изделия после полного остывания. Не допускать попадания на нагревательные тэны продуктов обжига. Пропылесосить камеру печи от пыли и шлака перед обжигом. Во время работы не оставлять открытой дверцу печи.

2.5 Пробоподготовка образцов к металлографическим исследованиям

Пробоподготовка образцов для металлографических исследований включает в себя два этапа: шлифовка образцов на шлифовально–полировальных станках LaboPol–5 фирмы StruersA/S, с использованием наждачной бумаги с постепенным уменьшением ее зернистости, полировка образцов на сукне с использованием коллоидной суспензии MasterMet (Buehler).

Шлифование и полирование образцов металлов следует выполнять в защитных очках. Нельзя приступать к работе на станке в рукавицах. Запрещается чинить установку и заменять рабочие части на не отключенных станках. Нельзя передавать и принимать различные предметы через включенный станок. Производить проверку точности обработки деталей на станах в рабочей зоне до полной остановки станка (режущего инструмента, механизма подачи) нельзя. Не допускается работа на станке при наличии одной из следующих неисправностей:

- повреждении электрического шнура или штепсельной вилки;
- при задержке в срабатывании кнопок «СТОП» и «ПУСК»;
- при обнаружении дыма и запаха, характерного для горячей изоляции;
- при повышенном шуме, вибрации, стуке;
- при появлении трещин в деталях корпуса;
- при ослаблении или повреждении креплений ограждений инструмента.

2.6 Методика проведения лазерной сварки

Из слитка электроэрозионной обработкой были вырезаны образцы $40 \times 15 \times 2$ мм³. Лазерную сварку стыковых соединений выполняли с помощью волоконного лазера мощностью 8,0 кВт (диаметр сердечника 300 мкм) и фокусное расстояние 300 мм. Стыковые соединения были автоматически сварены в 3-осевой машине Ixion с ЧПУ в атмосфере аргона.

Процесс лазерной сварки был выполнен с использованием следующих параметров:

- мощность лазера 2,0 кВт;
- Положение фокуса на 0,0 мм над поверхностью образца;
- Скорость сварки 5,0 м/мин.

Таблица 2.2

Оптимальные параметры сварки образцов ВЭСa TiNbCrV.

Сплав	Толщина свариваемой поверхности, мм	Мощность лазера, кВт	Скорость сварки, м/мин	Защитный газ	Расход защитного газа, л/мин
TiNbCrV	2	2,5	5	Ar	15

При работе с лазерным излучением запрещается смотреть навстречу первичному и зеркально отраженному лучу, оставлять бесконтрольным пространство, в котором производятся манипуляции, работать без защитных очков в зоне излучения, проводить ремонтные и наладочные работы при подключенной установке к сети. При эксплуатации установки нельзя производить замену сетевых предохранителей, соединения и разъединения кабелей при включенной в сеть установке, а также работать на заведомо

неисправной установке. Оставлять установку без присмотра во включенном состоянии запрещено.

2.7 Методика проведения измерений микротвердости

Измерение микротвердости по Виккерсу осуществлялось на полуавтоматическом твердомере Wolpert 402MVD. При измерении микротвердости нагрузка составила 300 кгс/мм² и время выдержки - 15 с.

При работе с микротвердомером необходимо устойчиво закрепить испытуемый образец так, чтобы его поверхность находилась параллельно плоскости столика микротвердомера. Поверхность испытываемого образца должна быть плоской, чистой, с шероховатостью не более 0,32 мкм по параметру R. На рабочей поверхности алмазного наконечника и поверхности испытуемого образца не должно быть смазки. Запрещается: работать на оборудовании с неисправными защитными устройствами; применять неисправные, неаттестованные контрольно-измерительные приборы, а также приборы с истекшим сроком поверки.

2.8 Проведение испытаний на одноосное сжатие

Испытания на одноосное сжатие образцов сплава TiNbCrV проводили согласно ГОСТ 8817-82 «Металлы. Метод испытания на осадку». Для испытаний были подготовлены образцы размером 6×4×4 мм³. Деформацию осуществляли с помощью универсальной гидравлической испытательной машины для статических испытаний Instron 300LX при температурах 22, 600, 800, 1000°С и скорости деформации 10⁻⁴ с⁻¹.

2.9 Проведение испытаний на растяжение

Механические испытания образцов на растяжение проводилось с помощью испытательной машины Instron 5882. В ходе испытаний были получены кривые напряжение-деформация из которых определялись предел прочности, предел текучести и деформация при разрыве. Испытания проводились со скоростью деформации 10^{-4} с^{-1} .

Перед началом работы на установке для проведения испытаний на растяжение и одноосное сжатие необходимо проверить надежность закрепления испытуемого образца и подложек. Во время проведения испытаний нельзя находиться в непосредственной близости от движущихся частей машины, так же запрещается препятствовать движению, вешать одежду. При испытании хрупких или закаленных образцов, при высоких температурах необходимо пользоваться защитным экраном, работать в термостойкой одежде (халат и перчатки) и в маске. Длинные волосы должны быть завязаны в хвост или убраны под косынку. Нельзя приступать к работе, если корпус испытательной машины не заземлен. При работе на испытательной машине нельзя прикасаться к токоведущим частям, а также к электрощитам и электрорубильникам.

2.10 Растровая электронная микроскопия

Для исследований микроструктуры сплавов был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) FEI Quanta 600. Съемку проводили в режиме дифракции обратно-отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30 кВ.

При работе на растровом электронном микроскопе необходимо следовать указаниям оператора / обучающего. Использовать прибор по назначению. Не заходить за тыльную сторону прибора, не взбираться на рабочий стол, корпус устройства. При замене катода не прикасаться к

цилиндру Венельта сразу после того, как перегорел катод (он очень горячий). Во избежание поражения электрическим током не снимать и не разбирать защитные покрытия, предохранители, кожухи. Контролировать высоту образца во избежание касания объективной линзы либо детектора, застревания в шлюзе. Выключать охлаждение через 15 минут после выключения прибора во избежание попадания горячего масла в оптическую систему

2.11 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования тонкой структуры использовали просвечивающей электронный микроскоп (ПЭМ) 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 $90 \div 100$ мкм, фольги готовились на приборе «TenuPol-5» фирмы «Struers» при $T = -35^{\circ}\text{C}$ и напряжении 29,5 В с помощью электролита, состоящего из 600 мл метанола, 360 мл бутанола и 60 мл хлорной кислоты.

При работе на просвечивающем электронном микроскопе необходимо следовать указаниям оператора / обучающего. Использовать прибор по назначению. Не заходить за тыльную сторону прибора, не взбираться на рабочий стол, корпус устройства. Во избежание поражения электрическим током не снимать и не разбирать защитные покрытия, предохранители, кожухи. Контролировать положение гониометра и образца во избежание касания объективной линзы, застревания в шлюзе. Выключать охлаждение через 15 минут после выключения прибора во избежание попадания горячего масла в оптическую систему.

2.12 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный дифрактометр Rigaku Ultima-IV был использован для определения кристаллической структуры сплава. Съемку проводили с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов от 25 до 125°.

Во время работы необходимо:

- иметь при себе индивидуальный дозиметр и надевать спецодежду;
- использовать только исправные средства индивидуальной защиты;
- производить регистрацию дифракционной картины или экспонирование камеры только при опущенном кожухе радиационной защиты и закрытых дверцах защитного кожуха аппарата;
- не подставлять руки, голову и другие части тела в пучок рентгеновских лучей;
- следить за показаниями измерительных приборов на установке;
- не допускать в помещение лиц, не относящихся к персоналу, а также женщин в период беременности.

2.13 Определение объёмной доли фаз

Измерение объёмной доли дополнительных фаз осуществлялось согласно ГОСТ Р ИСО 9042-2011. Ручной метод, с помощью использования точечной измерительной сетки, заключается в наложении точечной сетки на изображения с СЭМа или ПЭМа и подсчете числа точек сетки, пересекающих ту или иную структурную составляющую. Объёмная доля вычислялась по формуле:

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

где n – количество исследованных полей; \bar{P}_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 – общее число точек сетки.

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

Для вычислений средних размеров зерен/структурных элементов использовался подсчет пересечений отрезка прямой с границами зерен/структурных элементов, и определение среднего условного диаметра. Для того проведения статистического анализа, необходимо подобрать количество измерений. Обычно оно колеблется в пределах 250...550.

Для вычислений средних размеров зерен/структурных элементов на СЭМ- или ПЭМ-изображениях, проводят горизонтальные и вертикальные линии на изображениях. Было вычислено число пересечений границ элементов с секущими линиями. Оценка среднего размера зерна/структурного элемента производилась по формуле (3):

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

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

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Термодинамическое моделирование сплава TiNbCrV

На рисунке 3.1 показана расчетная доля равновесных фаз сплава TiNbCrV. Сплав кристаллизуется через ОЦК фазу при температуре 1513°C. До 1015°C сплав сохраняет однофазную ОЦК структуру. Ниже 1015 °С в сплаве выделяется фаза Лавеса C15; с понижением температуры ее доля растет. При температуре ~ 500°C дополнительно выделяется ГПУ фаза.

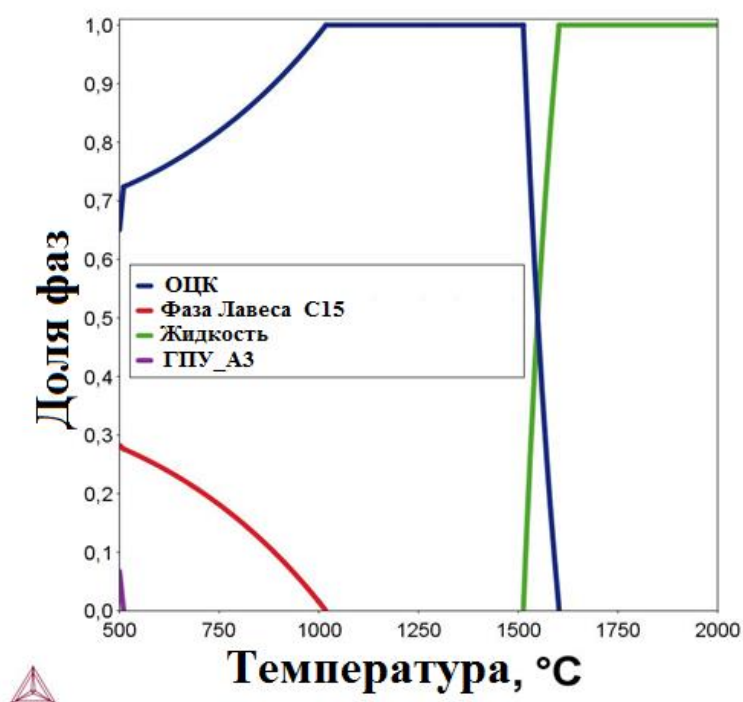


Рис. 3.1 – Расчетная доля равновесных фаз сплава TiNbCrV

3.2 Исследование структуры сплава TiNbCrV в литом, прокатанном (80%), прокатанном и отожженном (при T=1200°C в течение 1 часа) состоянии

В литом, прокатанном, прокатанном и отожженном состоянии сплав имеет однофазную ОЦК-структуру (Рис. 3.2).

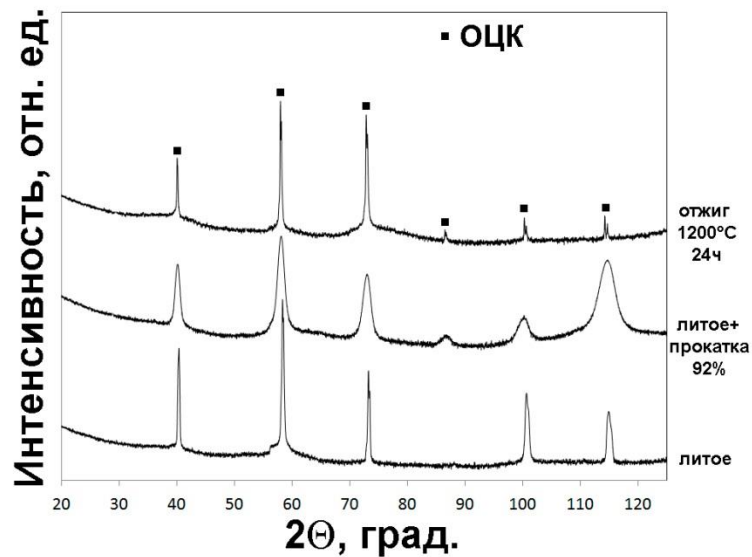
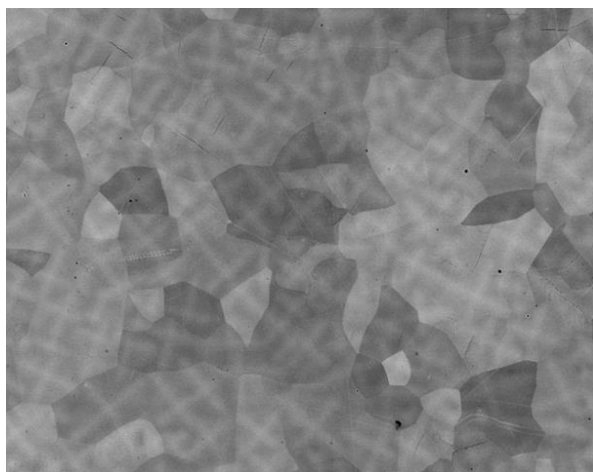


Рис. 3.2 – Рентгенофазовый анализ сплава TiNbCrV в литом состоянии и после прокатки 80%

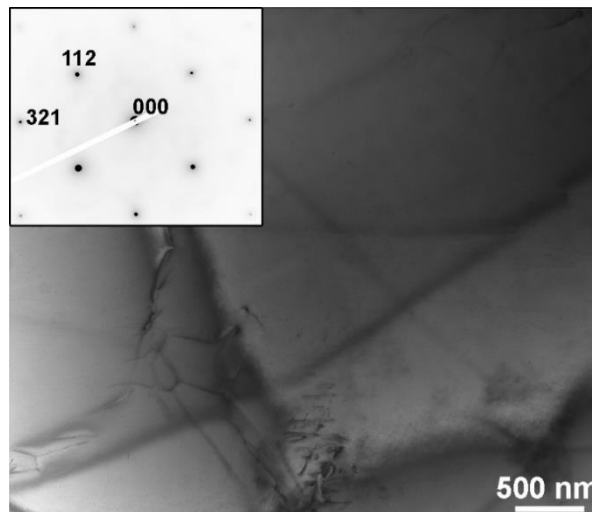
На рисунке 3.3 представлена микроструктура сплава TiNbCrV. В литом состоянии сплав имеет относительно равноосную крупнозернистую микроструктуру (Рис. 3.3а). Средний размер зерен равен 150 ± 80 мкм. В литом состоянии также имеется дендритная ликвация: более темные (дендритные) области обогащены Nb и Cr, тогда как более светлые (междендритные) – Ti. V был распределен однородно и в дендритных, и в междендритных областях. ПЭМ изображение с соответствующей выбранной области электронограммы (Рис. 33б) подтвердил однофазную неупорядоченную структуру ОЦК.

После прокатки на 80% (Рис. 3.3в, г) образовалась структура, фрагментированная микрополосами сдвига, вытянутая вдоль направления прокатки. По ПЭМ изображению (Рис. 3.3г), видно, что сплав после прокатки также имеет ОЦК структуру.



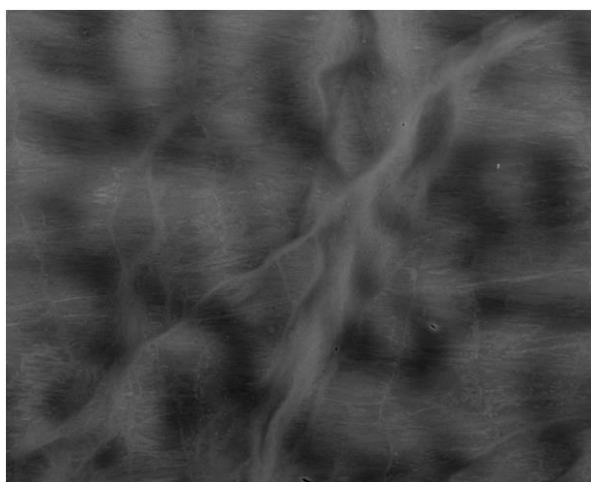
100 мкм

а



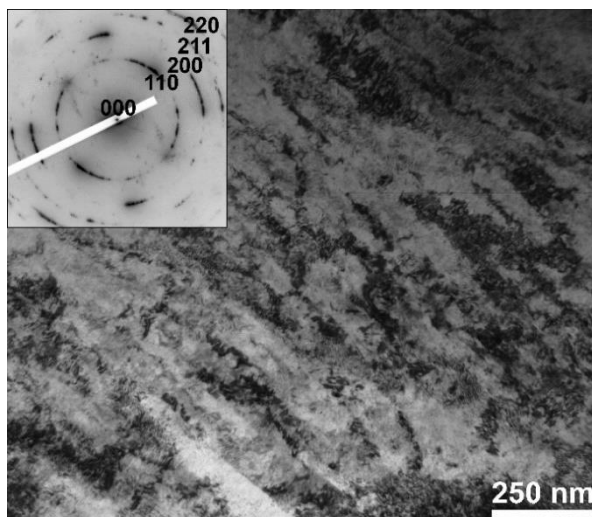
500 nm

б



25 мкм

в



250 nm

г

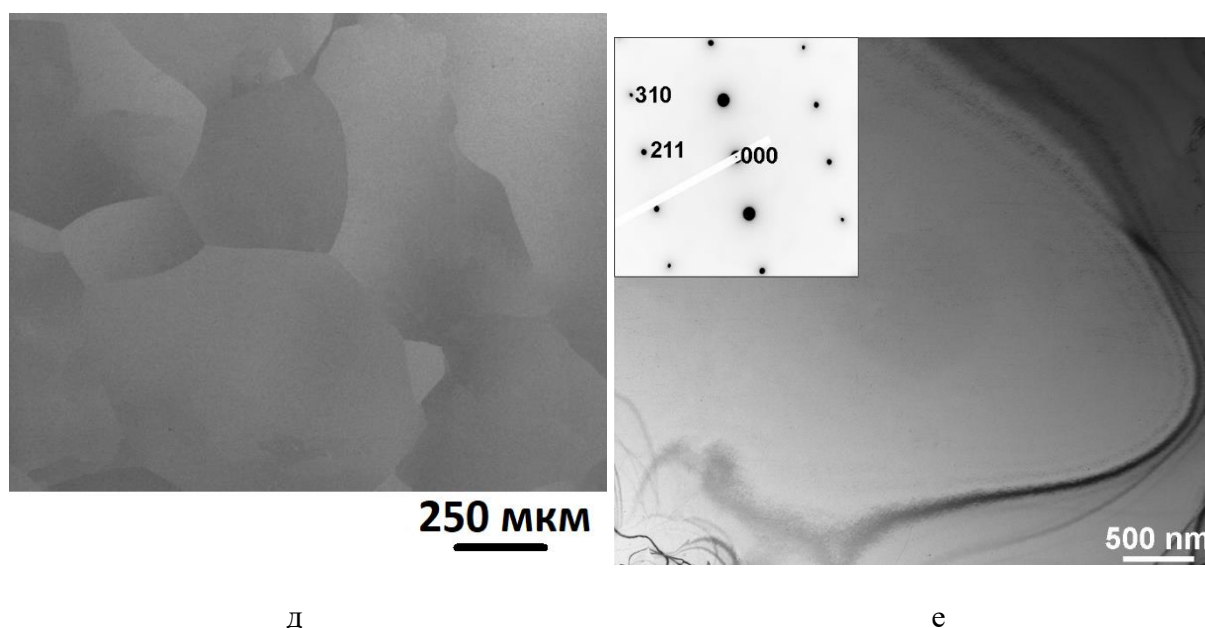
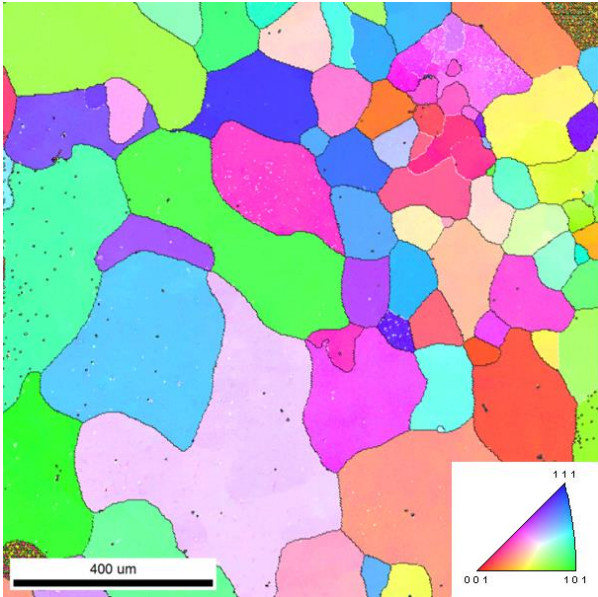


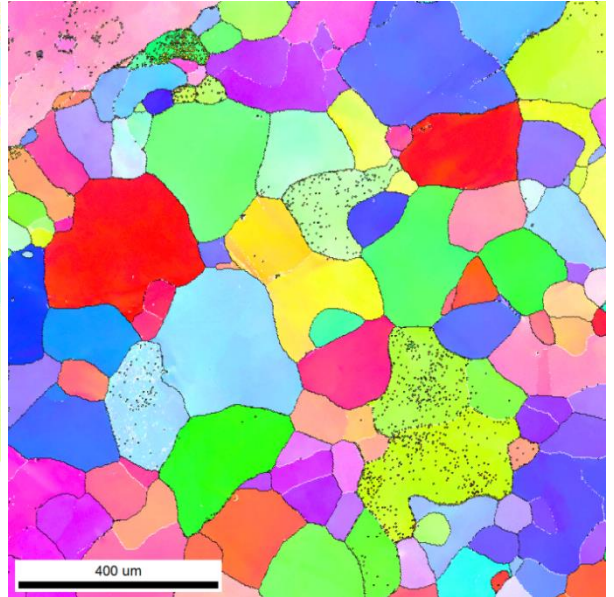
Рис. 3.3 Микроструктура сплава TiNbCrV в литом состоянии (а, б) и в прокатанном состоянии (в, г): СЭМ (а, в) и ПЭМ (б, г)

3.3 Влияние прокатки на микроструктуру литого сплава TiNbCrV

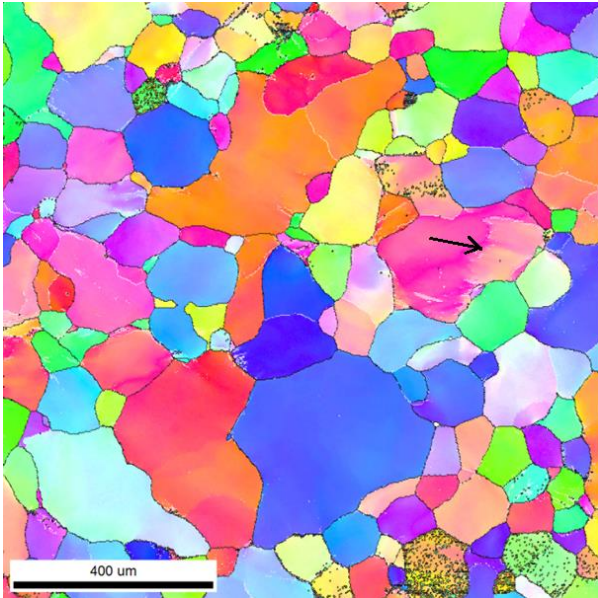
На рисунке 3.4 изображены ОПФ-карты сплава TiNbCrV в литом состоянии (а), после прокатки 5% (б), 10% (в), 20% (г), 40% (д), 60% (е), 80% (ж). Сплав в литом состоянии имеет неоднородную крупнозернистую микроструктуру (Рис. 3.4а). Деформация при прокатке проходит неравномерно: имеются зерна, не вовлеченные в процесс деформации (рисунки 3.4б, в, г, д). До 10% деформации значительных изменений в микроструктуре сплава не наблюдается (Рис. 3.4б). С ростом степени деформации до 40% увеличивается количество зерен, вовлеченных в пластическую деформацию; присутствуют зерна, имеющие внутренние развороты (некоторые из них отмечены черными стрелками на рисунке 3.4в, г). При прокатке 40% можно различить микрополосы сдвига (некоторые из них отмечены черными стрелками на рисунке 3.4д). После прокатки 60 - 80% (Рис. 3.4ж) образовалась структура, фрагментированная микрополосами сдвига, вытянутая вдоль направления прокатки.



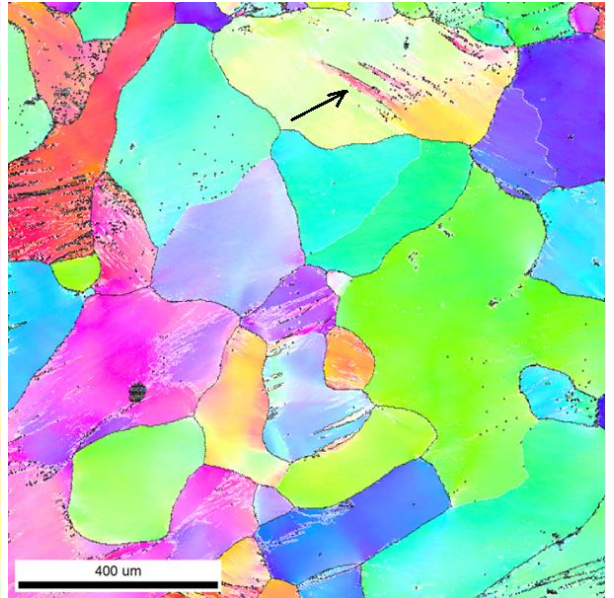
a



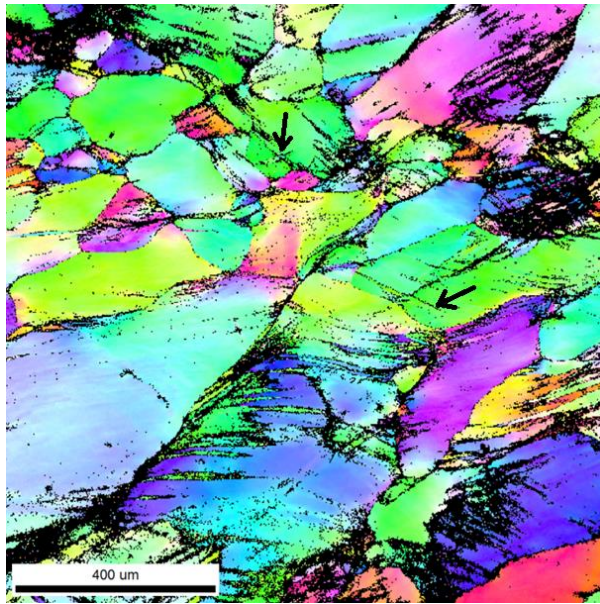
б



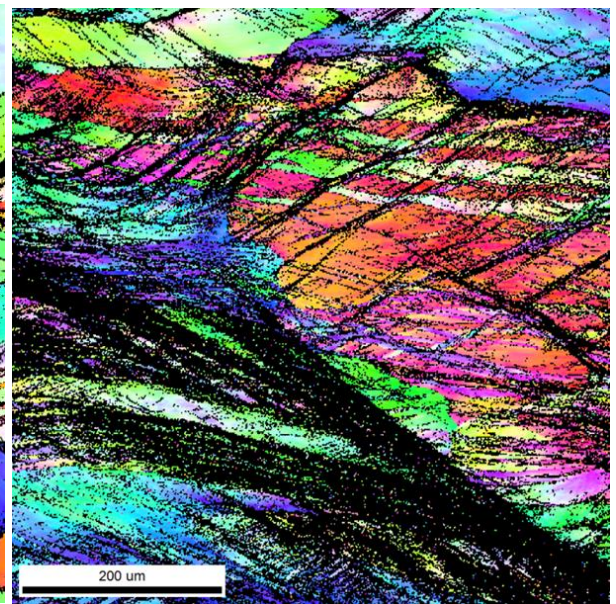
B



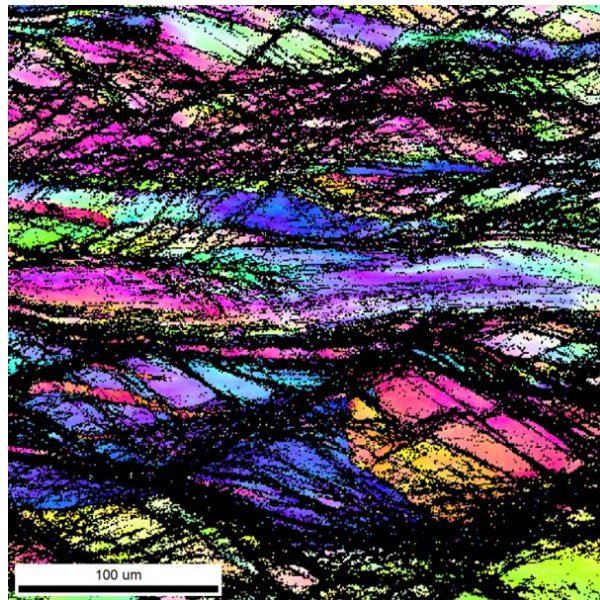
Г



д



е

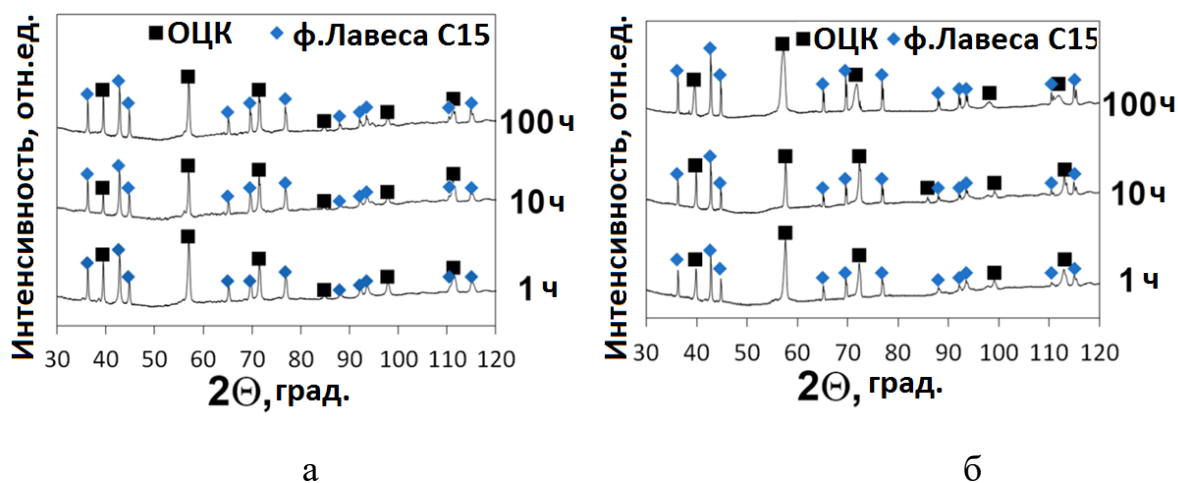


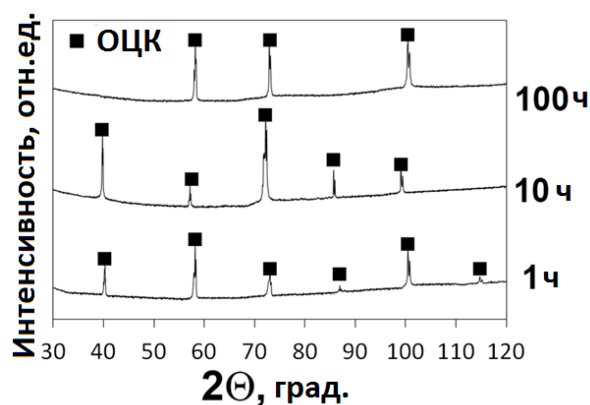
ж

Рис. 3.4 ОПФ - карты сплава TiNbCrV в литом состоянии (а), после прокатки 5% (б), 10% (в), 20% (г), 40% (д), 60% (е), 80% (ж)

3.4 Влияние отжига на микроструктуру прокатанного сплава

На рисунке 3.5 изображен рентгенофазовый анализ сплава TiNbCrV после прокатки 80% и отжига при 800°C (Рис. 3.5а), 1000°C (Рис. 3.5б) и 1200°C (Рис. 3.5в) в течение 1, 10 и 100 часов. Очевидно, отжиг при 800°C и 1000°C приводит к выраженным изменениям фазового состава сплава (Рис. 3.5а, б). Если в литом состоянии и после прокатки сплав однофазный с ОЦК структурой (Рис. 3.2), то после отжига при данных температурах появилась дополнительная фаза. Эта фаза была идентифицирована как гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза Лавеса C15. При обеих температурах увеличение времени отжига с 1 часа до 100 часов приводило к постепенному увеличению интенсивности максимумов фазы Лавеса C15. Однако после отжига при 1200°C сплав имеет однофазную ОЦК-структуру (Рис. 3.5в).





В

Рис. 3.5 Рентгенофазовый анализ сплава TiNbCrV после прокатки 80% и отжига при 800°C (а), 1000°C (б) и 1200°C (в) в течение 1, 10 и 100 часов

На рисунке 3.6 показана микроструктура прокатанного (80%) сплава после отжига при 800°C в течение 1 – 100 часов. Отжиг приводит к выделению многочисленных мелких частиц второй фазы (Рис. 3.6). По результатам РФА (Рис. 3.5а), эти частицы можно определить как фазу Лавеса С15. После отжига в течение 1 часа (Рис. 3.6а), большинство из этих частиц имеют прямоугольную форму со средней длиной и шириной $0,75 \pm 0,27$ мкм и $0,28 \pm 0,09$ мкм, соответственно. Средняя доля частиц составила 23%. Результаты химического анализа показали, что частицы обогащены Cr (26,7 Ат.%) и обеднены Ti (38,7 Ат.%). В свою очередь матрица немного обеднена Cr и обогащена Ti. Увеличение продолжительности отжига приводит к небольшим изменениям в микроструктуре сплава (Рис. 3.6б, в). В частности, форма частиц фазы Лавеса С15 стала ближе к равноосной - длина и ширина частиц стали, соответственно, $0,59 \pm 0,27$ мкм и $0,31 \pm 0,19$ мкм после отжига в течение 10 часов и $0,62 \pm 0,23$ мкм и $0,38 \pm 0,19$ мкм после отжига в течение 100 часов. Доля частиц увеличивалась до 30 и 43% после отжига в течение 10 и 100 часов, соответственно. Химический состав фаз также претерпел изменения - концентрация Ti в частицах уменьшилась (до 36,1 Ат.% через 100 ч), в то время как концентрация Cr увеличилась (до 28,7 Ат.%).

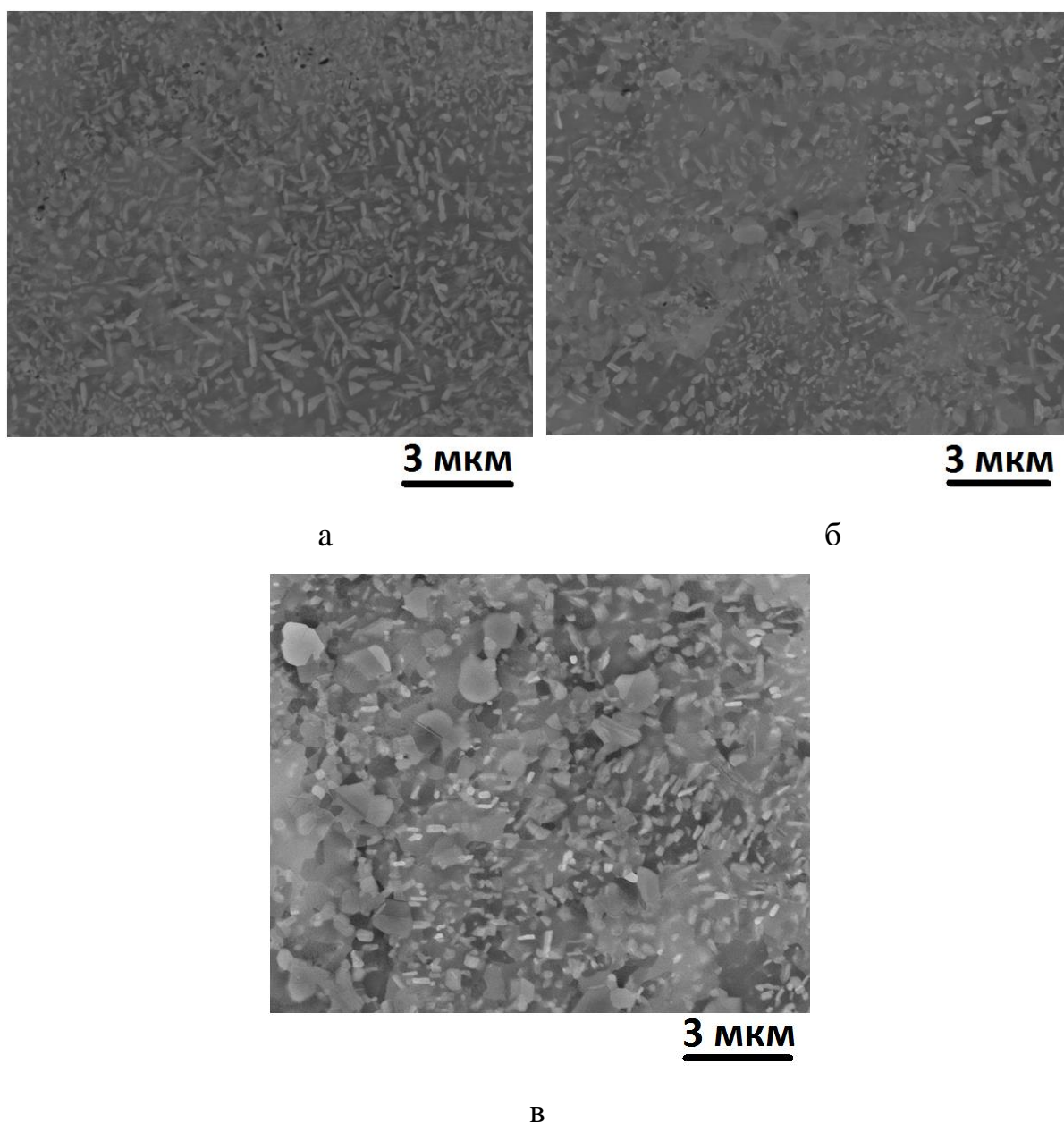
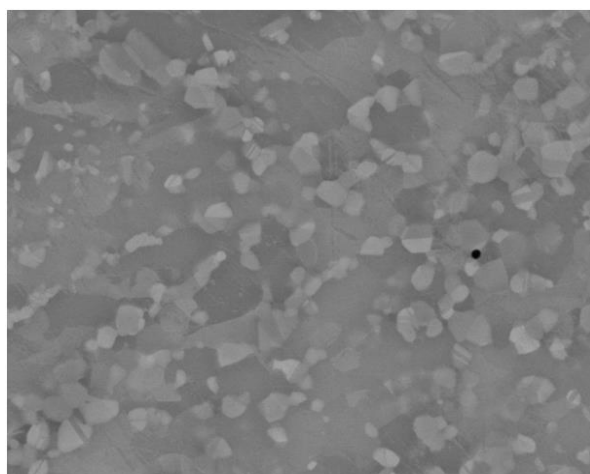


Рис. 3.6 Микроструктура сплава TiNbCrV после прокатки 80% и отжига 800°С на 1 час (а); 10 часов (б); и 100 часов (в)

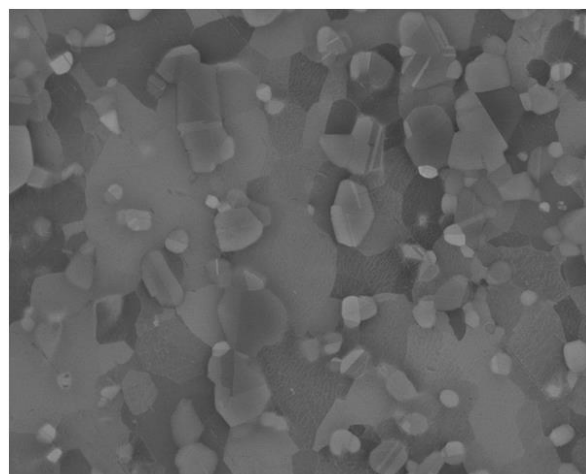
Микроструктура сплава TiNbCrV после отжига при 1000°С показана на рисунке 3.7. Аналогично отжигу при 800°С (Рис. 3.6), двухфазная микроструктура представлена матрицей ОЦК и частиц фазы Лавеса С15. Однако частицы фазы Лавеса С15 после отжига при данной температуре имеют полигональную форму с преимущественно прямыми границами. Размер частиц фазы Лавеса С15 увеличивался с $0,82 \pm 0,40$ мкм после отжига в течение 1 часа (Рис. 3.7а) до $2,94 \pm 1,21$ мкм через 100 часов (Рис. 3.7в).

Доля частиц также увеличивается с 25% до 36%, соответственно. В частицах фазы Лавеса C15 обнаружены многочисленные двойники отжига. Частицы фазы Лавеса в основном состоят из Cr (~ 42 - 50 Ат.%) и обеднены Ti (19 - 24 Ат.%). В свою очередь матрица обогащена Ti (~ 46-53 Ат.%). Также произошла рекристаллизация фазы ОЦК. Рекристаллизованные зерна имеют полигональную форму; частицы фазы Лавеса часто обнаруживаются на границах зерен и / или тройных стыках. Средний размер рекристаллизованных зерен увеличивался с $1,9 \pm 1,1$ мкм после отжига в течение 1 ч до $5,6 \pm 2,8$ мкм после отжига в течение 100 ч.



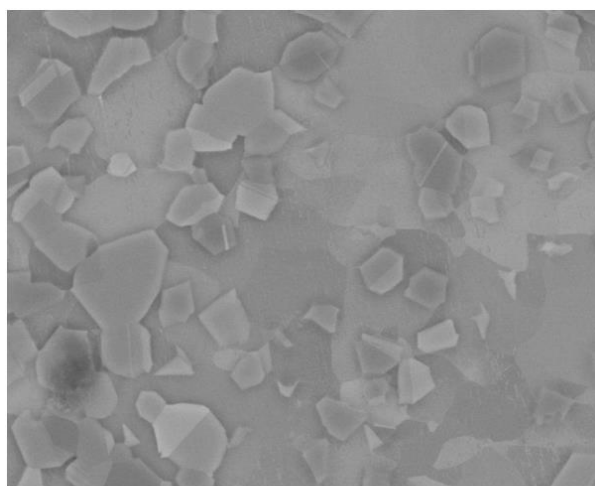
3 мкм

а



3 мкм

б



5 мкм

В

Рис. 3.7 Микроструктура сплава TiNbCrV после прокатки 80% и отжига 1000°C на 1 час (а), 10 часов (б) и 100 часов (в)

После отжига при более высокой температуре 1200°C сплав имеет крупнозернистую однофазную ОЦК структуру (Рис. 3.8). Рекристаллизованные зерна в основном имеют полигональную форму с прямыми границами. Размер зерен постепенно увеличивался с 145 ± 80 мкм после отжига в течение 1 ч (Рис. 3.8а) до 180 ± 90 мкм (Рис. 3.8б) и до 210 ± 110 мкм (Рис. 3.8в) после отжига в течение 10 и 100 часов, соответственно. Химический состав соответствует составу сплава (таблица 3.1). Отметим, что рекристаллизованная структура сплава после отжига при 1200°C, скорее всего, является причиной расщепления пиков ОЦК под большими углами (Рис. 3.5в).

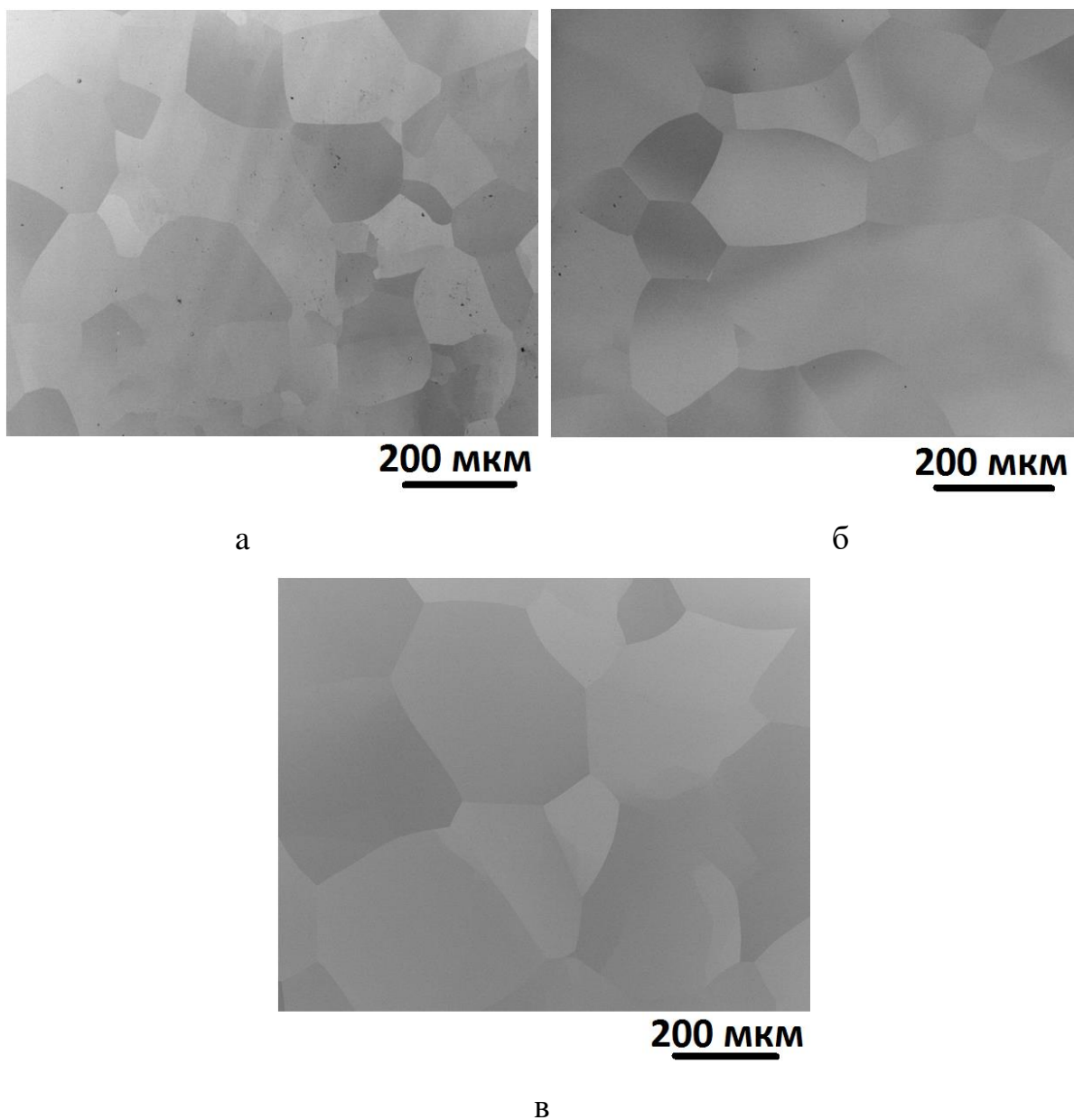


Рис. 3.8 Микроструктура сплава TiNbCrV после прокатки 80% и отжига 1200°C на 1 час (а); 10 часов (б); и 100 часов (в)

Таблица 3.1

Средний размер и объемная доля частиц в сплаве TiNbCrV после прокатки 80% и отжига при температурах 800-1200°C в течение 1, 10 и 100 часов.

Температура, °C	800°C			1000°C			1200°C	
Время выдержки, ч	Средний размер частиц, мкм		Объемная доля частиц, %	Средний размер зерен, мкм	Средний размер частиц, мкм		Объемная доля частиц, %	Средний размер зерен, мкм
	Продольный	Поперечный			Продольный	Поперечный		
1ч	0,75±0,27	0,28±0,09	19,5	1,9±1,1	0,62±0,30	0,43±0,18	26,9	144,3±77,3
10ч	0,5±0,27	0,31±0,16	23,3	4,4±2,6	1,42±0,76	0,94±0,45	25,1	205,0±134,2
100ч	0,59±0,23	0,38±0,19	36,5	4,6±2,8	2,94±1,21	2,07±0,78	36,6	210,7±109,3

3.5 Исследование механических свойств сплава TiNbCrV в литом, прокатанном (5-80%), прокатанном и отожженном (при T=1200°C в течение 1 часа) состоянии

В литом состоянии сплав показывает твердость, равную 407 HV. Прокатка на 5% приводит к небольшому спаду микротвердости до 396 HV, однако последующий рост деформации увеличивает значения микротвердости: при 10% деформации - 409 HV, при 20% - 459 HV (таблица 3.2). Из рисунка 3.9 видно, что значения микротвердости после 20% деформации значительно не изменяются (40% - 454 HV, 60% - 469 HV). После прокатки 80% микротвердость сплава составила 461 HV.

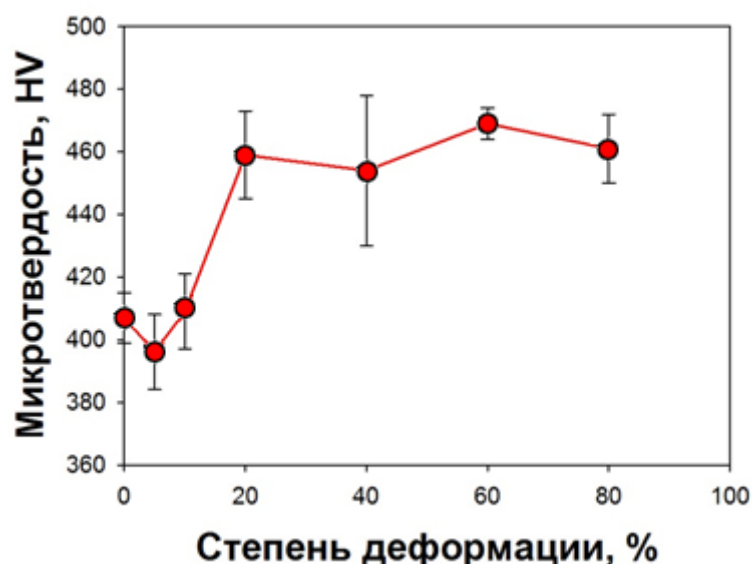


Рис. 3.9 Микротвердость сплава TiNbCrV в литом состоянии, после прокатки 5%, 10%, 20%, 40%, 60%, 80%

Таблица 3.2

Микротвердость сплава TiNbCrV в различных состояниях

Состояние	Твердость, HV
Литое	407±8
Прокатка 5%	396±12
Прокатка 10%	409±12
Прокатка 20%	459±14
Прокатка 40%	454±24
Прокатка 60%	469±5
Прокатка 80%	461±11

Отжиг после прокатки 80%, очевидно, привел к уменьшению микротвердости сплава (Рис. 3.10). Падение микротвердости было менее значительным после отжига при температуре 800°C и наиболее значительное – после отжига при 1200°C. Например, после отжига в течение 100 часов при температуре 800°C, 1000°C и 1200°C соответственно значения микротвердости 433 HV, 368 HV и 347 HV. Продолжительность отжига оказала довольно слабое влияние на микротвердость; например, увеличение времени отжига с 1 часа до 100 часов при 800°C привело к уменьшению

микротвердости с 449 до 433 HV. Значения микротвердости при различных температурах и времени выдержки представлены в таблице 3.3.

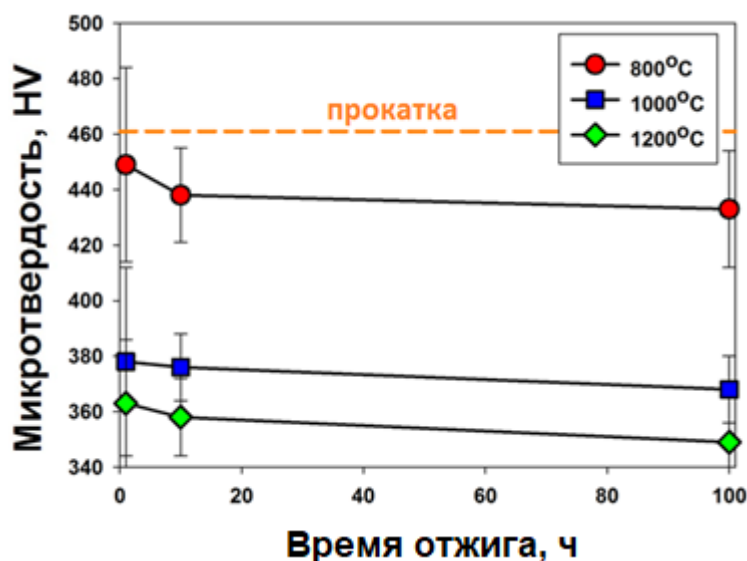


Рис. 3.11 Зависимость микротвердости сплава TiNbCrV от температуры и времени отжига. Оранжевая пунктирная линия показывает микротвердость сплава после прокатки 80%

Таблица 3.3

Микротвердость сплава $Ti_{42.5}Nb_{22.5}Cr_{22.5}V_{12.5}$ после прокатки 80% и отжига при температурах 800-1200°C в течение 1, 10 и 100 часов.

Температура отжига, °C	800	1000	1200
Время отжига, ч			
1	449±35	376±34	362±22
10	423±7	368±18	358±14
100	438±21	378±12	347±9

На рисунке 3.12а представлена кривая напряжение – деформация полученная в ходе испытания на одноосное сжатие сплава TiNbCrV в литом

состоянии. Сплав показал предел текучести равный 1000 МПа и продеформировался до степени деформации 50% без разрушения.

На рисунке 3.12б показаны кривые напряжение-деформация полученные после одноосного сжатия сплава $Ti_{42,5}Nb_{22,5}Cr_{22,5}V_{12,5}$ после отжига при $T=1200$ °С в течении 24 часов. Механические свойства сплава после одноосного сжатия при различных температурах даны в таблице 3.4. При температуре 22°С сплав показал предел текучести равный 1330 МПа и был продеформирован до заданной степени деформации $\varepsilon = 50\%$ (таблица 3.4), однако при деформации 4,5% наблюдается падение напряжения, связанное с образованием приповерхностных трещин. С повышением температуры до 600°С прочность и пластичность снижаются, сплав демонстрирует $\sigma_{0,2} = 1105$ МПа, образец разрушился при $\varepsilon = 23\%$ (таблица 3.4). Однако при температуре 700°С сплав показывает предел текучести 930 МПа и может быть продеформирован до заданной степени деформации ($\varepsilon = 50\%$) без разрушения (таблица 3.4). При достижении температуры испытания 800°С резко снижаются прочностные характеристики ($\sigma_{0,2} = 330$ МПа, $\varepsilon = 50\%$) (таблица 3.4).

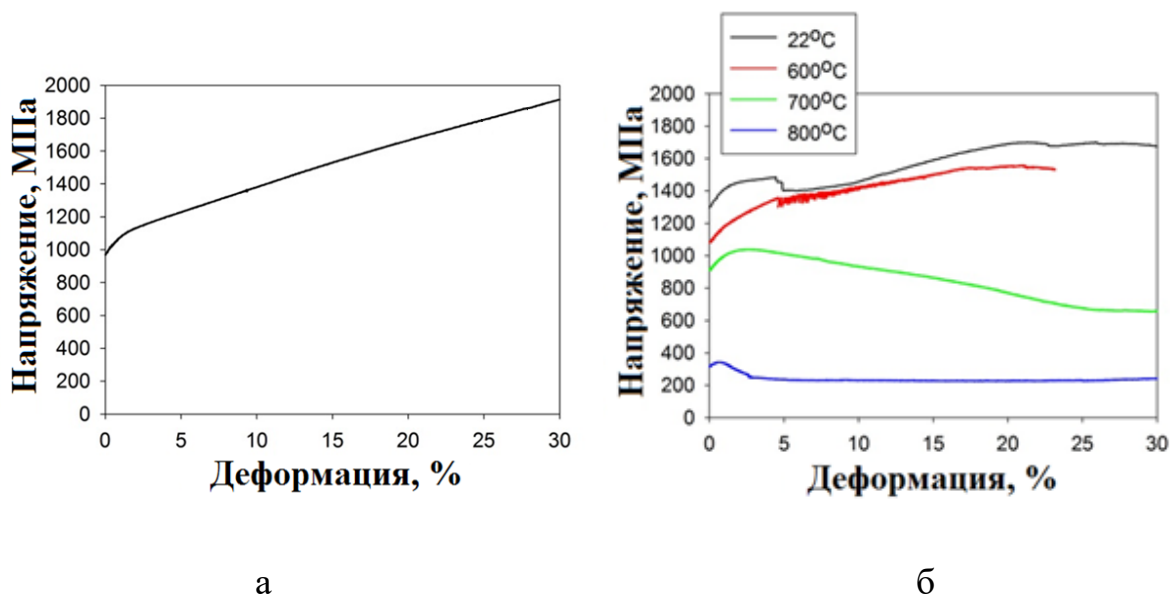


Рис. 3.12 Кривая напряжение-деформация сплава TiNbCrV в литом состоянии (а) и после отжига 1200°C 24 ч (б) полученная в ходе одноосного сжатия при T = 22°C

Таблица 3.4

Механические свойства на сжатие сплава Ti_{42,5}Nb_{22,5}Cr_{22,5}V_{12,5} при различных температурах (T=22°C, 600°C, 700°C, 800°C)

Температура, °C	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_{\text{пик}}$, МПа	ε , %
22 (литое)	1000	-	>50
22	1330	1485	>50
600	1105	1560	23.2
700	930	1040	>50
800	330	345	>50

На рисунке 3.13 представлены кривые напряжение-деформация при растяжении сплава TiNbCrV в литом, прокатанном, прокатанном и отожженном (при T = 1200°C в течение 1 часа) состоянии. Исследуемый сплав в литом состоянии был разрушен в упругой области при напряжении 287 МПа. В прокатанном состоянии предел текучести равен 870 МПа, в

сплаве наблюдается резкое деформационное упрочнение (почти в 2 раза), сплав был разрушен при напряжении 1785 МПа. После отжига при $T = 1200^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа прокатанный образец разрушился в упругой области при напряжении равном 770 МПа. Снижение пластичности и прочности может быть связано с влиянием кислорода на сплав при проведении высокотемпературной термической обработки. Механические свойства сплава в различных состояниях представлены в таблице 3.5.

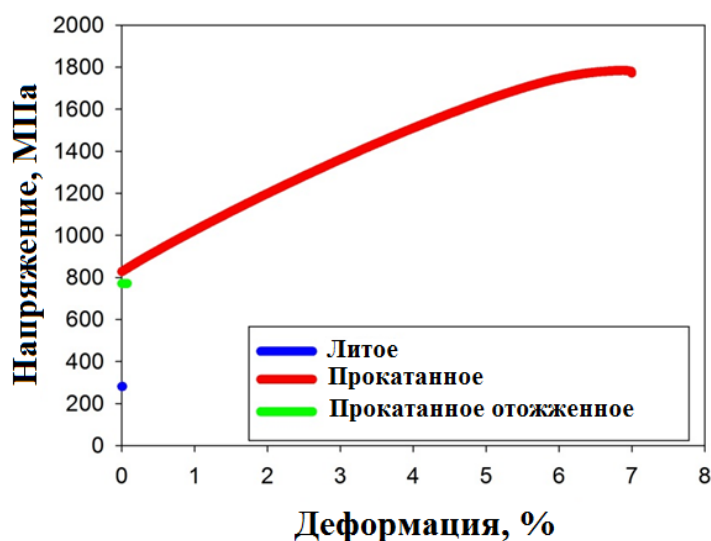


Рис. 3.13 Кривые напряжение-деформация сплава TiNbCrV в литом, прокатанном, прокатанном и отожженном (при $T=1200^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа) состоянии, полученная в ходе растяжения при 22°C

Таблица 3.5

Механические свойства сплава TiNbCrV в литом и прокатанном состоянии, полученные в ходе растяжения при 22°C .

Состояние	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ϵ , %
Литое	-	287	0,0
После прокатки	870	1785	7,0
Прокатанное отожженное (1200°C , 1ч)	-	770	0,0

3.6 Изучение влияния лазерной сварки на микроструктуру и механические свойства сплава TiNbCrV

На рисунке 3.14 представлена макроструктура сплава TiNbCrV после лазерной сварки при различных температурах. После лазерной сварки при комнатной температуре на поверхности образца наблюдаются трещины, поры в сварном шве обнаружены не были (Рис. 3.13а). С увеличением температуры сварки увеличивается ширина сварного шва (Рис. 3.15), однако макроструктура и внешний вид сварного шва практически не изменяется (Рис. 3.14а - г).

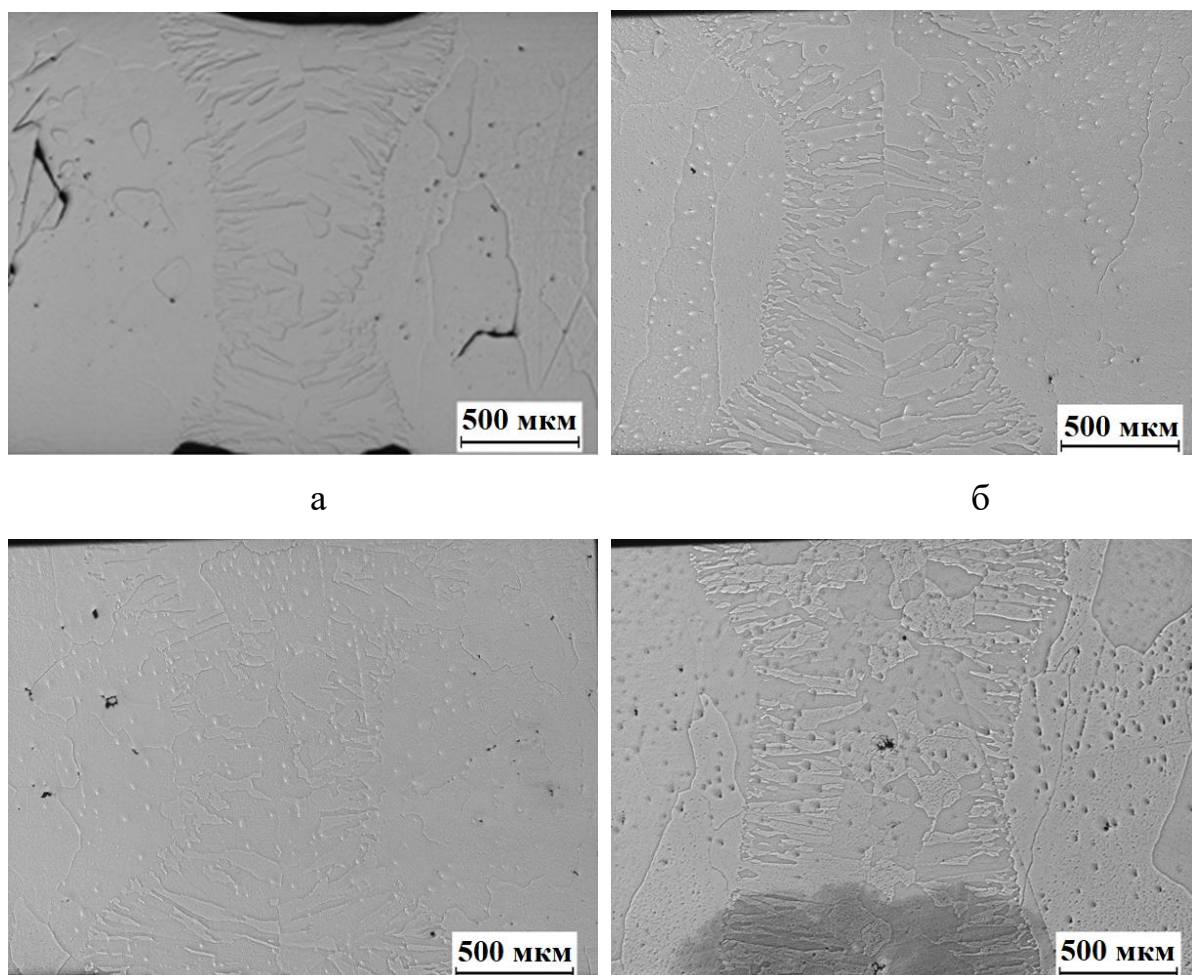


Рис. 3.13 – Макроструктура сплава TiNbCrV после лазерной сварки при различных температурах: а) 25°C; б) 400°C; в) 600°C; г) 800°C

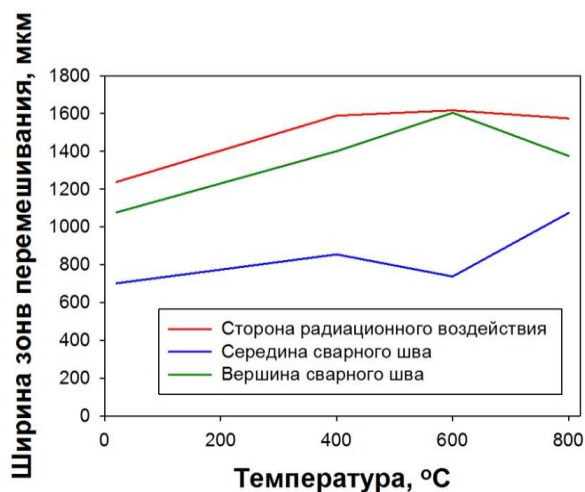


Рис. 3.14 – Зависимость ширины зоны перемешивания от температуры

В сварном шве сохраняется дендритная структура (Рис. 3.15). Химический состав структурных составляющих сплава TiNbCrV в сварном шве представлен в таблице 3.6.

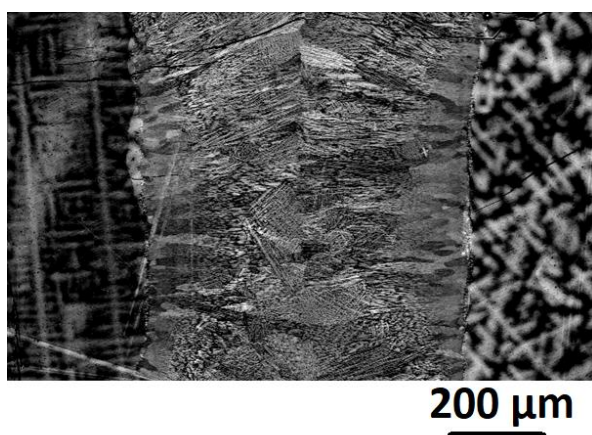


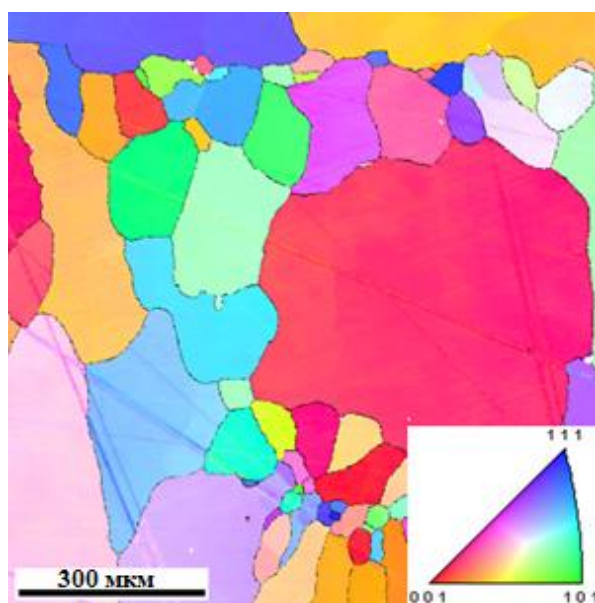
Рис. 3.15 Микроструктура сварного шва сплава TiNbCrV после лазерной сварки

Химический состав структурных составляющих сплава TiNbCrV в сварном шве

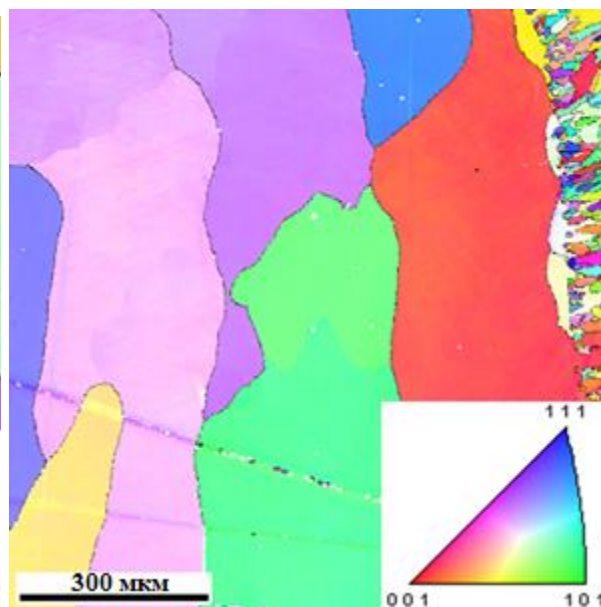
№	Составляющие, At. %	Ti	Nb	Cr	V
1	Дендриты	32,4	39,6	18,1	9,9
2	Междендритная область	36,7	31,2	21,5	10,6
3	Частицы	57,2	22,8	13,7	6,4
Состав сплава		42,4	23,5	22,3	11,9

На рисунке 3.16 представлены ОПФ-карты сплава TiNbCrV после лазерной сварки при комнатной температуре. Основной материал имеет неоднородную крупнозернистую структуру (Рис. 3.16а). Средний размер зерна 278 ± 101 мкм. В зоне термического воздействия, представленного на рисунке 3.16б, заметно вырос средний размер зерна и составил 435 ± 58 . Что почти в два раза больше, чем в основном материале. Можно заметить, что зерна в зоне термического воздействия имеют преимущественно вытянутую форму. В сварном шве после лазерной сварки при комнатной температуре средний размер зерна значительно меньше (Рис. 3.16в). Зерна имеют вытянутую форму от границ сварного шва к центру (125 ± 62 мкм в продольном направлении, 62 ± 31 мкм в поперечном направлении). На границе сварного шва и зоны термического воздействия находятся рекристаллизованные зерна. В центре сварного шва наблюдается четкий фронт затвердевания. С повышением температуры лазерной сварки, можно заметить рост зерен в центре сварного шва. Однако большинство зерен имеют продолговатую форму, средний размер продольного направления 142 мкм, а поперечного – 32 мкм. При температуре сварки 600°C , фронт затвердевания не наблюдается, из-за роста зерен в центре сварного шва. Зерен более округлой формы становится больше. Средний размер зерна в

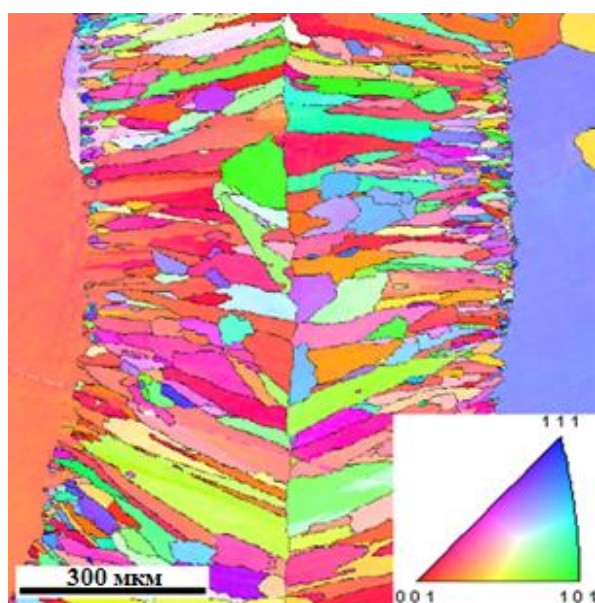
продольном направлении 159 мкм, а в поперечном – 52 мкм. При 800°C продолжается рост зерен. Средний размер зерна в продольном направлении 181 мкм, а в поперечном – 69 мкм.



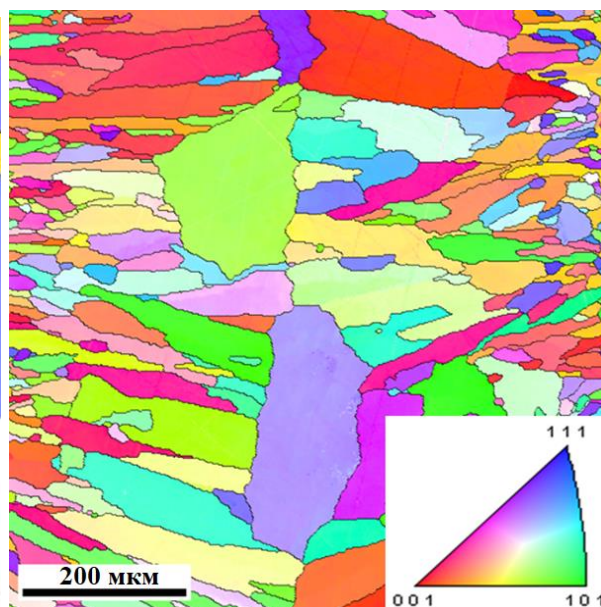
а



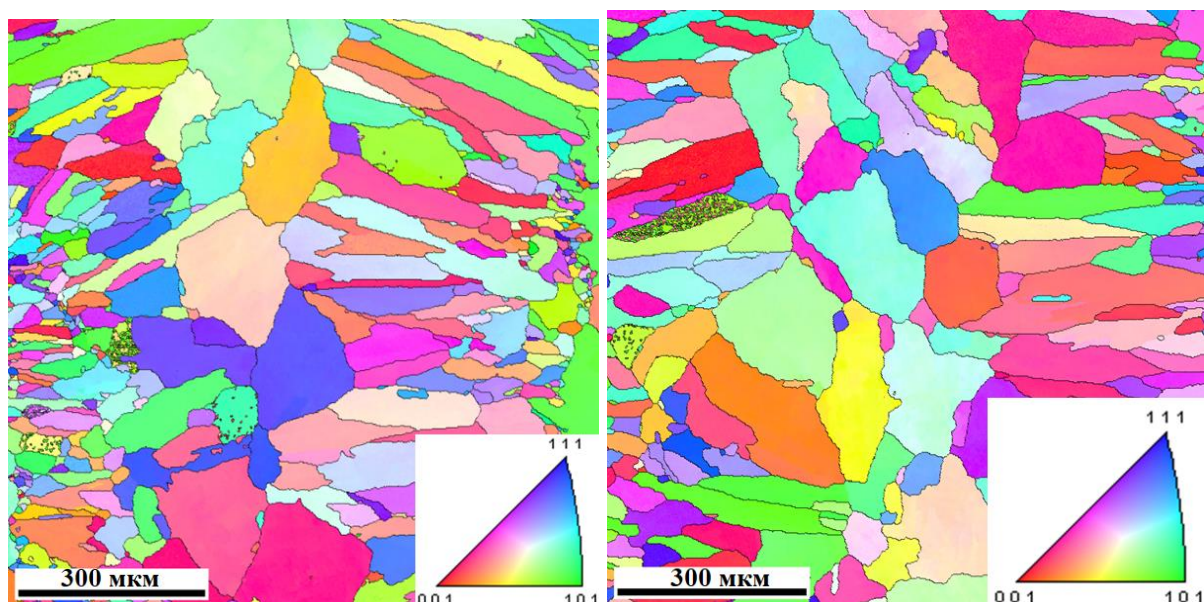
б



в



г



д

е

Рис. 3.16 ОПФ - карты сплава TiNbCrV после лазерной сварки: а) основной материал; б) зона термического воздействия; сварной шов: в) 25°C; г) 400°C; д) 600°C; е) 800°C

На рисунке 3.17 представлена микротвердость сплава TiNbCrV после лазерной сварки. Микротвердость сплава в сварном шве увеличилась с 475 HV для основного материала до 552 HV. Увеличение микротвердости в сварном шве, связано с измельчением зерна (Рис. 3.18). Можно отметить, что микротвердость в середине сварного шва имеет меньшую разницу между основным материалом и зоной перемешивания, чем со стороны радиационного воздействия и вершины сварного шва. С увеличением температуры сварки микротвердость в сварном шве снижается, и составляет 505 HV для 400°C, 468 HV для 600°C и 447 HV для 800°C (Рис. 3.17б). При температуре 800°C разница между зоной перемешивания и основным материалом практически не заметна. Микротвердость сварного шва в разных зонах при $T = 25-800^\circ\text{C}$ представлена в таблице 3.7.

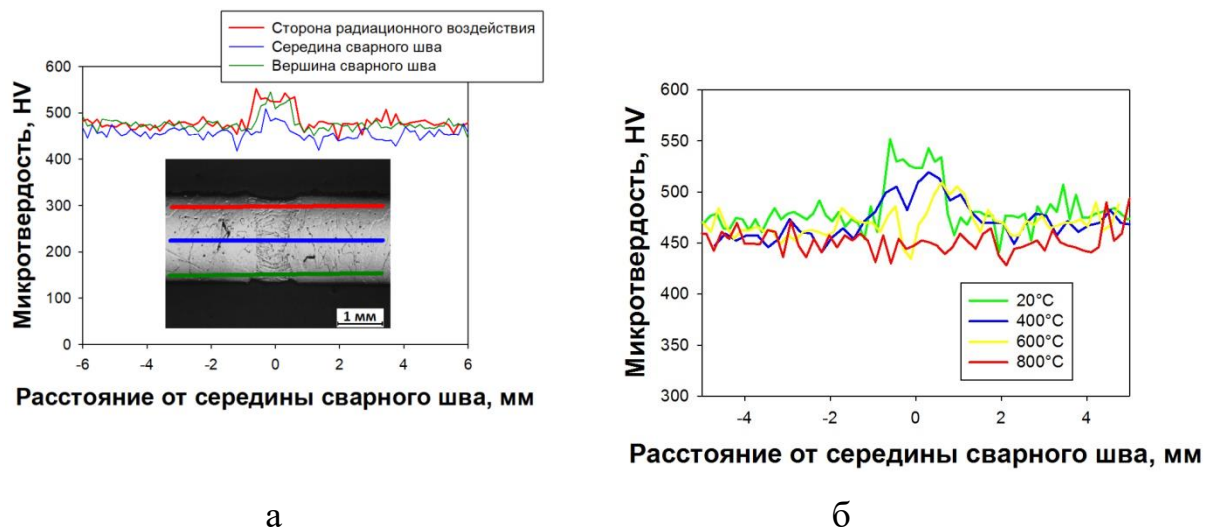


Рис. 3.17 – Микротвердость сплава TiNbCrV после лазерной сварки: а) в трех зонах при комнатной температуре; б) в середине шва при различных температурах

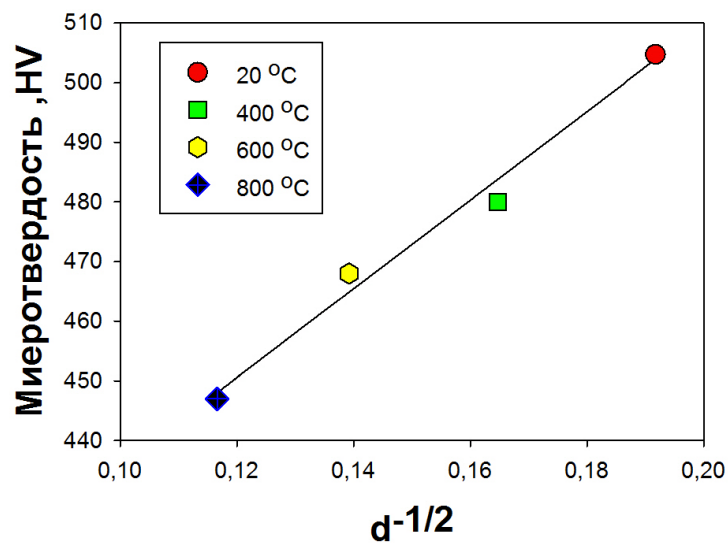


Рис. 3.18 Зависимость Холла-Петча

Таблица 3.7

Микротвердость сварного шва в разных зонах при T=25-800°C

Зона	25°C	400°C	600°C	800°C
Сторона радиационного воздействия	530±6,7	-	-	-
Середина шва	505±17,3	480±19,2	468±14,6	447±12,2
Вершина сварного шва	522±11,7	-	-	-

На рисунке 3.19а представлены кривые напряжение-деформация сплава TiNbCrV в литом состоянии после лазерной сварки при 400, 600 и 800°C, полученные в ходе растяжения при температуре 750°C. Образец TiNbCrV, сваренный при 400°C, показал хрупкое разрушение при 254 МПа, хотя испытание на растяжение проводили при 750°C (Рис. 3.19б). Поверхность разрушения характеризуется микроструктурой скола. При 600°C сплав оказался хрупким и разрушился при 44 МПа. Оба образца разрушились в упругой зоне. Значительное улучшение механических свойств может быть достигнуто при лазерной сварке при температуре 800°C. Предел текучести сплава составил 260 МПа, а деформация при разрушении – 10,4%. Поверхность разрушения имеет ямочную структуру (Рис. 3.19в). Механические свойства сварного шва представлены в таблице 3.8.

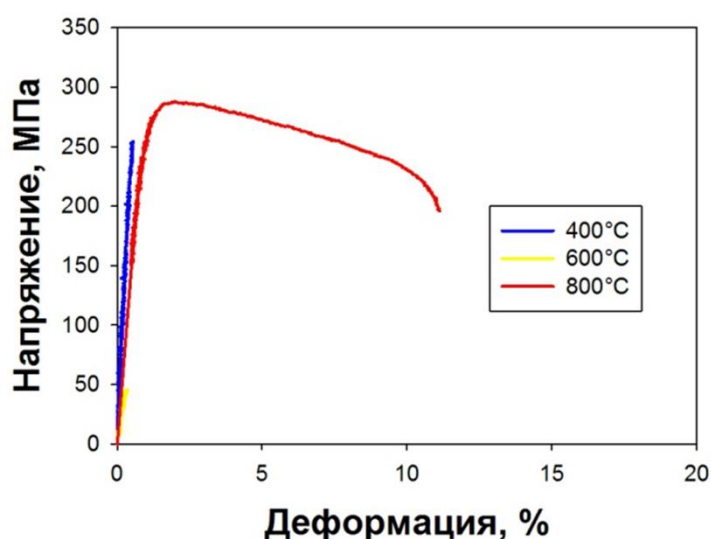


Таблица 3.9

Структура цены работ

№ п/п	Наименование статей затрат	Стоимость (руб.)
1	Материалы и комплектующие	38150
2	Затраты на з/п работникам, занятым при выполнении работ.	175323
3	Затраты на соц. страхование	46 436
4	Прочие расходы	150 000
	Итого:	409909

Таблица 3.10

Материалы, реагенты, комплектующие

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед.	Сумма	Обоснование цены
1	Сплав TiNbCrV	кг	1	7500	7500	Прайс-лист поставщика
2	Абразивная бумага	шт	60	420	25200	Прайс-лист поставщика
3	Суспензия (MasterMet)	шт	3	1500	4500	Прайс-лист поставщика
4	Спирт	литр	2	150	300	Прайс-лист поставщика
5	Ацетон	литр	2	250	500	Прайс-лист поставщика
6	Синтетическое моющее средство	пачка	3	50	150	Прайс-лист поставщика
	Итого:				38150	

Таблица 3.11

Расходы на оплату труда

Должность	Должностной оклад, руб.	Средняя дневная ставка, руб./день	Затраты времени на эксплуатацию, чел. дней	Фонд заработной платы, руб.
Старший научный сотрудник	20000	663	180	119360
Лаборант	1850	92,5	365	55963
Итого				175323

Таблица 3.12

Расходы на соц. страхование

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Страховые взносы от суммы затрат на оплату труда работников	46 436,4	30,2%отΣФОТ
ИТОГО:		46 436,4	

Таблица 3.13

Прочие расходы

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Затраты на командировки	20 000	
2	Затраты на оплату труда административно-управленческого персонала (АУП), включая страховые взносы от суммы заработной платы АУП.	120 000	
3	Оплата услуг связи (включая Интернет) и почты.	–	
4	Расходы на приобретение канцелярских принадлежностей и расходных материалов для оргтехники.	10 000	
5	Арендная плата за помещения.	–	
ИТОГО:		150000	

ВЫВОДЫ

В настоящей работе были исследованы структура и свойства сплава TiNbCrV.

На основе полученных данных могут быть сделаны следующие выводы:

1. Сплав в литом состоянии имеет однофазную дендритную ОЦК структуру. В ходе одноосного сжатия при комнатной температуре сплав показывает предел текучести 1000 МПа и высокую пластичность (>50%).

2. В литом состоянии сплав может быть прокатан. При этом деформация при прокатке проходит неравномерно. До 10% прокатки значительных изменений в микроструктуре сплава не наблюдается. С ростом степени деформации до 40% увеличивается количество зерен, вовлеченных в пластическую деформацию. После прокатки на 60–80% образовалась микроструктура фрагментированная микрополосами сдвига, вытянутая вдоль направления прокатки.

3. При отжиге прокатанного на 80% сплава при температурах 800°C и 1000°C выделяются частицы фазы Лавеса C15 (ГЦК). С увеличением температуры и продолжительности отжига увеличивается объемная доля частиц фазы Лавеса C15. После отжига при 1200°C сплав имеет крупнозернистую однофазную ОЦК структуру.

4. Прокатка приводит к нелинейному изменению микротвердости. До 10% прокатки микротвердость практически не изменяется, тогда как после 20% прокатки наблюдается резкий рост. Дальнейшее увеличение степени деформации слабо влияет на микротвердость. Отжиг после прокатки приводит к уменьшению микротвердости сплава, при этом продолжительность отжига оказывает довольно слабое влияние на микротвердость.

5. По результатам испытаний на растяжение установлено, что сплав в литом состоянии разрушается в упругой области при напряжении 287 МПа.

В прокатанном состоянии предел текучести равен 870 МПа, сплав разрушился при напряжении 1785 МПа. После отжига при $T = 1200^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа прокатанный образец разрушился в упругой области при напряжении 770 МПа.

6. По результатам испытаний на сжатие установлено, что сплав после отжига при $T=1200^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов демонстрирует высокий (свыше 900 МПа) предел текучести при $T \leq 700^{\circ}\text{C}$, однако при 800°C происходит резкое снижение прочности - предел текучести при этой температуре равен 345 МПа

7. Лазерная сварка при комнатной температуре привела к образованию трещин в сварном шве. Предварительный нагрев сплава до 400°C , 600°C и 800°C привел к уменьшению количества трещин. Сварной шов имеет мелкозернистую дендритную микроструктуру. Микротвердость в зоне перемешивания увеличивается из-за измельчения зерна, однако с увеличением температуры предварительного нагрева микротвердость уменьшается в пределах зоны перемешивания из-за огрубления микроструктуры.

8. Испытания на растяжение при $T = 750^{\circ}\text{C}$ сваренных образцов выявили, что образцы, предварительно нагретые до $T = 400$ и 600°C , демонстрируют хрупкое разрушение; поверхность разрушения характеризуется микроструктурой скола. Значительное улучшение пластичности может быть достигнуто при сварке с предварительным нагревом до 800°C ; предел текучести сплава составил 265 МПа, а деформация при разрушении – 10,4%.

Список литературы

- 1 A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility / M.J. Yao, K.G. Pradeep, C.C. Tasan, D. Raabe // *Scr. Mater.* – 2014. – С.72–73.
- 2 Design of non-equiatomic medium-entropy alloys / Y. Zhou, D. Zhou, X. Jin и др. // *Sci. Rep.* – 2018. – № 8. – С.1236.
- 3 Tensile properties of the Cr-Fe-Ni-Mn non-equiatomic multicomponent alloys with different Cr contents / N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev // *Mater. Des.* – 2015. – № 87. – С.60–65.
- 4 Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design / K.G. Pradeep, C.C. Tasan, M.J. Yao и др. // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2015. – № 648.
- 5 Jeong, H.T. Microstructures and mechanical properties of the non-equiatomic FeMnNiCoCr high entropy alloy processed by differential speed rolling / H.T. Jeong, W.J. Kim // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. – № 727. – С.38–42.
- 6 Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off / Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng и др. // *Nature.* – 2016. – № 534.
- 7 Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys / Z. Li, C.C. Tasan, H. Springer и др. // *Sci. Rep.* – 2017. – № 7. – С.40704.
- 8 Novel Fe₃₆Mn₂₁Cr₁₈Ni₁₅Al₁₀ high entropy alloy with bcc/B2 dual-phase structure / D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, Y. V. Ivanisenko и др. // *J. Alloys Compd.* – 2017. – № 705. – С.756–763.
- 9 Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity/ L. Liliensten, J.-P. Couzinié, J. Bourgon и др. // *Mater. Res. Lett.* – 2017. – № 5. – С.110–116.
- 10 Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, D. B. Miracle // *Intermetallics.* – 2011. – № 19. – С. 698–706.

- 11 Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis / O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward, D.B. Miracle // *Acta Materialia*. – 2013. – № 61. – С. 1545–1557.
- 12 Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system / O. N. Senkov, S. V. Senkova, D. B. Miracle и др. // *Materials Science and Engineering: A*. –2013. – № 565. – С. 51–62.
- 13 Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x= 0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys / N. D. Stepanov, N. Y. Yurchenko, D. V. Skibin и др. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – № 652. – С. 266–280.
- 14 Senkov, O.N. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, S.V. Senkova, C. Woodward // *Acta Materialia*. – 2014. – № 68. – С. 214–228.
- 15 Senkov, O.N. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy / O.N. Senkov, C.F. Woodward. // *Materials Science and Engineering*. – 2011. – № A 529. – С. 311–320.
- 16 Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy /O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova и др. // *Journal of Alloys and Compounds*. –2011. – № 509. – С. 6043–6048.
- 17 Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova и др. // *Journal of Materials Science*. – 2012. – № 47. – С. 4062–4074.
- 18 An AlNbTiVZr_{0.5} high-entropy alloy combining high specific strength and good ductility / N. D. Stepanov, N. Y. Yurchenko, V. S. Sokolovsky и др. // *Materials Letters*. – 2015. – № 161. – С. 136–139.
- 19 Precipitation-strengthened refractory Al_{0.5}CrNbTi₂V_{0.5} high entropy alloy / N.D. Stepanov, N.Yu. Yurchenko, E.S. Panina и др. // *Materials Letters*. – 2017. – № 188. – С. 162–164.

20 Senkov, O.N. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys / O.N. Senkov, C. Woodward, D.B. Miracle // JOM. – 2014. – № 66. – С. 2030–2042.

21 Development of a refractory high entropy superalloy / O.N. Senkov, D. Isheim, D.N. Seidman, A.L. Pilchak // Entropy. – 2016. – № 18. – С. 102–114.

22 Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ / O.N. Senkov, J.K. Jensen, A.L. Pilchak и др. // Mater. Des. – 2018. – № 139. – С. 498–511.

23 Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb–Mo–Cr–Ti–Al / H. Chen, A. Kauffmann, B. Gorr и др. // J. Alloys Compd. – 2016. – № 661. – С. 206–215.

24 Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys / H. Chen, A. Kauffmann, S. Laube и др. // Metall. Mater. Trans. A. – 2018. – № 49. – С. 772–781.

25 Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0, 0.5, 1, 1.5$) high-entropy alloys / N.Y. Yurchenko, N.D. Stepanov, S.V. Zhrebtsov и др. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – № 652. – С. 266–280.

26 Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy / N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky. // Mater. Lett. – 2015. – № 142. – С. 153–155.

27 Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys / C-C. Juan, M-H. Tsai, C-W. Tsai и др. // Intermetallics. – 2015. – № 62. – С. 76–83.

28 Senkov, O. N. Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review / O. N. Senkov, D. B. Miracle, J. Kevin // Journal of Materials Research. – 2018.

29 Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy / N. Stepanov, M. Tikhonovsky, N. Yurchenko и др. // Intermetallics. – 2015. – № 59. – С. 8–17.

- 30 Annealing twin development during recrystallization and grain growth in pure nickel / Jin Y, Lin B, Bernacki M и др. // Mater Sci Eng A Intermetallics. – 2014. – № 597. – С. 295–303.
- 31 Kalidindi, S.R. Role of deformation twinning on strain hardening in cubic and hexagonal polycrystalline metals / S.R. Kalidindi, A.A. Salem, R.D. Doherty // Adv Eng Mater. – 2003. – № 5. – С. 229–32.
- 32 Senkov, O. N. Microstructure and Properties of a Refractory High-Entropy Alloy after Cold Working / O. N. Senkov, S. L. Semiatin // Journal of Alloys and Compounds. – 2015.
- 33 Phase Decomposition of a Single-Phase AlTiVNb High-Entropy Alloy after Severe Plastic Deformation and Annealing / Bernhard Volker, Verena Maier-Kiener, Juraj Tod и др. // Advanced engineering materials. – 2016. – С. 1600674.
- 34 Laser beam welding of a CoCrFeNiMn-type high entropy alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis / Nikolai Kashaev, Volker Ventzke, Nikita Stepanov и др. // Intermetallics. – 2018. – № 96. – С. 63–71.
- 35 Experimental and theoretical study of $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$ ($X = V$ or Cr) refractory high-entropy alloys / E. Fazakas, V. Zadorozhnyy, L.K. Varga и др. // Int. J. Refract Met. Hard Mater. – 2014. – № 47. – С. 131–138.
- 36 Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys / C.M. Liu, H.M. Wang, S.Q. Zhang // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – № 583. – С.162–169.
- 37 Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys / B. Gorr, M. Azim, H.J. Christ // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – № 624. – С.270–278.
- 38 Oxidation behavior of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy / O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.M. Dimiduk и др. // J. Mater. Sci. – 2012. – № 47. – С.6522–6534.

- 39 Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys / N.Yu.Yurchenko, N.D.Stepanov, A.O.Gridneva и др. // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – № 757. – С.403–414.
- 40 Design of refractory high-entropy alloys / M.C. Gao, C.S. Carney, N. Doan и др. // JOM. – 2015. – № 67. – С.2653 –2669.
- 41 Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams / O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward // Thermochem. – 2015. – № 50. – С.32.
- 42 Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases / O.N. Senkov, J.W. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward // Nat. Commun. – 2015. – № 6. – С.6529.
- 43 An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams / F. Zhang, C. Zhang, S.L. Chen // Thermochem. – 2014. – № 45. – С.1–10.
- 44 Gao, M.C. Computational thermodynamic and kinetic modeling of high-entropy alloys and amorphous alloys / M.C. Gao // JOM. – 2012. – № 64. – С.828–829.
- 45 Thermo-Calc Software, Databases: Available at: <http://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic/>.
- 46 CompuTherm Software, Databases: Available at: http://www.compuTherm.com/index.php?route5product/category&path559_83.
- 47 Senkov, O.N. Phase composition of a CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high entropy alloy: Comparison of experimental and simulated data / O.N. Senkov, F. Zhang, J.D. Miller // Entropy. – 2013. – № 15. – С.3796 –3809.
- 48 Characterization of the microstructure of the compositionally complex alloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr / J.K. Jensen, B.A. Welk, R.E.A. Williams и др. // Mater. – 2016. – № 121. – С.1–4.

- 49 Senary refractory high-entropy alloy CrxMoNbTaVW. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams / B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, S.M. Guo // Thermochem. – 2015. – № 51. – C.193–201.
- 50 Senary refractory high entropy alloy MoNbTaTiVW / B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang и др. // Mater. Sci. Technol. – 2015. – № 31. – C.1207–1213.
- 51 NbTaV–(Ti,W) refractory highentropy alloys: Experiments and modeling / H.W. Yao, J.W. Qiao, M.C. Gao и др. // Mater. Sci. Eng. – 2016. – № A 674. – C.203–211.
- 52 Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling / H.W. Yao, J.W. Qiao, J.A. Hawk и др. // J. Alloy. Comp. – 2017. – № 696. – C.1139–1150.
- 53 MoNbTaV medium-entropy alloy / H.W. Yao, J.W. Qiao, M.C. Gao и др. // Entropy. – 2016. – № 18. – C.189– 203.
- 54 Senary refractory high-entropy alloy HfNbTaTiVZr / M.C. Gao, B. Zhang, S. Yang, S.M. Guo // Metall. Mater. Trans. – 2016. – № A 47. – C.3333–3345.
- 55 Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties / B. Schuh, B. Volker, J. Todt и др. // Acta Mater. – 2018. – № 142. – C.201–212.